Vinícius Kalil Tomazett

Síntese de monômeros luminescentes com norborneno e suas polimerizações via metátese.

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

Área de concentração: Química Inorgânica e Analítica.

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

Colaboração: Prof. Dr. Kleber T. de Oliveira (LQBO-DQ-UFSCar)

São Carlos

2016

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Marcos Tomazett, Leila Kalil e Luc Beukelaers por tudo que fizeram por mim nunca medindo esforços para me ajudar a alcançar meus objetivos e sem os quais nada disso seria possível.

Agradecer ao Professor Benedito S. Lima-Neto pela oportunidade concedida em fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela paciência, pelo apoio e pelo aprendizado durante os quatro anos de IQSC sem o qual nada disso também seria possível.

Agradecer ao Professor Kléber T. De Oliveira (LQBO – DQ – UFSCar) que me deu todo suporte para realizar e discutir as sínteses em seu laboratório e a Dra. Maria Carolina Donatoni que me acompanhou durante todas as etapas de síntese deste trabalho. Aos amigos Leandro, Nicholas, Chico, André, Juan, Cristian, Aloísio, Juliana que conheci no laboratório pelos bons momentos tanto no lab quanto na destilada, churras e etc.

Agradecer a Professora Rose Maria Carlos (LaFIB-DQ-UFSCar) que sempre abriu as portas de seu laboratório para realizar experimentos e sempre esteve disposta e discutir os resultados.

Agradecer ao Professor Éder T. G. Cavalheiro e Ana Paula Garcia (LATEQS – IQSC) que se dispuseram a ajudar na realização dos experimentos de TG-FTIR assim como na interpretação dos resultados.

Agradecer a família da Valdolândia: Ricardo Alexandrino, moramos juntos 3 anos e com o qual aprendi muito e também teve muita paciência com meus ataques de nervo. E aos amigos da cachaça Felipão, Thiago Ohe (Japa), Alexandre Ataíde (Itapira), Eduardo Nascimento (Duzão). Ao pessoal da inorgânica Antônio (Nana), Augusto, Inara, Willy, Thiago Papa e aqueles que chegaram Henrique (Champs) Carlão, (Aooo !!! ROSETA), Pedrão, João Clécio, Dani Martins e Patrícia.

Agradecer a minha namorada Beatriz Cruz Gonzalez que sempre esteve ao meu lado, colada como um carrapato, e também teve muita paciência.

Agradecer aos técnicos do IQSC, André, Silvana, Tiagão, Aldimar, Silmara que sempre ajudaram na realização e discussão dos experimentos.

Agradecer aos membros da banca que se disponibilizaram em ler, avaliar e corrigir este trabalho.

Agradecer à FAPESP (2012/24917-4) pela bolsa concedida e aos demais órgãos que financiam o programa de pós-graduação CAPES e CNPQ.

RESUMO

As reações de metatase assim como o desenvolvimento de complexos metal-carbeno (W, Mo, Ru) se tornaram amplamente conhecidos na química graças aos avanços que trouxeram. Na química orgânica, possibilitou a síntese de macrocíclos por meio da RCM e na química de polímeros a ROMP permitiu um alto grau de controle da polimerização além da alta reatividade dos catalisadores. Isso fez desta reação uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de novos materiais. A tentativa de combinar a processabilidade dos polímeros com as propriedades luminescentes de determinados compostos tem sido tema de muitas pesquisas. O objetivo deste trabalho é derivatizar compostos luminescentes, como o complexo metálico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e a porfirina tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina (TPPF_{20}), com o monômero norborneno (NBE) para obtenção de monômeros luminescentes passíveis de serem polimerizados *via* ROMP. Aqui será apresentado e discutido a síntese e a caracterização desses compostos partindo-se dos reagentes: ácido-5-norborneno-2-carboxílico; etilenodiamina e o ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ e a porfirina TPPF_{20} . Os compostos foram sintetizados com rendimentos superiores a 60%, com exceção da obtenção da porfirina, e caracterizados por RMN – ^1H e ^{13}C ; FTIR; UV-vis. Os estudos de copolimerização entre NEN (norborneno-etilenodiamina-norborneno), NBE- TPPF e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ foram feitos usando o catalisador de Grubbs segunda geração. Os polímeros gerados foram caracterizados usando TG-FTIR e RMN- ^1H , as massas moleculares não puderam ser calculadas por GPC porém os estudos indicam obtenção de baixo peso molecular. O material obtido foi testado como sensibilizador em vidro condutor ITO, porém não houve adsorção do composto necessitam algumas modificações no metalomonômero.

ABSTRACT

The metathesis reactions as well as the development of metal-carbene complexes (W, Mo, Ru) became widely known in chemistry thanks to advancements brought. In organic chemistry, it enabled the synthesis of macrocycle by RCM. Useful for the synthesis of natural products. In polymer chemistry, ROMP, allow a high degree of polymerization control. This made the ROMP reaction a powerful tool in the development of new materials. In attempt to combine the processability of polymers with luminescent properties of such compounds has been the subject of several researchs. The aim of this work is to synthesize luminescent compounds based on $[\text{Ru}(\text{bpy})_3] (\text{PF}_6)_2$ metal complex and on the porphyrin *tetrakis*-(pentafluorophenyl)-porphyrin (TPPF_{20}), functionalized with pendant norbornene monomer (NBE) to obtain lumiscentes monomers which can undergo ROMP polymerization. Here will be discussed the synthesis and characterization of these compounds using as starting materials: 5-norbornene-2-carboxylic acid; ethylenediamine; 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ and the porphyrin TPPF_{20} . The compounds were synthesized with yields higher than 60%, with the exception of the porphyrin, and characterized by ^1H and ^{13}C -NMR; FTIR; UV-vis. Copolymerization reaction between NEN (Norbornene-Ethylenediamine-Norbornene), NBE- $\text{TPPFe} [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})] (\text{PF}_6)_2$ were performed using Grubbs second generation catalyst. Resultinf polymers were characterized by TG-FTIR and ^1H -NMR, molecular weight could not be measured by GPC, since polymers were insoluble, but studies indicate low molelcular weight. The material obtained was tested as sensitizer in conductive glass ITO. The polymer didn't adsorb in to the ITO surface. Some changes in the compound molecular structure are required to improve adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Exemplo de catalisadores que possuem a ligação metal-carbeno desenvolvidos por Grubbs e Schorrock. Fonte: Autoria própria.	14
Figura 1. 2: Complexos de rutênio usados como sensibilizadores em célula fotovoltaica. Fonte: Autoria própria.	16
Figura 1. 3 Estrutura geral de uma porfirina. Fonte: Adaptada da literatura ¹²	16
Figura 1. 4 Estrutura geral de uma porfirina. Fonte: Adaptada da literatura ¹⁸	17
Figura 1. 5:Espectro de U.V-visível típico de uma porfirina. Fonte: Autoria própria.	18
Figura 1. 6: Representação dos diferentes tipos obtenção de metalopolímeros. Figura adaptada da literatura ²⁶	19
Figura 1. 7:Copolimerização de derivatizados com antígeno e complexo luminescente para obtenção de micelas marcadas para biodeteção. Fonte: Sleiman et al ¹⁰	20
Figura 1. 8: Composto terpiridina com espaçador. Fonte: Adaptada da literatura ²⁹	21
Figura 1. 9: Metalomonômeros sintetizados por Inglez e Santos. Fonte: Autoria própria.	21
Figura 5. 1: Espectro de COSY do composto 13. A: Expansão da região em 6,0 ppm onde é possível ver o acoplamento entre os hidrogênios H-5 e H-6 B: Expansão do espectro em 3,3 ppm, não apresenta os sinais de acoplamento dos hidrogênios H-10.	38
Figura 5. 2: Espectro de RMN 1H-HOMODEC para composto 13: os sinais saturados são: A. H-5 em 5,95 ppm. B. H-10 em 3,37 ppm e C. H-10 em 3,31 ppm.	40
Figura 5. 3 Espectro de infravermelho do norborneno etileno diamina protegida 5 em pastilha de KBr.	45
Figura 5. 4: Produto menos polar obtido na reação da TPPF ₂₀ com amina 6, utilizando DMF como solvente a 110°C. Fonte: Autoria própria.	52
Figura5. 5: Espectro de RMN ¹ H da primeira fração em CDCl ₃ , eluente usando DCM :Hexano (9:1). Fonte: Autoria própria.	53
Figura 5. 6: : Espectro de RMN - ¹ H da segunda fração em CDCl ₃ . Eluente acetato de etila. Fonte: Autoria própria.	54
Figura 5. 7: Espectro eletrônico da TPPF ₂₀ (●) 411; 506; 536; 583; 637 nm e NBE-TPPF ₂₀ (●) 422; 512; 546; 587; 642 em solução de DCM.....	58
Figura5. 8: Comparativo dos espectros de infravermelho do precursor 8 (●) e do composto 9. (●) ambos em pastilha de KBr.	61
Figura5. 9: Espectro de infravermelho dos composto 9(●) e 10 (●) em pastilha de KBr.	64
Figura5. 10: Espectro de HMBC do composto 11. Região que mostra os acoplamentos das carbonílas com os hidrogênios de 1,4 a 6,2 ppm. Fonte: Autoria própria.	68

Figura5. 11: Espectro de HSQC que mostra a correlação entre C3; H3 e C7; H7 do composto 10.	69
Figura5. 12: Espectro vibracional dos composto 6(●); 10(●) e 11 (●)em pastilha de KBr. Fonte: Autoria própria.	71
Figura5. 13: Diagrama de orbitais moleculares simplificado para sistema Ru(LL)3 com simetria octaédrica mostrando as transições do tipo LC, MLCT e MC. Fonte: Autoria própria.	74
Figura5. 14: Espectro eletrônico em ACN dos compostos: [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (●); <i>cis</i> -RuCl ₂ (bpy) ₂ .2H ₂ O (●); [Ru(bpy) ₂ (NBbpy)] ²⁺ composto 12 (●).	75
Figura5. 15: Espectro de emissão de: (●) íon [Ru(bpy) ₃] ²⁺ com excitação em 450nm; (●) Composto 12 excitação em 435 nm em acetonitrila. Fonte: Autoria própria.	76
Figura5. 16: Voltametria cíclica do composto 11 vs Ag/AgCl em CH ₃ CN. Fonte: Autoria própria. ...	77
Figura 6. 1 Espectro de RMN - ¹ H do polímero (NBE-TPPF- <i>co</i> -NBE) em CDCl ₃	78
Figura 6. 2: Representação dos isômeros <i>endo</i> e <i>exo</i> e como sua geometria influência no efeito estereo dificultando a coordenação do metal. Fonte: Autoria própria.	79
Figura 6. 3: Fotografia tirada A: Polímero obtido após evaporação do solvente. B: Polímero insolúvel em DCM, CHCl ₃ , Tolueno, Acetonitrila. Fonte: Autoria própria.	80
Figura 6. 4: Copolímero obtido a partir do NEN, metalomonômero 13 e norborneno.	81
Figura 7. 1: Curva de TG (●) e DTG (●) para o monômero NEN. com fluxo de N ₂ (100 mL/min) em cadinho de alumínio	82
Figura 7. 2: Gráfico de Grand-Schmidt obtido a partir da decomposição do NEN.	84
Figura 7. 3: Espectro vibracional nos tempos (●) 17,0 min, (●) 28,0 min, (●) 39,0 min e (●) 43,0 min. Obtido dos gases da análise de TG do NEN, com fluxo de N ₂ (100 mL/min) em cadinho de alumínio.	84
Figura 7. 4: Curvas TG (●) e DTG (●) das amostras: NEN (A); poli(NEN) (B) com fluxo de N ₂ (100 mL/min) em dacinho de alumínio.	86
Figura 7. 5: Gráfico de Grand-Schmidt obtido a partir da decomposição do poli(NEN).	87
Figura 7. 6: Espectro vibracional (●) 10,0 min (176 °C) , (●) 17,4 min (190 °C), (●) 26,0 min (276 °C)e (●) 43,4 min (450 °C).	87
Figura 7. 7: Curvas TG e DTG para o poli(NEN- <i>co</i> -[Ru(bpy) ₂ (NBbpy)(PF ₆) ₂] com adição de norborneno livre com fluxo de N ₂ (100 mL/min) em dacinho de alumínio.	88
Figura 7. 8: Espectro de RMN- ¹ H do poli(NEN- <i>co</i> -Ru(bpy) ₂ (NBbpy)(PF ₆) ₂) em CD ₃ CN onde é possível ver o sinal do poli(NEN) em 5,47 ppm e os sinais do norborneno 5,95 e 6,15 ppm.	89
Figura 7. 9: Curvas TG (A) e DTG (B) para NEN poli(NEN) e poli(NEN- <i>co</i> - Ru(bpy) ₂ (NBbpy)(PF ₆) ₂) em fluxo de N ₂ (100 mL/min).	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 5. 1: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 13	38
Tabela 5. 2: Dados espectroscópicos de RMN - ^1H do composto 4.....	42
Tabela 5. 3: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 5.	44
Tabela 5. 4 Dados de espectroscopia vibracional para o composto (5).....	46
Tabela 5. 5: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 6.	49
Tabela 5. 6: Diferentes condições reacionais usadas na substituição nucleofílica aromática da TPPF ₂₀ com a amina 6.	55
Tabela 5. 7: Dados espectroscópicos de RMN ^1H do composto 11.	56
Tabela 5. 8: Dados espectroscópicos de RMN ^1H do composto 9.	60
Tabela 5. 9: Dados de espectroscopia vibracional para os compostos 7 e 8 em pastilha de KBr.	62
Tabela 5. 10: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 10.	63
Tabela 5. 11: Dados de espectroscopia vibracional dos compostos 9 e 10.	65
Tabela 5. 12: Dados espectroscópicos de RMN 1D e 2D do composto 10.....	67
Tabela 5. 13: Dados de espectroscopia vibracional dos composto 5, 9 e 10 em pastilha de KBr.	70
Tabela 5. 14: Dados espectrocópicos de RMN 1D e 2D do composto 12 em CD ₃ CN.	73
 Tabela 7. 1: Estiramentos de infra-vermelho observados para Ciclopentadieno, amônia e Amostra com 28 minutos (287 °C) de análise. ⁵⁷	 85

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ACN – Acetonitrila.

AcOEt – Acetato de etila.

(Boc)₂O – Di- *tert* – butil-di-carbonato.

Boc – grupo protetor [*tert*-butil carbonato].

Bpy – 2,2'-bipiridina.

DCM – Diclorometano.

DMAP – Dimetilaminopiridina.

DSC – Calorimetria Diferencial por Varredura (Differential Scanning Calorimetry).

DTG – Derivada da análise termogravimétrica.

COSY – Correlation spectroscopy.

Cy – Ciclohexil.

DMF- *N,N*-dimetil formamida.

FTIR- Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho.

GPC – Cromatografia de permeação em gel.

HMBC – Heteronuclear Multiple-bond Correlation Spectroscopy.

HOMODEC – Homonuclear decoupling.

HSQC – Heteronuclear Single-bond Correlation Spectroscopy.

ITO – óxido de índio dopado com estanho (Indium tin oxide).

MeOH- Metanol.

MEV – Microscopia de varredura eletrônica.

NBE- Norborneno.

NEN – composto **13**.

NEt₃ - Trietilamina.

NMP – *N*-metilpirrolidina

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

[Ru(bpy)₂(NBBpy)] (PF₆)₂ – composto **12**.

TFA – Ácido trifluor acético.

TG – Análise termogravimétrica.

TG-FTIR Análise termogravimétrica acoplado a espectrofotômetro na região de infravermelho.

THF – Tetrahidrofurano.

TPPF₂₀ – *meso*-tetra(pentafluorfenil)porfirina.

SUMÁRIO

1. Introdução	11
1.1 Ring-opening metathesis polymerization (ROMP).....	11
1.2 Polipiridínas de rutênio (II)	15
1.3 Porfirinas	17
1.4 Metalopolímeros.....	19
2. Objetivo.....	23
3. Materiais e Métodos	24
4. Parte Experimental	26
4.1 Síntese do composto 4.....	26
4.2 Síntese dos composto 2 e 5.	26
4.3 Síntese do composto 6.....	27
4.4 Síntese do composto 7.....	28
4.5 Síntese do composto 9.....	29
4.6 Síntese do composto 10.....	29
4.7 Síntese do composto 11.....	30
4.8 Síntese do composto 12.....	31
5. Resultado e Discussão.....	33
5.1 Síntese do cloreto de ácido (2).	35
5.2 Síntese da etilenodiamina monoprotetida 4.....	41
5.3 Reação entre cloreto de ácido 2 com amina protegida 4 para obtenção da amina NBEBoc (5).	43
5.4 Reação de deproteção do grupo Boc para obtenção da amina 6	47
5.5 Reação entre amina 6 e a porfirimina TPPF ₂₀	50
5.6 Síntese e caracterização do composto 9.	58
5.7 Síntese e caracterização do composto 10	62
5.8 Síntese do composto 11.....	65
5.9 Síntese e caracterização do composto 12.	72
6. Reações de polimerização.	77

6.1	Reação de polimerização da NBE-TPPF.....	77
6.2	Reação de polimerização do NEN.....	78
6.3	Copolimerização metalomonômero 12 e NEN.	80
7.	Termogravimetria acoplada à espectroscopia na região do infravermelho.	82
8.	Conclusão.....	92
9.	Referência Bibliográfica	95

1. Introdução

1.1 Ring-opening metathesis polymerization (ROMP)

Polimerização por abertura de anel *via* metátese é uma reação de polimerização iniciada por um complexo de metal de transição (Ru, W, Mo) que possui em sua esfera de coordenação um ligante do tipo carbeno que mimetize uma olefina. Antes de falarmos das reações de polimerização primeiro precisamos entender sobre a reação de *metathesis*.

O que tornou a reação de metátese na importante reação que conhecemos atualmente na síntese orgânica e na síntese de polímeros foi a desenvolvimento dos seus catalisadores. Esse desenvolvimento se deu em diferentes etapas.

O início das pesquisas que levaram ao que hoje se conhece como metátese de olefinas se deu no ano de 1960 com Ziegler e Natta em suas pesquisa sobre sistemas catalíticos para polimerização do olefinas usando uma mistura de cloreto de metais de transição MoCl_5 , WCl_6 , TiCl_4 junto com um cocatalisador que eram a base de alquil alumínio. AlR_3 .

Ziegler ao testar seu sistema catalítico, $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$, em uma olefina cíclica, norborneno (biciclo[2.2.1]hepteno), obteve um polímero contendo insaturações, o que era inesperado para uma polimerização por adição. (Esquema 1.1) ^{1,2,3,4}

Esquema 1. 1: Estudos de polimerização feito por K. Ziegler. Fonte: Autoria própria.

Natta e Calderon juntamente com seus colaboradores no ano de 1964 também obtiveram o mesmo resultado inesperado usando sistemas similares ao de Ziegler, WCl_6 ou MoCl_5 com AlR_3 para a polimerização do ciclo penteno; o polímero obtido também continha insaturações. (Esquema 1.2)^{5,6}

Esquema 1. 2: Estudos de polimerização realizados por Natta e Calderon. Fonte: Autoria própria.

Muito foi discutido a respeito do mecanismo reacional e atualmente o mecanismo aceito foi proposto por Y. Chauvin em 1971 e consiste em uma sequência de cicloadição [2+2] para formação do intermediário metalaciclobutano e quebra do ciclo para formação de uma nova olefina. Uma característica marcante a manutenção da insaturação entre as novas olefinas formadas (Esquema 1.3).⁷

Esquema 1. 3: Mecanismo para reação de metátese proposto por Y. Chauvin. Fonte: Autoria própria.

Uma vez conhecido o mecanismo reacional ficou claro a necessidade de se desenvolver sistemas catalíticos que mimetizassem olefinas, um complexo onde houvesse uma ligação dupla entre o metal e o ligante, de maneira a reagir *via* uma ciclo adição [2+2].

Como fora dito por Y. Chauvin em sua palestra de 2005 no recebimento do prêmio nobel “... o ano de 1964 foi um ano mágico.” Foi neste mesmo ano que E.O. Fischer publicou seus resultados a respeito da síntese do complexo metal-carbeno pentacarbonyl(metoxi-fenil-carbeno)] tungstênio (0) $[(CO)_5W=C(OCH_3)(Ph)]$, o qual dividiu o prêmio nobel em 1973 com G. Wilkinson pela descoberta da ligação metal-carbeno. (Esquema 1.4)

Foi a partir de então que estes catalisadores começaram a ser testados para a reação de metatase e observou-se que não era preciso a adição de cocatalisadores do tipo AlR_3 , obtiveram maiores rendimentos de reação e foi usando esses novos catalisadores metal-carbeno que Y. Chauvin conseguiu propor o mecanismo mencionado acima.

Esquema 1. 4: Síntese de dois complexos metal-carbeno $[(CO)_5W=C(OCH_3)(Ph)]$ e $(CO)_5W=C(Ph)(Ph)$ proposto por Fischer. Fonte: Autoria própria.

A partir de então grandes avanços foram feitos na síntese de complexos alquilidenos, assim como na suas aplicações em metatase de olefinas. Isso levou à substituição dos sistemas análogos ao de Ziegler-Natta, catalisador/co-catalisador, para o uso de complexos de metal de transição bem definidos, mais tolerantes a grupos funcionais, mais ativos para metatase de olefina. Dentre eles se destacam os catalisadores de Grubbs e Schrock (Figura 1.1). Atualmente existem vários derivados dessa classe de compostos e que são comercializados.

Figura 1. 1: Exemplo de catalisadores que possuem a ligação metal-carbeno desenvolvidos por Grubbs e Schorrock. Fonte: Autoria própria.

Esta descobertade teve grande importância e aplicação na área síntese orgânica como na síntese de polímeros. Aqui será dado um enfoque na sua aplicação na aréa de polímeros.⁸

A reação de ROMP propriamente dita ocorre da seguinte maneira (Esquema 1.5): O catalisador em solução perde um ligante, e nessa vagância se coordena uma olefina passando pelo primeiro ciclo e formando a espécie ativa. Essa etapa é conhecida por iniciação ou indução.

A próxima etapa, etapa de propagação, acontece o crescimento do polímero onde novas olefinas vão se coordenado ao metal e sendo adicionados a cadeia

Uma vez consumido todo monômero do meio reacional, na extremidade da cadeia o catalisador continua ativo. Necessita a adição de um agente de terminação para separar o catalisador da extremidade da cadeia; esta etapa é conhecida como terminação.

Essa característica da polimerização em manter o catalisador ativo na extremidade da cadeia, por isso chamada polimerização viva, mostra o controle que se tem na obtenção do produto final e essa característica tem sido bastante explorada para preparação de copolimerização.

Esquema 1. 5: Mecanismo de polimerização via ROMP. Fonte: Autoria própria.

1.2 Polipiridinas de rutênio (II)

Os complexos de rutênio, em especial as polipiridinas de rutênio (II), estão entre os compostos de coordenação que tem atraído grande atenção entre os pesquisadores, devido às suas propriedades luminescente e moderado tempo de vida no estado excitado; características que propiciam processos de transferência de elétrons e energia.

Os compostos de Ru(II) coordenados a polipiridina formam complexos d^6 de baixo spin uma vez que a piridina é um ligante de campo moderado / forte o que resulta em um alto desdobramento do campo ligante. Isso confere uma alta estabilidade aos compostos e explica o alto potencial de oxidação observado.⁹

Essas características permitiram que se desenvolvessem uma variedade de complexos alterando sua esfera de coordenação de maneira a modular suas propriedades eletroquímica e óptica, levando a aplicações como fotosensibilizador para conversão de energia solar, sondas biológicas, fotocatalise e etc.^{10,11}

Graztel e colaboradores na década de 90 desenvolveram células solares, usando complexos de rutênio (N3; Black dye) como fotosensibilizadores (Figura 1.2), incorporados na superfície do óxido de titânio (TiO_2).¹²⁻¹⁴

Figura 1. 2: Complexos de rutênio usados como sensibilizadores em célula fotovoltaica. Fonte: Autoria própria.

Uma vez irradiado o complexo absorve o fóton passando para um estado excitado, de maior energia, ao retornar para seu estado fundamental, estado de menor energia, o elétron é transferido para a banda de condução do TiO_2 ao qual ele está aderido e o complexo é então oxidado. O complexo por estar imerso em uma solução redutora de $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ é reduzido fechando então o circuito. (Figura 1.3).

Figura 1. 3 Estrutura geral de uma porfirina. Fonte: Adaptada da literatura¹²

1.3 Porfirinas

As porfirinas são substâncias cujas moléculas possuem geometria planar e são constituídas por quatro anéis pirrólicos ligados por pontes *meso*-metino (Figura 1.4 A). Estas macromoléculas possuem onze duplas ligações alternadas, formando assim um sistema altamente conjugado. Apesar de possuírem um total de vinte e dois elétrons π , apenas dezoito deles são responsáveis por conferirem aromaticidade a estes compostos.¹⁵ As porfirinas se diferem pelo tipo e arranjo das cadeias ligadas aos anéis nas posições α , β e *meso*¹⁶ e possuem a capacidade de absorver fótons na região do visível do espectro eletromagnético e de coordenar-se a íons metálicos.¹⁷ Estes pigmentos, fortemente purpúreos ou avermelhados, possuem ocorrência natural ou sintética. Os derivados de origem sintética são aqueles que podem conter substituintes nas posições β -pirrólicas e posições *meso*-porfirínicas ou somente nas posições *meso*; os de origem natural são substituídos, geralmente, nas posições β -pirrólicas.

Compostos vitais contêm estruturas porfirínicas, dentre eles pode-se citar as hemoproteínas e as clorofilas. Na Figura 1.4 B, são apresentados exemplos das estruturas destes tipos de compostos, que são a heme e a clorofila-a.¹⁸

Figura 1. 4 Estrutura geral de uma porfirina. Fonte: Adaptada da literatura¹⁸

As porfirinas possuem espectros de absorção (Figura 1.5) bastante interessantes como consequência da conjugação cíclica presente em suas estruturas. O espectro de U.V-visível destes compostos é caracterizado por uma banda de absorção intensa próxima a 400 nm,

também conhecida como banda Soret, sendo esta a banda característica que indica a aromaticidade do macrociclo. Estes espectros de absorção também são caracterizados por bandas de menor intensidade conhecidas como bandas Q, as quais estão situadas entre 480 e 700 nm e são responsáveis por conferirem as diferentes cores aos diferentes derivados porfirínicos. Além disso, as bandas Q são bons indicadores sobre o tipo de estrutura (efeito dos substituintes β - ou *meso*-porfirínicos), permitindo ainda verificar se o macrociclo encontra-se ou não coordenado a um metal.^{18,19}

Do ponto de vista das aplicações as porfirinas e metaloporfirinas têm sido utilizadas como catalisadores eficientes em diversas reações orgânicas como, por exemplo, na hidroxilação de hidrocarbonetos saturados e epoxidação de olefinas, no desenvolvimento de novos materiais no campo da optoeletrônica como por exemplo os marcadores fluorescentes, OLEDs, cristais líquidos, células solares, além de suas aplicações em terapia fotodinâmica (PDT).^{17,20,21}

Figura 1. 5:Espectro de U.V-visível típico de uma porfirina. Fonte: Autoria própria.

Recentemente as porfirinas e seus derivados tem sido amplamente estudado como uma nova geração de fotosensibilizador para terapia fotodinâmica uma vez que estas moléculas são eficazes na geração de oxigênio singlete como propriedades específicas como por exemplo a seletividade de tecidos doentes e rápida eliminação do organismo.²²

Entretanto, a maioria das porfirinas e seus derivados são hidrofóbicos. Essa natureza hidrofóbica faz com que eles sejam não dispersos e com que formem agregados em meio

aquoso, alterando sua biodisponibilidade e fototóxicidade, o que limita suas aplicações *in vivo*.^{23,24}

Para superar este problema, o sistema *delivery* para as porfirinas e seus derivados tais como dispersão em óleo, lipossomos, partículas poliméricas, polímeros hidrofílicos tem sido desenvolvidos.

1.4 Metalopolímeros

O desenvolvimento de metalopolímeros tem atraído a atenção de pesquisadores graças a sua variedade de aplicações tais como catalisadores suportados, sensores, filmes luminescente e várias outras aplicações.

Uma definição bastante simples e abrangente do termo metalopolímero é: “Qualquer polímeros contendo átomos de metal na sua unidade de repetição quer esteja presente na cadeia principal do polímero ou ligado ao polímero pela sua cadeia lateral.”²⁵

Rehahn e Ciardelli *et al* classificaram os melapolímeros em dois diferentes tipos, os quais são representados na Figura 1.6 No tipo 1, o metal faz parte da cadeia lateral do polímero. Enquanto que no no tipo 2 metal faz parte da cadeia principal. Independente da maneira como este estiver ligado, a interação do metal com seu sítio de coordenação deve ser forte o bastante para evitar a sua dissociação quando em solução.

Figura 1. 6: Representação dos diferentes tipos obtenção de metalopolímeros. Figura adaptada da literatura²⁶

Tipo 1: Complexo / íon metálico ligado a cadeia lateral do polímero

Tipo 2: Complexo metálico na cadeia polimérica

Várias abordagens tem sido usadas para o preparo de tais materiais. Para síntese dos polímeros do tipo 1, pode ser feita *via* polimerização radicalar ou polimerização por abertura de anel em que o monômeros ligantes ou o próprio metalomonômero são copolimerizados com outros comonômeros ou sua homopolimerização. Tais polimerizações, tidas como polimerização viva, permitem um maior controle do peso molecular e da arquitetura do polímero. Contudo as propriedades final do metalopolímero depende de uma série de fatores como a escolha dos ligantes, o tamanho do polímero de sua arquitetura etc.²⁷

Sleiman^{11,28,10} sintetizou um derivado do norborneno o qual foi funcionalizado com uma molécula de bipyridina possibilitando a síntese de metalomonômeros derivado de complexos $[M^{n+}(bpy)_3]$ onde $M = Ir^{1+}$ e Ru^{2+} interessados nas propriedades lumiscentes desses complexo. O mesmo foi feito com biomarcadores. Ao final foi feita a copolimerização *via* ROMP destas moléculas resultando em micelas com possível aplicação para sonda luminescente para biodeteccção.

Figura 1. 7: Copolimerização de derivatizados com antígeno e complexo luminescente para obtenção de micelas marcadas para biodeteccção. Fonte: Sleiman et al¹⁰

Schubert²⁹⁻³¹ e Tew³² sintetizaram uma série de monômeros vinílicos cujo a cadeia lateral é funcionalizada com compostos de bipyridina e terpiridina para obtenção de polímeros *via* polimerização radicalar.

Para obtenção dos polímeros do tipo 2 é necessário um monômero ligante bi-funcionalizado, onde os grupos terminais funcionem como ligante que vão se coordenar ao centro metálico. Uma vez o ligante posto para reagir com metal, estes vão se coordenando e assim cresce a cadeia polimérica tendo o metal como parte da cadeia principal.

Na Figura 1.8 tem-se o exemplo de um monômero bi-funcional reportado por Andres e Schubert^{33,34} no qual os grupos terminais são as terpiridina ligadas por um diol.

Figura 1.8: Composto terpiridina com espaçador. Fonte: Adaptada da literatura²⁹

Tendo em mente que os metalopolímeros são concebidos a partir de uma unidade monomérica que é um composto orgânico e sua interação com um centro metálico. É necessário o estudo de ambas as partes, tanto do ligante que irá conferir as características desejáveis ao complexo metálico quanto ao uso do monômero que irá resultar na formação do polímero de interesse.

O grupo de pesquisa do professor Benedito S. Lima-Neto já vem realizando trabalhos nesta área de metalopolímeros com o objetivo de sintetizar metalomonômeros derivados do norborneno (Figura 1.9). estudar a polimerização *via* ROMP destes novos compostos e caracterização dos materiais obtidos.³⁵

Figura 1.9: Metalomonômeros sintetizados por Inglez e Santos. Fonte: Autoria própria.

Os compostos apresentados foram sintetizados e caracterizados por alunos do grupo. Contudo, estes compostos foram solúveis apenas em solventes coordenantes como DMSO o que inviabiliza o uso dos catalisadores para a reação de polimerização. Uma vez que o solvente se coordenar ao catalisador ele altera sua esfera de coordenação e acaba com a atividade catalítica.

Este trabalho se enquadra nesse escopo, que busca o desenvolvimento de metalomonômeros, passíveis de serem polimerizados *via* ROMP .

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é sintetizar monômeros derivatizados do norborneno passíveis de serem polimerizados *via* ROMP e que possuam propriedades luminescentes.

Como unidade monomérica escolheu-se o norborneno (biciclo [2,2,1] hepteno) que devido a sua tensão anelar, apresenta um favorecimento termodinâmico para a abertura do anel. Os compostos luminescentes que deseja-se incorporar na matriz polimérica são; o íon complexo rutênio *tris*-bipiridina ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) e a porfirina *meso*-tetra(pentafluorfenil)porfirina (TPPF₂₀), devido a robustez dos compostos, são estáveis em solução, e as suas propriedades luminescentes já serem conhecidas facilitando o estudo comparativo.

Testar as reações de polimerizações dos compostos obtidos usando como catalisador o complexo (1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilidene) dicloro(fenilmetileno) (triciclohexilfosfina) rutênio (G2), caracterizar o material obtido e buscar aplicações para este material.

3. Materiais e Métodos

Os compostos ácido-2-carboxílico-5-norborneno; cloreto de oxalila (COCl_2); cloreto de tionila (SOCl_2) DMAP; $(\text{Boc})_2\text{O}$; 2-etilenodiamina; NEt_3 ; bipyridina; 2,2'-bipyridina-4,4'-ácido dicarboxílico; EDCI; HOBt; TPPF_{20} ; $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; LiCl ; NH_4PF_6 ; TBAPF_6 ; usado foram adquiridos comercialmente pela Sigma-Aldrich.

Os solventes usados DMF; DCM; CHCl_3 ; MeOH, NMP, tolueno, acetonitrila, acetato de etila, hexano são da marca PANREAC grau HPLC e quando mencionado foram tratados segundo a literatura.³⁶

NEt_3 foi destilada na presença de CaH_2 em atmosfera de N_2 .

MeOH foi deslitado na presença de iodo e magnésio.

SOCl_2 foi destilado na presença de óleo de linhaça.

DMF foi destilado sob pressão reduzida na presença de CaH_2 .

NMP foi destilado com CaH_2 sob pressão reduzida.

As medidas de Uv-vis foram feitas usando um espectrofotômetro Uv-vis2600/2700 – Marca Shimadzu. Com cubeta de quartzo e caminho óptico de 1 cm.

As medidas de fluorescência foram feitas em fluorímetro RF6000 da marca Shimadzu com cubeta de quartzo e caminho óptico de 1 cm.

As medidas de espectroscopia na região do infra-vermelho foram feitas em um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier IRAffinity 1 da marca Shimadzu.

As medidas de voltametria cíclica foram feitas em um potenciostato Microquímica modelo MGPG-01. Utilizou-se uma cela eletroquímica com um conjunto de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi um disco de platina, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl medido à temperatura ambiente em usando como eletrólito de suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF_6) ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$).

Os espectros de RMN de ^1H e 13 foram feitos em um equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 400/54 e 500/54 premium shield.

Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno ou com relação sinal característico do solvente. As constantes de acoplamento (J), são dadas em Hertz (Hz). Colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multipleto).

4. Parte Experimental

4.1 Síntese do composto *tert*-butil(2-aminoetil)carbamato (4).

Em um balão adicionar 3,2 mL de etilenodiamina (0,048 mol) dissolver em 30 mL de DCM seco. Dissolver 2,5 g (0,01 mol) de Di-*tert*-butil-di-carbonato (Boc_2O) em 120 mL DCM seco e adicionar lentamente usando um funil de adição. Após 24 horas de reação adicionar 50 mL de uma solução 2 mol/L Na_2CO_3 agitar por 5 minutos. A fase aquosa é lavada com DCM e a fase orgânica é removida sob pressão reduzida. O produto é obtido como um óleo incolor e um rendimento de 93%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 4.94 (s, 1H, H-1), 3.14 (dd, $J = 11.4, 5.6$ Hz, 2H, H-9), 2.77 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, H-10), 1.42 (s, 9H, H-6; H-7; H-8), 1.27 (s, 2H, H-11).

4.2 Síntese dos composto cloreto de 5-norborneno-2-oila (2) e *tert*-butil(2-norbornenil-2-carboxiamido)etil carbamato (5).

Primeiramente o ácido 2-carboxílico-5-norborneno (1) é convertido a cloreto de ácido 2. Em um balão de fundo redondo sob atmosfera inerte de argônio o ácido-2-carboxílico-5-norborneno (0,62 g; 4,4 mmol) é dissolvido em 1,2 mL de DCM seco. O balão contendo é resfriado em banho de gelo. Adicionar de cloreto de oxalíla (0,75 mL; 8,9 mmol) e 0,08 mL de DMF. Ao se adicionar o DMF é observado o desprendimento de gás CO e CO_2 . A mistura reacional resultante é mantida sob agitação magnética constante em banho de gelo por mais

30 minutos e, posteriormente, por mais 12 horas a temperatura ambiente. A reação é acompanhada por TLC usando uma mistura hexano: acetato de etila (5 mL : 5 gotas). O solvente é removido sob pressão reduzida fornecendo um óleo de coloração castanho correspondente ao cloreto de ácido **2** impuro o qual foi empregado na próxima etapa sem purificação prévia.

Considerando-se a conversão total do ácido-2-carboxílico-5-norborneno ao cloreto de ácido **2**, na etapa posterior é utilizados dois equivalentes da amina em relação ao ácido de partida. Em um balão dissolver o composto (**4**) (0,17 g 1,1 mmol); trietilamina (0,12 mL); DMAP (2,0 mg) em 10 mL de DCM. A solução é resfriada em banho de gelo. Adicionado gota a gota, com o auxílio de um funil de adição, o cloreto de ácido **2**, previamente dissolvido em DCM seco (50 mL).

A adição é feita lentamente por um período de 30 minutos. A mistura reacional é mantida sob agitação constante por 3 h, sendo a reação acompanhada por TLC, utilizando acetato de etila como eluente. Após verificar que todo cloreto de ácido **2** é consumido a reação é finalizada com a adição de solução saturada de cloreto de sódio. A fase aquosa resultante é lavada com DCM. Juntar as fases orgânicas, sendo a fase orgânica resultante seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente removido sob pressão reduzida. Obtem um sólido branco amarelado correspondente ao composto **5** impuro. Este composto foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando sílica flash e como eluente acetato de etila puro.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6.21 (s, 1H, H-6), 6.14 (s, 1H, H-10), 5.96 (s, 1H, H-5), 4.96 (s, 1H, H-13), 3.34 – 3.18 (m, 4H, H-11 e H-12), 3.13 (s, 1H, H-1), 3.07 (s, 1H, H-4) 2.90 (s, 1H, H-3), 2.88 – 2.81 (m, 1H, H-2), 1.96 – 1.86 (m, 1H), 1.38 (s, 10H, H-18, H-19, H-20 e H-7) 1.33 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H), 1.28 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-7).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 175.03, 156.97, 137.74, 132.28, 79.65, 49.96, 46.11, 44.78, 42.69, 40.72, 40.31, 29.67, 28.37.

4.3 Síntese do composto *N*-(2-aminoetil)-5-norborneno-2-carboxiamida (**6**)

Em um balão de fundo redondo dissolver o composto **(5)** (30 mg; 0,1 mmol) em DCM seco (10 mL). adicionar ácido trifluoracético (TFA) (1,3 mL; 1,0 mmol). A reação é acompanhada por TLC usando acetato de etila como eluente. A reação durou 19 horas. Uma vez terminada a reação a solução é evaporada sob fluxo de nitrogênio. O composto **(6)** é obtido na forma de um óleo amarelo.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6.19 (s, 1H), 5.94 (s, 1H), 3.31 (dd, $J = 10.7, 5.8$ Hz, 1H), 3.13 (s, 1H), 2.90 – 2.87 (m, 1H), 2.86 (s, 1H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 137.73, 132.18, 49.98, 46.18, 45.81, 44.65, 42.69, 41.03, 40.60, 29.68, 9.32.

4.4 Síntese do composto NBE-TPPF (7)

Em um balão de fundo redondo dissolver o composto **(6)** (140mg;500 μmol); a porfirina TPPF₂₀ (50 mg; 50 μmol); K_2CO_3 (345 mg; 2500 μmol) em NMP seco (2,0 mL).Aquecer à solução a100°C. A reação é acompanhada por TLC usando como eluente MeOH : DCM (0,5 : 9,5) a reação durou 24 horas.

É adicionado 50 mL de água destilada e a solução transferida para um funil de separação, lavar três vezes com acetato de etila (50 mL). A fase orgânica é seca em Na_2SO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida.

O composto é purificado por coluna cromatográfica usando o mesmo eluente. O produto é obtido na forma de um sólido roxo com rendimento de 40%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,94 (s, 8,5H, H20 e H21 β -pirrólicos), 6,34 (s, 4H, H6), 6,08 (s, 4H, H5), 5,81 (s, 3,90H, H10), 4,83 (s, 4H, H13), 3,79 (s, 8,5H, H11), 3,66 (s, 8,36H, H12), 3,22 (s, 4,16H, H1), 2,98 (s, 8,1H, H4 e H2), 2,03 (s, 5H, H), 1,52 (dd, $J = 8,4, 2,1$ Hz, 6H, H3), 1,35 (d, $J = 8,4$ Hz, 5,2H, H3), 1,24 (s, 8,5H, H7), - 2,86 (s, 2,2 H, H internos).

4.5 Síntese do composto 2,2'-bipiridina-4,4'- dimetilcarboxilato (9).

A uma suspensão do ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico(**8**) (0,118g ; 0,5 mmol) em MeOH seco (10 mL) é adicionado SOCl_2 gota-a-gota (0,11 mL). A reação é mantida sob refluxo por 12 horas.

O solvente é removido sob pressão reduzida para obter um sólido branco que é suspenso em diclorometano e lavado três vezes com solução saturada em NaHCO_3 . A fase orgânica é concentrada e seca com Na_2SO_4 anidro o solvente removido sob pressão reduzida para obtenção de um sólido branco com rendimento de 80%.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8.96 (s, 2H, H6 e H12), 8.86 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H3 e H9), 7.90 (dd, $J = 4.9, 1.3$ Hz, 2H, H4 e H10), 4.00 (s, 6H, H14 e H16).

IR (KBr): 2920; 1731; 1722; 1462; 1440; 1296.

4.6 Síntese do composto ácido-2,2'-bipiridina-4'-metoxycarbonil-4-carboxílico (10).

Em um balão de fundo redondo o composto (**9**) (0,1 g; 0,37 mmol) é suspenso em 9 mL de uma solução MeOH : THF (1:1). A esta suspensão é adicionado 1 mL de uma solução KOH (0,016 g; 0,4 mmol). A reação é mantida sob refluxo por 24 horas.

O solvente é removido sob pressão reduzida. Observar a formação de um sólido branco, que é dissolvido em 15 mL de água lavado duas vezes com acetato de etila (15 mL). Separar a fase aquosa da fase orgânica. A fase aquosa é acidificada com HCl (1,0 M) até pH=2. Um precipitado branco é formado e filtrado para obtenção do produto com rendimento de 80%.

^1H NMR (400 MHz, DMF) δ 8.99 (t, J = 4.6 Hz, 4H), 8.95 (s, 2H), 7.99 (ddd, J = 9.5, 4.9, 1.5 Hz, 1H), 4.03 (s, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMF) δ 166.36 (C15), 165.53 (C13), 156.45 (C1), 156.17 (C7), 151.02 (C3), 150.92 (C9), 140.19 (C11), 138.82 (C5), 123.90 (C10), 123.51 (C4), 120.11 (C6), 119.74 (C12), 52.78 (C14).

IR (KBr): 690, 1199, 1276, 1417, 1465, 1473, 1537, 1641, 2858, 2872, 2933, 3300.

4.7 Síntese do composto NBbpy (11).

Em um balão de fundo redondo dissolver o composto **(6)** (0,103 g; 0,4 mmol); composto **(10)** (0,130g 0,5 mmol); HOBt (0,077g; 0,4 mmol); NEt_3 (60 μL ; 0,4 mmol) e EDCI (0,062 g; 0,4 mmol) em DMF seco (15 mL). A reação é mantida sob agitação a temperatura ambiente por 12 h. O solvente é removido sob pressão reduzida e o sólido resultante extraído com água e acetato de etila. A fase orgânica foi concentrada e seca com Na_2SO_4 anidro.

O solvente é removido sob pressão reduzida e o sólido resultante purificado com coluna cromatográfica usando sílica flash usando como eluente gradiente de solvente iniciando com Hexano : Acetato de etila (2: 8) até acetato de etila puro. Rendimento 55%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.94 (s, 1H), 8.83 (t, J = 4.3 Hz, 2H), 8.76 (s, 1H), 7.89 (dd, J = 4.9, 1.5 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.74 (dd, J = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 6.19 (t, J = 5.3 Hz, 1H), 6.14

(dd, $J = 5.5, 3.0$ Hz, 1H), 5.91 (dd, $J = 5.6, 2.8$ Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.60 (dd, $J = 10.2, 5.0$ Hz, 2H), 3.53 (dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, 2H), 3.15 (s, 1H), 2.96 – 2.87 (m, 2H), 1.94 (ddd, $J = 13.1, 9.4, 3.7$ Hz, 1H), 1.46 – 1.34 (m, 2H), 1.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 176.65, 166.13, 165.66, 156.56, 156.29, 150.19, 150.05, 142.37, 138.54, 138.00, 132.10, 123.17, 121.62, 120.52, 118.37, 52.74, 50.04, 46.21, 44.80, 42.71, 42.09, 39.39, 29.80.

4.8 Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**12**).

Em um balão de fundo redondo dissolver o complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 mg; 0,2 mmol) em 5mL uma solução $\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH}$ (1: 1) previamente deaerada. A solução é mantida sob refluxo durante 5 horas. Após 5 horas o composto (**11**) (20 mg; 0,4 mmol) é adicionado a mistura reacional e mantida sob refluxo por mais 5 horas. A solução que originalmente é de cor púrpura passa para um vermelho escuro. É adicionado 10 mL de uma solução saturada NH_4PF_6 em água à mistura reacional. A solução é posta por 12 horas na geladeira. Observa-se a formação de um precipitado de cor vermelha, que é filtrado e lavado com água gelada e éter etílico.

RMN ^1H (500 MHz, cd_3cn) δ : 9.05 (s, 1H), 8.90 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.51 (dd, $J = 8.1, 4.8$ Hz, 4H), 8.11 – 8.04 (m, 5H), 7.95 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $J = 5.9, 1.7$ Hz, 1H), 7.71 (td, $J = 5.8, 2.3$ Hz, 3H), 7.69 – 7.67 (m, 2H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.38 (dd, $J = 7.2, 6.0$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 5.93 – 5.89 (m, 1H), 5.73 (td, $J = 5.6, 2.8$ Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.49 – 3.40 (m, 4H), 3.09 (s, 1H), 2.90 – 2.85 (m, 1H), 2.78 (bs, 1H, H1), 1.84 – 1.76 (m, 1H, H3b), 1.37 – 1.31 (m, 1H, H3a), 1.28 (dd, $J = 13.4, 4.9$ Hz, 2H, H7a e H7b).

RMN ^{13}C (101 MHz, cd_3cn) δ 176.59, 165.00, 164.12, 158.96, 158.18, 158.16, 157.81, 157.80, 157.72, 157.65, 153.96, 153.55, 152.83, 152.80, 152.77, 152.74, 152.63, 152.57, 143.65, 139.43, 139.24, 138.34, 133.08, 128.77, 128.70, 127.39, 126.33, 125.41, 124.37, 124.35, 122.96, 55.33, 54.09, 50.48, 47.02, 45.07, 43.54, 42.39, 39.35, 29.55, 29.54.

5. Resultado e Discussão

Para obtenção do metalomonômero foi adotada a estratégia de síntese mostrada no Esquema 6. Os materiais de partida são o ácido norborneno-2-carboxílico (**1**), etilenodiamina (**3**), *tetrakis*(pentafluorfenil)porfirina (**7**) (TPPF₂₀) e o ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (**8**).

O ácido norborneno-2-carboxílico foi posto para reagir com o cloreto de oxalila (COCl)₂ e convertido em seu respectivo cloreto de ácido (**2**). Utilizou-se a etilenodiamina monoprotetida (**4**) para reagir com o cloreto de ácido e obter o composto (**5**) que foi desprotegido em meio ácido, usando ácido trifluoracético (TFA). A amina livre foi usada para reagir com TPPF₂₀ para obtenção do composto (**7**) NBE-TPPF.

A mesma amina (**6**) foi usada para reagir com a bipiridina monoácida (**10**) para obtenção do monômero ligante (**11**), e posterior reação com a *cis*-RuCl₂(bpy)₂·2H₂O para obtenção do metalomonômero (**12**) [Ru(bpy)₂(bpyNBE)][PF₆]₂.

A seguir é apresentado a discussão para cada etapa de síntese.

Esquema 5. 1: Estratégia de síntese adotada para obtenção da NBE-TPPF e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$.

5.1 Síntese e caracterização do cloreto de 5-norborneno-2-oila (2)

Esquema 5. 2: Reação do ácido-2-carboxílico norborneno para formação do cloreto de ácido 2.

O ácido 5-norborneno-2-carboxílico (**1**) é convertido em seu respectivo cloreto de ácido através da reação com o cloreto de oxalila (COCl)₂ em DCM, catalisado por *N,N*-dimetil formamida (DMF). É importante ressaltar que o ácido 5-norborneno-2-carboxílico é utilizado na forma de mistura dos isômeros *endo* e *exo*, sendo o isômero *endo* o estereoisômero majoritário. O mecanismo proposto³⁷ é que primeiramente o DMF ataca o carbono do cloreto de oxalila formando um sal de iminium **I**, com liberação do íon cloreto. Em seguida **I** é atacado pelo íon cloreto para formar o intermediário **II**. Esta espécie, por sua vez, se decompõe em um novo sal de iminium **III** que é a espécie catalítica. O ânion **IV** se decompõe em CO e CO₂. (Esquema 5.3)

A espécie catalítica **III** tem sua carboníla atacada pelo ácido carboxílico para formação do intermediário **V** e liberação de HCl. O íon cloreto então ataca **VI** para obtenção do respectivo cloreto de ácido **2**, com regeneração do DMF.

Esquema 5. 3: Reação do ácido-2-caboxílico norborneno para formação do cloreto de ácido 2.

Na etapa posterior foi feita a reação do cloreto de ácido com a etilenodiamina seguindo um procedimento semelhante ao descrito por Pfeffer F. M. et al.³⁸ A adição do cloreto de ácido foi feita lentamente a uma solução de etilenodiamina em DCM e NEt_3 , usando um excesso de 10 equivalentes da etilenodiamina para evitar a formação da espécie dissubstituída **13**. O produto bruto obtido nesta reação foi purificado por cromatografia em coluna flash, utilizando como eluente uma mistura AcOEt: MeOH (9:1). O composto obtido nesta purificação foi analisado por RMN de ^1H e ^{13}C e estas análises mostraram que o produto majoritário foi o composto **13** dissusbtituído, e não o composto de interesse **6**. (Esquema 5.4)

Esquema 5. 4: Reação entre o cloreto de acila e a etileno diamina para obtenção da amina de interesse.

Analisando os dados de RMN ^1H e ^{13}C do composto **13** (Tabela 1, Anexo 1) foi possível observar os sinais característicos aos hidrogênio da olefina, H6 e H5, que estão em 6.19 e 5.96 ppm. Na região de 3.30-3.36 ppm é possível observar um multipeto oriundo dos hidrogênios H10 dos dois grupos CH_2 da etileno diamina. Em 3.13 e 2.90 ppm foi possível observar a presença de dois singletos correspondentes aos hidrogênio H4 e H1, respectivamente. Na região de deslocamento químico de 1.29 a 1.32 ppm foi observada a presença de um multipeto correspondente aos hidrogênio H-3 e os dois hidrogênios H-7, enquanto que o outro hidrogênio H-3 foi observado na forma de um dubleto em 1.45 ppm.

A soma das integrais relativas dos sinais correspondentes aos átomos de hidrogênio do composto obtido foi equivalente a 23 H, enquanto a molécula de interesse possui apenas 16 hidrogênios. Todos os sinais correspondentes a porção norborneno do composto **13** apresentaram valores das integrais relativas dobrados, exceto os sinais correspondentes aos átomos de hidrogênio metilênicos provenientes da etilenodiamina.

Tabela 5. 1: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 13

	$\delta(\text{ppm})$ C	$\delta(\text{ppm})$ H	Multiplicidade	Integral
1	42,7	2,90	s	2
2	44,8	2,85		2
3^a	29,7	1,29-1,32	m	5
3^b	29,7	1,45	m	2
4	46,3	3,15	s	2
5	132,3	5,96	m	2
6	137,7	6,19	m	2
7	50,0	1,29-1,32	m	5
8	175,6	-	-	-
9	-	-	-	-
10	40,3	3,30-3,36	m	4

Tendo em vista a simetria da molécula era de se esperar o sinal equivalente para ambos os hidrogênios H10. Contudo, ao analisar o espectro de RMN- ^1H o que se observa são dois sinais diferentes para estes hidrogênios. Na tentativa de provar que os sinais em 3,31 e 3,37 ppm são referentes a esses hidrogênios foi feita uma análise de RMN- COSY. (Figura 5.1)

Figura 5. 1: Espectro de COSY do composto 13. A: Expansão da região em 6,0 ppm onde é possível ver o acoplamento entre os hidrogênios H-5 e H-6 B: Expansão do espectro em 3,3 ppm, não apresenta os sinais de acoplamento dos hidrogênios H-10.

No espectro de COSY (Anexo 2) era esperado encontrar o conjunto de sinais vizinho a diagonal principal, formando um quadrado, mostrando o acoplamento entre esses hidrogênios e que eles são vizinhos. Como pode ser visto para os hidrogênios H-5 e H-6 (Figura 5.1 A).

Contudo, a análise não apresentou o resultado esperado, provavelmente devido a proximidade dos sinais e não haver resolução suficiente para detectar o acoplamento.

Partiu-se então para um segundo experimento de RMN conhecido como HOMODEC (homonuclear decoupling). No experimento de HOMODEC o que se faz é saturar o sinal de um átomo de hidrogênio desejado com um pulso de radiofrequência. Ao saturar este sinal o acoplamento escalar com os átomos de hidrogênio vizinho a ele deixam de existir e o que se observa é a perda da multiplicidade do sinal comprovando que o hidrogênio que teve seu sinal modificado realmente está acoplado com o hidrogênio irradiado.

Na Figura 5.2, é apresentado o espectro de RMN ^1H -HOMODEC onde saturou-se três sinais. Em **A** o sinal saturado foi o sinal referente ao hidrogênio H-5 em 5,94 ppm. É possível perceber que o sinal do hidrogênio H-6 teve sua multiplicidade alterada com relação aos outros espectros, o que prova a eficiência da técnica.

Ao irradiar o sinal referente ao hidrogênio H-10 em 3,37 ppm, espectro **B**, é possível perceber a diferença com relação ao espectro anterior onde o singlete em 3,31 ppm se torna mais fino e se desloca para 3,28 ppm. Para tirar todas as dúvidas, saturou-se o sinal em 3,31 ppm. Como era de se esperar o sinal em 3,37 ppm que era um tripleto mudou sua multiplicidade, espectro **C**. Assim, realmente se comprovou que eles são vizinhos e estão acoplados. Porém são magneticamente não equivalentes.

Figura 5. 2: Espectro de RMN 1H-HOMODEC para composto 13: os sinais saturados são: A. H-5 em 5,95 ppm. B. H-10 em 3,37 ppm e C. H-10 em 3,31 ppm.

Através da análise dos dados de RMN ^{13}C (Tabela 1, Anexo 1) verificou-se a presença de 18 sinais que é o mesmo número de átomos de carbono do composto **13**. Verificou-se também que os sinais característicos da porção norborneno apresentaram um sinal vizinho com deslocamento químico muito próximo, como se os sinais estivessem duplicados, indicando a presença do isômero *endo* e *exo* do composto obtido.

A reação que gera o composto **13** se tornou importante tendo em vista que é um composto que pode ser polimerizado. Isso será discutido adiante.

Este composto recebeu a denominação de NEN (norborneno-etilenodiamina-norborneno).

5.2 Síntese e caracterização do composto *tert*-butil(2-aminoetil)carbamato (4).

Esquema 5. 5: Reação de proteção da etilenodiamina com grupo protetor (Boc)₂O.

Devido ao fato de o composto obtido, composto **13**, ser proveniente da reação dos dois grupos amino (NH₂) da etilenodiamina com duas moléculas do cloreto de ácido, fez-se necessário realizar a proteção de um dos grupos amino da etilenodiamina com o grupo protetor Di-*tert*-butil-di-carbonato (Boc)₂O. Com isso, apenas uma das pontas da etilenodiamina pode estar livre para reagir com o cloreto de ácido (Esquema 5.5).

A reação de proteção da amina com o (Boc)₂O foi feita em DCM seco. Para isto, uma solução de (Boc)₂O em DCM foi adicionada lentamente a solução de etilenodiamina também em DCM. Após o término da adição, a reação foi mantida sob agitação constante por mais 24 horas à temperatura ambiente. Ao final deste tempo uma solução aquosa saturada com Na₂CO₃ foi adicionada ao meio reacional e as fases aquosa e orgânica foram separadas. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada, sendo o solvente removido sob pressão reduzida.³⁸

O mecanismo proposto para a proteção da amina é apresentado no Esquema 5.6. A amina **3** ataca uma das carbonilas do (Boc)₂O **I**, eliminando o carbonato de *tert*-butila **II** e com formação o cátion carbamato. O composto **II** então deprotona o cátion carbamato, gerando o produto de interesse **5** e o *tert*-butil dicarbonato **III**, que se reorganiza de maneira a eliminar CO₂ e *tert*-butanol.³⁷ (Esquema 5.6)

Esquema 5. 6: : Mecanismo da reação de proteção de aminas com grupo protetor (Boc)₂O.

A estrutura do composto obtido foi elucidada através do espectro de RMH de ¹H (Tabela 5.2, Anexo 3). Observa-se um singlete em 1,27 ppm correspondente aos hidrogênios H7 da cabeça de ponte do biciclo. Foi observado também um singlete bastante intenso em 1,49 ppm, com integral relativa igual a 9H, correspondente aos hidrogênios das três metilas do grupo protetor. Um tripleto bem definido em 2,77 e um dubleto de dubleto em 3,14 ppm, que apresentam integral relativa igual a 4H, referente aos hidrogênios H2 e H3. Em 4,94 ppm foi observado um singlete alargado com integral relativa igual a 1H, referente ao hidrogênio da amida.

Tabela 5. 2: Dados espectroscópicos de RMN - ¹H do composto 4.

	δ (ppm) H	Mult.	J (Hz)	Integral
1	1,27	s	-	2
2	2,77	m	-	
3	3,14	dd	11,4; 5,6	
4	1,49	s	-	9

5.3 Síntese do composto *tert*-butil(2-norbornenil-2-carboxiamido)etil carbamato (5).

Esquema5. 7: Reação entres os compostos 2 e 4 para a obtenção do composto 5.

Uma vez obtida o composto **4**, novamente o ácido carboxílico derivado do norborneno foi transformado em cloreto de ácido, conforme seção 5.1, para posteriormente reagir com a amina **4** em presença de NEt_3 , que foi utilizada para neutralizar o HCl liberado na reação. Isso evitou que a amina **4** atuasse como base sofrendo uma protonação do ácido formado e não consiga atacar a carboníla ativada.

A reação foi finalizada pela adição de solução saturada com cloreto de sódio. A fase aquosa resultante foi lavada com DCM. Este composto foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando sílica flash e como eluente acetato de etila puro. O composto obtido é um sólido de cor branca e sua caracterização foi feita por RMN ^1H e ^{13}C .^{38,39} (Tabela 5.3, Anexo 4).

No espectro de RMN ^1H observou-se os multipletos correspondentes aos hidrogênios olefínicos do norborneno que têm deslocamentos químico em 6,21 e 5,96 ppm. Os sinais alargados em 6,14 e 4,96 foram atribuídos átomos de hidrogênio NH9 e ao NH12 dos grupos amidas.

Tabela 5. 3: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 5.

	δ (ppm) C	δ (ppm) H	Mult.	Integral
1	42,7	2,90	s	1
2	44,8	2,83-2,87	m	1
3a	29,7	1,34	m	1
3b		1,44	m	1
4	46,1	3,13	s	1
5	132,3	5,96	-	1
6	137,7	6,21	-	1
7	49,9	1,27-1,34	m	2
8	175,0	-	-	-
9	-	4,9	bs	1
10	40,7	3,20-3,23	m	2
11	40,3	3,20-3,23	M	2
12	-	6,14	M	1
13	156,9	-	-	-
14	79,6	-	-	-
15	28,4	1,44	S	9

Como é possível observar na Tabela 5.3 entre 3,20 a 3,32 ppm, foram observados dois multipletos de integral relativa igual a 4H referente aos hidrogênio, H10 e H11, dos dois grupos CH_2 da etileno diamina. Em 3,13 e 2,90 ppm os hidrogênios H1 e H4 que se apresentam como dois singletos alargados.

Em 1,90 ppm tem-se um sinal que se assemelha a triplete desdobrado com valor de integral relativa igual a 1, referente ao hidrogênio 3b da molécula.

Em 1,44 ppm foi observado um singlete de grande intensidade referente aos nove hidrogênios do grupo *Boc* e encoberto por este sinal está o sinal referente ao átomo de hidrogênio H3a. Por esta razão este sinal apresentou integral relativa a 10H. Entre 1,27-1,34 foi observado os sinais referentes aos hidrogênios H7 do biciclo.

Analisando os dados de RMN- ^{13}C (Tabela 5.3, Anexo 4) foi observado um total de treze carbonos, sendo que a molécula possui um total de quinze carbonos. Isto se deve ao fato

das três metilas do grupo Boc aparecem como um único sinal intenso em 28,4 ppm, visto que eles são equivalentes.

Os sinais referentes ao carbono C8 da amida e ao carbono C13 do éster, foram observados em 175,0 e 156,9 ppm, respectivamente. Ambos são caracterizados por suas baixas intensidades e elevados valores de deslocamentos químicos. Os sinais em 137,7 e 132,3 ppm foram atribuídos aos átomos de carbono C6 e C5 da dupla ligação, respectivamente.

O carbono quaternário do grupo protetor *Boc*, C14, aparece com deslocamento químico igual a 79,6 ppm e também possui uma baixa intensidade, uma vez que sua relaxação é mais lenta que os outros átomos de carbono devido ao número de hidrogênios ligados a ele.

O composto **5** também foi analisado por espectroscopia vibracional e foi observado, como está descrito na literatura ^{40,41}, que amida secundária em estado sólido costuma apresentar uma banda intensa perto de 3300 cm^{-1} e outra de menos intensidade em 3070 cm^{-1} . A análise do espectro vibracional (Figura 5.3) mostra duas bandas de grande intensidade, e finas, em 3358 e 3289 cm^{-1} , e outras duas bandas menos intensas em 3070 cm^{-1} .

Figura 5. 3 Espectro de infravermelho do norborneno etileno diamina protegida **5** em pastilha de KBr.

Já o estiramento da carbonila de amida ocorre na região entre 1690 a 1630 cm^{-1} . No espectro é possível ver as bandas intensas referente ao estiramento das duas carbonilas em 1690 e 1650 cm^{-1}

Outra banda característica das amidas se situa na região de 1620 – 1550 cm^{-1} e é causada pela deformação da ligação N - H juntamente com o estiramento vibracional da ligação C – N. No espectro apresentado é possível identificar duas bandas intensas, que estão sobrepostas, em 1550 cm^{-1} .

Esse conjunto de bandas nos mostra com bastante clareza que a reação de proteção foi bem sucedida e é possível identificar a presença dos dois grupos funcional de amida referente à proteção do grupo *Boc* e a outra referente à amida formada na reação do norborneno com a etilenodiamina.

Tabela 5. 4 Dados de espectroscopia vibracional para o composto (5).⁴⁰

Grupo Funcional	Região (cm^{-1})	Atribuição
Amida	3358	Estiramento N-H amidas
	3280	
	3070	
CH ₃ grupo Boc	2970	Estiramento C-H _{assimétrico} CH ₃
	2939	
	2914	
	2872	
Carboníla	1691	Estiramento C=O amidas
	1649	
Amida	1529	Estiramento C-N
	1450	Estiramento C-O
	1363	Deformação N-H amida secundária.
	1274	
	1240	

5.4 Reação de deproteção do grupo Boc para obtenção do composto 6.

Esquema 5.8: Deproteção do grupo *Boc* com TFA.

A próxima etapa de síntese consiste na deproteção da amina pela remoção do grupo Boc para que esta, uma vez livre, seja submetida a reação de substituição nucleofílica aromática com a porfirina TPPF₂₀. O material de partida foi dissolvido em DCM seco e em seguida, adicionou-se dez equivalentes de ácido trifluoracético; a reação foi deixada sob agitação constante por 12 horas a temperatura ambiente.³⁸

No esquema 5.9 é mostrado o mecanismo proposto para a reação de deproteção da amina. Primeiramente o *tert*-butil carbamato **5** é protonado para em seguida haver a perda do cátion *tert*-butil, que irá se rearranjar gerando o 2-metil-propeno que é um gás, e formação do ácido carbâmico **I**. O ácido carbâmico é então, deprotonado por um ânion trifluoracetato, resultando numa espécie que possui CO₂ como um bom grupo de saída. O nitrogênio da amina então remove um próton do TFA, eliminando o CO₂, resultando na amina livre. A amina fica em sua forma protonada, sendo o seu contra-íon o ânion trifluoracetato.^{37,42}

Esquema5. 9 Mecanismo de deproteção do grupo Boc usando TFA.

A reação ocorreu como esperado e a amina livre foi caracterizada por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. (Tabela 5.5, Anexo 5).

O excesso de ácido usado na deproteção foi removido sob fluxo de N₂, juntamente com o solvente da reação. O restante de ácido remanescente foi neutralizado com trietilamina. A adição desta base também serviu para a desprotonação da amina **6**. Este procedimento levou a formação do sal hidrocloreto da trietilamina. A presença do sal quaternário da trietilamina (Et)₃NHCl juntamente com o produto obtido foi confirmada através da análise de RMN de ¹H e ¹³C do produto bruto obtido, onde foi possível observar a presença de um quarteto em 2,95 e o triplete em 1,22 ppm os quais foram atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos CH₂ e CH₃, respectivamente, do sal de trietilamina.⁴³

Devido à intensidade dos sinais do contaminante, os sinais em 1,27 ppm, correspondentes ao H7 foram encobertos. Foi possível identificar os picos referente a dupla ligação, H6 e H5, em 6,19 e 5,96 ppm e o hidrogênio da amida, H9, que aparece em 6,43 ppm.

É possível identificar o singlete referente ao hidrogênio H4 em 3,13 ppm. Em 3,31 ppm tem-se um multipeto cujo o valor da integral relativa é 1,88, referente a um dos CH₂ da etilenodiamina, e em 2,86 ppm tem-se um multipeto de integral relativa igual a três. Os sinais referentes a esses deslocamentos são dos hidrogênios H1 e H2. Contudo, devido ao

contaminante essa integral ficou com um valor maior que o esperado, e o sinal referente ao hidrogênio H11 ficou sobreposto pelo sinal intenso em 2,9 ppm.

Tabela 5. 5: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 6.

	δ (ppm) C	δ (ppm) H	Mult.	J (Hz)	Integral
1	42,7	2,86	m	-	1
2	44,6	2,86		-	1
3a	29,6	-	-	-	-
3b		1,90	m	-	1
4	46,1	3,13	s	-	
5	132,1	5,96	m	-	1
6	137,7	6,19	m	-	1
7	49,9	-	-	-	-
8	175,2	-	-	-	-
9	-	6,43	-	-	1
10	41,0	-	-	-	-
11	40,6	3,31	m	-	1,8

A análise dos dados de RMN ^{13}C indicou a presença de dez átomos de carbono, corresponde ao número de átomos de carbono presentes na molécula do produto **6** almejado. Foi observado um sinal em 175,2 ppm o qual foi atribuído ao carbono carboxílico, C8, e também os sinais correspondentes aos átomos de carbonos olefínicos, C6 e C5, em 132,1 e 137,7 ppm. A ausência do sinal em 28,4 ppm, correspondente aos carbonos metílicos do grupo *Boc* confirma a ocorrência da deproteção da amina, conforme o esperado.

Os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C (Anexo 5) em 9,3 e 45,8 ppm são correspondentes aos grupos CH_3 e CH_2 do sal hidrocloreto da trietilamina⁴³. Este sal foi formado durante a neutralização dos traços de ácido trifluoracético remanescentes na amina **6** de interesse, e na desprotonação da mesma com trietilamina. Como não foi possível separar este sal da amina de interesse, assumiu-se que o rendimento da reação de deproteção como sendo quantitativo para se efetuar os cálculos dos reagentes para etapa posterior que consiste

da síntese do composto **7** através da reação de substituição nucleofílica aromática entre a porfirina TPPF₂₀ e o composto **6**.

5.5 Reação entre o composto **6** e a porfirina TPPF₂₀.

Esquema 5. 10: Reação entre amina **6** e TPPF₂₀ para obtenção da porfirina tetra substituída com norborneno.

Uma vez obtido o norborneno funcionalizado com a etileno diamina, foi possível realizar a reação entre o composto **6** e a porfirina TPPF₂₀. Esta reação ocorre via uma substituição nucleofílica aromática cujo mecanismo é de adição-eliminação. O ataque do nucleófilo (neste caso composto **6**) se dá no orbital vazio π^* do anel benzênico da TPPF₂₀, permitindo que ele se ligue ao anel sem eliminar o substituinte já existente, formando um intermediário de reação que é isoeletrônico ao ânion ciplopentadienil. Se o ataque ocorrer em uma posição ligada a um bom grupo de saída é de se esperar que haja a eliminação deste grupo como representado no Esquema 5.11. Esta reação é favorecida em anéis aromáticos que possuam grupos retiradores de elétrons nas posições *orto* e *para* em relação ao átomo de carbono, onde ocorreu o ataque pelo nucleófilo.^{37,42,44.}

Esquema 5. 11: Substituição nucleofílica aromática pelo mecanismo de adição – eliminação.

De maneira geral as reações de substituição nucleofílica aromáticas são reações que necessitam de grandes quantidades de energia devido à quebra da aromaticidade do sistema π quando há a adição do nucleófilo, o que faz desta etapa a etapa determinante da reação. Sendo assim a ordem de reação para anéis aromáticos halogenados seria $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Isso se deve a polarização causado pelo halogênio. A adição é favorecida com o aumento dessa polarização que está diretamente relacionado à eletronegatividade do elemento.^{37,42}

Várias condições foram testadas para realizar essa reação. Adaptou-se as condições usada por Pedrosa e colaboradores⁴⁵, que consiste no refluxo em tolueno com NEt_3 e excesso de dois equivalentes da porfirina em relação a amina, para obtenção da porfirina monosubstituída. A reação foi acompanhada por TLC, e após 3 horas observou o desaparecimento da amina; a reação foi finalizada pela adição de água. A fase aquosa resultante foi lavada com acetato de etila. Este composto foi purificado por coluna cromatográfica, com sílica flash e acetato de etila como eluente. Não foi possível observar a formação de produto, sendo recuperada a porfirina de partida.

Novos testes foram realizados dessa vez alterando o solvente de tolueno para DMF e trocando a base de NEt_3 para K_2CO_3 ⁴⁶. A proporção de dois equivalentes da porfirina para um equivalente da amina foi mantida. A reação foi inicialmente conduzida a 70 °C e após 24 h de reação não foi observada a evolução da reação. Devido a isto, a temperatura da reação foi aumentada para 110°C.

Após 24 h à 110°C foi observado o consumo completo do material de partida. A reação foi finalizada pela adição de água destilada e a fase orgânica foi extraída com DCM. O produto bruto obtido foi purificado por coluna cromatográfica flash, utilizando gradiente de solventes. Primeiramente foi utilizada uma mistura DCM :hexano (9:1) para obtenção do produto menos polar e para remoção do produto mais polar foi utilizado acetato de etila puro. Ambas as frações foram caracterizadas por espectroscopia de RMN -¹H.

O produto da primeira fração obtida foi identificado como sendo aquele proveniente da dehalogenação promovida por hidreto de um dos anéis benzênicos da porfirina de partida, Figura 5.4

Figura 5. 4: Produto menos polar obtido na reação da TPPF₂₀ com amina 6, utilizando DMF como solvente a 110°C. Fonte: Autoria própria.

Provavelmente, a alta temperatura e a presença de base levaram a degradação do DMF o que resultou na formação de hidreto no meio reacional e consequentemente, a substituição de um dos átomos de flúor de um anel benzênico da porfirina de partida por um hidreto. No espectro de RMN- ¹H do composto obtido foi possível observar que o sinal correspondente aos átomos de hidrogênio β-pirrólicos em 8,8 ppm aparece parcialmente sobreposto por um duplo dubleto correspondente ao átomo de hidrogênio do anel benzênico assinalado em vermelho. Este duplo dubleto é gerado através do acoplamento heteronuclear do hidrogênio com os átomos de flúor nas posições *orto* e *meta* em relação a ele. (Figura 5.5)

Figura5. 5: Espectro de RMN ^1H da primeira fração em CDCl_3 , eluente usando DCM :Hexano (9:1).
Fonte: Autoria própria.

O espectro de RMN ^1H (Figura 5.6) da segunda fração se mostrou inconclusivo já que não foram identificados os sinais esperados da porfirina; Um singlete próximo a 9.0 ppm correspondente aos átomos de hidrogênio β -pirrólicos e aquele sinal próximo a -3.0 ppm correspondente aos hidrogênio internos dos grupos NH da porfirina. Também não foram identificados no espectro os sinais característicos ao norborneno.

Figura 5. 6: : Espectro de RMN - ^1H da segunda fração em CDCl_3 . Eluente acetato de etila. Fonte: Autoria própria.

Novas condições reacionais foram testadas e desta vez passou a se usar como solvente o N-metil-pirolidina (NMP), devido este ser um solvente de elevado ponto de ebulição e devido ao fato de ser estável em temperaturas acima de 100 °C, diferente do DMF. (Tabela 5.5). O DMF acima de 100 °C se decompõe em dimetil amina o que pode levar a reações de substituição com a dimetil amina.^{44,47}

Com essa mudança de solvente foram observadas melhoras durante a síntese. Outra observação feita é que o uso em excesso da amina, e não da porfirina, favorece a reação de substituição aromática nucleofílica entre a amina **6** e a TPPF₂₀.

Tabela 5. 6: Diferentes condições reacionais usadas na substituição nucleofílica aromática da TPPF₂₀ com a amina **6.**

	Amina	TPPF ₂₀	Base	Solvente	Temperatura
1	1 eq	2 eq	NEt ₃ (5 eq)	Tolueno	110 °C
2	1 eq	2 eq	NEt ₃ (10 eq)	Tolueno	110 °C
3	1 eq	2 eq	K ₂ CO ₃ (10 eq)	DMF	70 °C
4	1 eq	2 eq	K ₂ CO ₃ (10 eq)	DMF	110 °C
5	10 eq	1 eq	---	NMP	150 °C
6	1 eq	1 eq	---	NMP	150 °C
7	2 eq	1 eq	NEt ₃ (3 eq)	NMP	150 °C
8	3 eq	1 eq	K ₂ CO ₃ (1,2 eq)	NMP	150 °C
9	10 eq	1 eq	K ₂ CO ₃ (3 eq)	NMP	150 °C
10	10 eq	1 eq	K ₂ CO ₃ (5 eq)	NMP	150 °C

Após vários testes, foi observado que a melhor condição encontrada para se realizar a reação entre a porfirina TPPF₂₀ e o composto **6** foi aquela em que se utilizou um excesso de 10 equivalentes da amina em relação a porfirina e 5 equivalentes de base também com relação a porfirina; entrada **10** da Tabela 5.6. Nesta condição, a porfirina **7** tetrassubstituída proveniente da reação entre a TPPF₂₀ com o composto **6** contendo grupos norborneno de estereoquímica *endo* (produto majoritário) e o seu diastereoisômero contendo os grupos norborneno de estereoquímica *exo* (produto minoritário), foram obtidos na forma de mistura, com rendimento de 40%.

É importante ressaltar que não foi possível separar estes dois diastereoisômeros através do método de purificação utilizado, cromatografia com sílica flash, devido à semelhança na polaridade destes compostos. Assim, os produtos obtidos foram analisados através de seu espectro de RMN - ¹H na forma de mistura, sendo possível distinguir alguns dos sinais referentes à porção norborneno dos dois isômeros porfirínicos obtidos. (Anexo 6).

De acordo com a Tabela 5.6 observa-se a presença de dois duplos dubletos de maior intensidade em 6,33 ppm e 6,07 ppm, ambos com integrais relativas iguais a 4H, os quais foram atribuídos aos hidrogênio da dupla ligação, H5 e H6, da porção norborneno da porfirina majoritaria; ou seja, aquela contendo a porção do norborneno de estereoquímica *endo*.

Foi possível observar ainda neste espectro a presença de outros dois duplos dubletos de menor intensidade. Um em 6,18 ppm e o outro em 6,15 ppm, ambos com integral relativa de 0,5H cada. Estes sinais foram atribuídos aos hidrogênio da dupla ligação do produto minoritário, ou seja, aquele contendo a porção do norborneno de estereoquímica *exo*.

Tabela 5. 7: Dados espectroscópicos de RMN ^1H do composto 11.

	$\delta(\text{ppm})$ H	Mult.	J (Hz)	Integral
1	2,98	s	-	4
2	2,98	s	-	4
3^a	1,35	m	-	4
3^b	2,03	m	-	4
4	3,22	s	-	4
5	6,08	m	-	4
6	6,34	m	-	4
7	1,25	s	-	8,5
8	-	-	-	-
9	4,83	s	-	4
10	3,66	m	-	8,3
11	3,79	m	-	8,4
12	5,81	m	5,2	4
13	8,95	s	-	8,6
14	-2,86	s	-	2,2

Observa-se também a presença de um singlete bastante intenso em 8,95 ppm, com integral relativa de 9H o qual foi atribuído aos hidrogênio β -pirrólicos, H14, de ambos os isômeros da porfirina. Este valor de integral pode ser explicado pelo fato de que o sinal correspondente aos átomos de hidrogênio β -pirrólicos da porfirina majoritária estão superpostos aos hidrogênio β -pirrólicos da porfirina minoritária.

Como a proporção entre os dois isômeros na mistura é de 8:1, conforme pode ser confirmado através dos valores das integrais dos sinais correspondentes aos hidrogênio olefínicos de ambos os isômeros *endo* e *exo*, é de se esperar o valor de integral relativa de 9H para o sinal referente aos átomos de hidrogênio β -pirrólicos de ambos os isômeros.

Foi observado também a presença de um tripleto em 5,81 ppm o qual foi atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos NH ligados ao anel benzênico da porfirina **7** contendo grupos norborneno *exo*. Este sinal apresentou integral relativa igual a 4H. Vizinho a este sinal foi observada também a presença de um tripleto de menor intensidade em 5,95 ppm com integral relativa igual a 0,5 H o qual foi atribuído aos átomos de hidrogênio da porfirina minoritária, contendo os grupos norborneno *exo*.

Em 4,83 ppm foi observada a presença de um singlete largo de integral relativa igual a 4H o qual foi atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos NH dos grupos amida da porfirina contendo grupos norborneno *endo*. Vizinho a este sinal, em 4,90 ppm foi observada a presença de um singlete largo com integral relativa igual a 0,5 H o qual foi atribuído aos átomos de hidrogênio NH dos grupos amida da porfirina minoritária contendo os grupos norborneno *exo*.

Em -2,86 ppm foi observada a presença de um singlete com integral relativa de 2,25, o qual foi atribuído aos átomos de hidrogênio dos grupos NH internos da porfirina majoritária contendo os grupos norborneno *endo* sobrepostos aos sinais da porfirina contendo os grupos norborneno *exo*.

A obtenção do composto **7** também foi confirmada pelo espectro de massa de alta resolução (Anexo 7).

Como relatado por Samaroo, Neves e colaboradores⁴⁸ a tetra substituição da porfirina de grupos retiradores de elétrons como o flúor por grupos doadores de elétrons, como as aminas, causam um deslocamento batocromico da ordem de 7 a 9 nm na banda Soret. Aqui observa-se um deslocamento da ordem de 11 nm. A banda Soret para a TPPF₂₀ está centrada em 411 nm, enquanto que para o monômero NBE-TPPF₂₀ o máximo de absorção é em 422 nm. As outras bandas, banda Q e as outras três bandas referentes aos estados vibracionais da molécula, também sofrem um deslocamento.(Figura 5.7).

Figura 5. 7: Espectro eletrônico da TPPF₂₀ (●) 411; 506; 536; 583; 637 nm e NBE-TPPF₂₀ (●) 422; 512; 546; 587; 642 em solução de DCM.

5.6 Síntese e caracterização do composto 2,2'-bipiridina-4,4'-dimetilcarboxilato (9).

Esquema 5. 12: Reação de esterificação do ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico. Fonte: Autoria própria.

A esterificação do composto **8** foi realizada em um procedimento “one pot” usando SOCl_2 como reagente e metanol seco como solvente.⁴⁹ De acordo com o Esquema 5.13 o ácido carboxílico ataca o átomo de enxofre formando a espécie **I**, que elimina o ânion cloreto e forma a espécie **II**, que é susceptível ao ataque do íon cloreto em solução, para formação então do cloreto de ácido **IV** e formação de HCl e SO_2 . O cloreto de ácido **IV** é uma espécie altamente reativa na presença de um nucleófilo. Então, na presença de metanol este sofre um ataque nucleofílico gerando uma nova molécula de HCl e o composto **9**, que foi caracterizado por RMN de ^1H .^{37,50}

Esquema5. 13: Mecanismo sugerido para esterificação via SOCl₂ em meio de metanol.

Os dados de RMN ¹H do composto **9** (Tabela 5.8, Anexo 8) foram comparados com a dados obtidos por Chang K-H e colaboradores.⁵¹ O espectro apresenta um singlete em 8,96 ppm referente aos hidrogênios H6 e H12 que são equivalentes e por não possuírem hidrogênios adjacentes não sofrem acoplamento. Os sinais em 8,86 ppm foram atribuídos aos hidrogênios H3 e H9 que são adjacentes aos hidrogênios H4 e H10 respectivamente. Estes acoplam com uma constante igual a 4,9 Hz, condizente com o reportado para hidrogênios vizinhos em piridina, dando origem a um dubleto. Um duplo dubleto em 7,90 ppm referente aos hidrogênios H4 e H10 ppm oriundo do acoplamento com os hidrogênios H3 e H9 com uma constate de 4,9 Hz e um acoplamento mais fraco, 1,3 Hz, com os hidrogênios H6 e H7 respectivamente.⁴³

Tabela 5. 8: Dados espectroscópicos de RMN ^1H do composto 9.

	$\delta(\text{ppm})^1$ H	Multiplicada de	J (Hz)	Integral
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	8,86	d	2	2
4	7,9	dd	4,9; 1,3	2
5	-	-	-	-
6	8,96	s	-	2
7	-	-	-	-
8	-	-	-	-
9	8,86	d	2	
10	7,9	dd	4,9; 1,3	2
11	-	-	-	-
12	8,96	s	-	2
13	-	-	-	-
14	4,00	s	-	6
15	-	-	-	-
16	4,00	s	-	6

No espectro vibracional do precursor **8**, ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, em vermelho, observa-se uma banda larga em 3300 cm^{-1} associada a interação de hidrogênio entre as carboxílas dos ácidos, enquanto que para o ester obtido essa banda não está presente; o que indica que as carbonilas foram convertidas a ester como esperado.

De fato, é possível perceber essa transformação analisando as bandas referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ das carbonílas. Para o composto **8** a banda está centrada em 1718 cm^{-1} enquanto que a banda do ester está centrada em 1734 cm^{-1} . Esse deslocamento de 16 cm^{-1} é esperado uma vez que átomos diretamente ligado ao oxigênio tendem a aumentar a frequência de vibração.^{40,41} (Figura 5.8).

Figura 5. 8: Comparativo dos espectros de infravermelho do precursor 8 (●) e do composto 9. (●) ambos em pastilha de KBr.

As bandas típicas do anel piridínico são bandas característica de sistemas aromáticas. Logo, as vibrações encontradas são: do estiramento aromático C-H que aparece entre 3100 e 3010 cm^{-1} . As bandas em 1462 e 1440 cm^{-1} são referentes aos estiramentos C=C e C=N. As bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} são referentes à deformação do anel C-H. As duas últimas são mais intensas no espectro do precursor 8, contudo elas também estão presente no espectro do composto 9, porém em menor intensidade. (Tabela 5.9)

Tabela 5. 9: Dados de espectroscopia vibracional para os compostos 8 e 9 em pastilha de KBr.

Grupo Funcional	Região (cm ⁻¹)	Atribuição
Piridina	3100 – 3010	Estiramento C-H
	1462-1440	Estiramento C=C e C=N
	1000 – 1100	Deformação do anel C-H
-CO ₂ H	1760 – 1700	Estiramento C=O
	3300 – 2500	Interação de hidrogênio (banda alargada)
-CO ₂ CH ₃	1750 – 1725	Estiramento C=O
	1300 – 1100	Estiramento C-O-C

5.7 Síntese e caracterização do composto ácido-2,2'-bipiridina-4'-metoxicarbonil-4-carboxílico (10).

Esquema5. 14: Reação de hidrólise do composto 9 para obtenção do composto 10 em solução de KOH.
Fonte: Autoria própria

Confirmada a obtenção do diester **9** a próxima etapa da reação é a monohidrólise do ester em meio básico para obtenção do monoácido **10**.

Esquema 5. 15: Mecanismo proposto para hidrólise básica de ester. Fonte: Adaptada da literatura.⁴²

O composto **9** foi então dissolvido em uma mistura THF :MeOH (1: 1) a esta solução foi adicionado KOH 0,5 equivalentes em relação ao material de partida⁴⁹. O ânion hidróxido ataca a carboníla do ácido carbóxico para formação do intermediário tetraédrico (Esquema

5.15). Ocorre uma reorganização liberando o ânion alcóxido (OR^-) que desprotona o ácido e gera o álcool correspondente ($\text{R}'\text{OH}$). Ao final da reação, a solução é lavada com acetato de etila para remoção do composto de partida. A fase aquosa é então separada e acidificada com HCl 1,0 M até pH 2 para precipitação do ácido na forma de um sólido branco. O sólido foi analisado por RMN ^1H e ^{13}C os resultados obtidos estão de acordo com dados reportados na literatura, comprovando a obtenção do composto **10**. (Tabela 5.10)^{49,37,50}

Tabela 5. 10: Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto **10.**

	δ (ppm) ^{13}C	δ (ppm) ^1H	Multiplicidade	J (Hz)	Integral
1	156,4	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	151,1	8,95 – 9,0	m	-	4
4	123,9	7,9	ddd	9,5; 5,0; 1,5	2
5	140,2				
6	120,1	8,95 – 9,0-	m	-	4
7	156,2	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-
9	150,9	8,95 – 9,0-	m	-	4
10	123,5	7,9	ddd	9,5; 5,0; 1,5	2
11	138,8				
12	119,7	8,95 – 9,0	m	-	4
13	165,5	-	-	-	-
14	52,8	4,0	s	-	
15	166,3	-	-	-	-

Analisando os dados espectroscópicos de RMN - ^1H do composto **10** (Tabela 5.10) tem-se um singlete em 4,0 ppm cujo valor da integral relativa corresponde a 3 hidrogênios referente aos hidrogênios H14 do ester metílico. Na região de aromáticos é possível identificar três sinais: em 7,9 ppm um multipeto referente aos hidrogênios H4 e H10; em 8,95 ppm temos um singlete cujo valor da integral relativa é igual a 1,0 hidrogênio referente ao hidrogênio H12; e em 8,99 ppm um multipeto referente aos hidrogênios H6, H3 e H9. Os sinais em 7,9 e 8,99 ppm apresentam valores de integral maiores do que o esperado. Isto pode estar relacionado à hidrólise total do composto, dando origem ao composto de partida, e seus sinais acabam se sobrepondo. Contudo estes estão presentes em pequena quantidade e não foi necessário fazer a purificação do composto para a próxima etapa.

Analisando os dados referente ao RMN ^{13}C (Tabela 5.10) tem-se o sinal das duas carbonilas com descolamento químico em 166,3 e outra em 165,5 ppm. O carbono referente à metila do ester metílico, C14, foi atribuída como sendo o sinal 52,78 ppm visto que é o único carbono alifático presente no composto. Entre 120 a 160 ppm estão os sinais referentes aos carbonos dos anéis piridínicos que foram atribuídos com o auxílio das referências.⁴⁹

Analisando o espectro vibracional (Figura 5.9) do composto **10** é possível identificar as bandas o surgimento da banda intensa em 3300 cm^{-1} que é o indicativo da formação do ácido. Não foi possível observar a banda referente ao estiramento da ligação C=O em torno de 1700 das carboxílas nem do ácido nem do ester. As bandas características ao anel piridínico estão presentes como mostra a Tabela 5.11.^{40,41}

Figura 5. 9: Espectro de infravermelho dos composto 9(●) e 10 (●) em pastilha de KBr.

Tabela 5. 11: Dados de espectroscopia vibracional dos compostos 9 e 10.

Grupo Funcional	Região (cm ⁻¹)	Atribuição
Piridina	3100 – 3010	Estiramento C-H
	1590 – 1575	Estiramento C=C e C=N
	1520 – 1465	
	1450 - 1410	
	1000 – 1100	Deformação do anel C-H
-CO ₂ H	1760 - 1700	Estiramento C=O
	3300 - 2500	Interação de hidrogênio (banda alargada)
-CO ₂ CH ₃	1750 - 1725	Estiramento C=O
	1300 - 1100	Estiramento C-O-C

5.8 Síntese e catacterização do composto NBbpy (11).

Esquema 5. 16: Reação de acoplamento entre os composto 6 e 10 para obtenção do composto 11.

Nesta etapa da reação o composto **10** é posto para reagir com a 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDCI) juntamente com o hidróxidobenzotriazol (HOBt) em meio de DMF.

Primeiramente o ácido carboxílico é deprotonado. A carboníla ataca o carbono da carbodiimida para formação do aminoester ativado **II**, que possui um bom grupo de saída. O HOBt, que é usado em quantidade catalítica, reage com o intermediário **II** para formação de um novo amino ester, espécie **III**.

Ao adicionar a amina de interesse esta reage com a espécie **III**, um ataque nucleofilo expulsando o ânion hidroxidobenzotriazol , formando o composto **11**.³⁷ (Esquema 5.17)

Esquema 5. 17: Mecanismo proposto para acoplamento direto entre amina e ácido carboxílico usando EDCI e HOBt. Fonte: Autoria própria.

O composto obtido foi analisado por RMN 1D e 2D conforme indicado na Tabela 5.12.

Como ponto de partida para o início da caracterização buscou-se identificar os sinais correspondentes às carbonilas. Analisando os dados de RMN ¹³C observa-se três sinais acima de 160 ppm; 176,6, 166,1 e 165,6 ppm que são referentes as três carbonilas existentes na molécula.

Tabela 5. 12: Dados espectroscópicos de RMN 1D e 2D do composto 10.

	δ C (ppm)	δ H (ppm)	Integral	Mult.	J (Hz)	gCOSY	gHSQC	gHMBC
1	42.71	2.91-2.94	2H	m	-	H4; H6; H7a; H7b; H3b; H3a	H1	H5; H6; H3a; H3b; H7a; H7b
2	44.80	2.91-2.94	2H	m	-	H4; H6; H7a; H7b; H3b; H3a	H2	H3b; H7a; H7b
3a	29.8	1.91-1.97	1H	ddd	13,1; 9,4; 3,7	H1; H2; H3a	H3a; H3b	H2; H7a; H7b
3b		1.35	1H	m	-	H1; H2; H3b		
4	46.21	3.15	1H	s	-	H1; H2; H5; H7a; H7b	H4	H5; H6; H1; H7a; H7b; H3a; H3b
5	132.10	5.90	1H	dd	5,6; 2,7	H4; H6	H5	H1; H6; H7a
6	138.0	6.13	1H	dd	5,6; 3,0	H1; H2; H5	H6	H5; H3a; H7a
7b		1.43	1H	d	8,4	H1; H2; H4; H7a	H7a; H7b	H5; H6; H3b
7a	50.04	1.29	1H	m	-	H1; H2; H4; H7b		
8	176.6	-	-	-	-	-	-	H9; H10; H3b; H3a; H2
9	-	6.19	1H	bs	-	H10	H9	-
10	39.39	3.50-3.55	2H	m	-	H9; H11	H10	H9; H11
11	42.09	3.58-3.62	2H	m	-	H12; H10	H11	H10
12	-	7.80	1H	bs	-	H11	-	H19; H15; H11;
13	166.1	-	-	-	-	-	-	H15; H19; H12
14	142.37	-	-	-	-	-	-	H15; H19; H16
15	121.60	7.73-7.75	1H	dd	4,9; 1,5	H16; H24	H15	H16; H19
16	150.19	8.82-8.84	2H	m	-	H15; H23	H16	H19; H15
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	156.29	-	-	-	-	-	-	H19; H15; H16
19	118.22	8.76	1H	d	0,5	H15	H19	H16; H15
20	156.56	-	-	-	-	-	-	H21; H23; H24
21	120.55	8.94	1H	d	0,7	H23	H21	H24; H23
22	138.54	-	-	-	-	-	-	H21; H23; H24
23	123.19	7.88-7.90	1H	dd	5,0; 1,6	H16; H24	H23	H24; H21
24	150.05	8.82-8.84	2H	m	-	H15; H23	H24	H23; H21
25	-	-	-	-	-	-	-	-
26	165.6	-	-	-	-	-	-	H21; H23; H27
27	52.74	4.00	3H	s	-	-	H27	-

Analisando o espectro de HMBC (Anexo 12) é possível identificar uma correlação entre o carbono em 176,6 ppm com os hidrogênios H9 (6,12 ppm), H10 (3,58 ppm), H3 (1,90 e 1,35 ppm) e H2 (2,90 ppm); os dois últimos hidrogênios são referentes a porção norborneno. Logo, a carbonila em 176,6 ppm, C8, só pode estar diretamente ligada ao norborneno. (Figura 5.10).

Figura 5. 10: Espectro de HMBC do composto 11. Região que mostra os acoplamentos das carbonílas com os hidrogênios H9(6,12 ppm) e H10 (3,58 ppm) H2 (2,90 ppm) e H3 (1,90 e 1,35 ppm). Fonte: Autoria própria.

A carbonila referente ao ester metílico, C26, foi identificada também pela correlação encontrada no espectro de HMBC entre o sinal de H27 em 4,00 ppm, característico de estere metílico. Sendo o sinal em 165,6 ppm atribuído ao C26. (Figura 5.10).

Por eliminação, o último sinal em 166.1 ppm, só pode ser atribuído ao C13, sua confirmação se deu pela correlação entre o hidrogênio H11.

Graças a essas informações obtidas no espectro de HMBC foi possível identificar com exatidão quais são os sinais correspondente a todos hidrogênios. A carbonila da amida, C26, apresentou correlação com os hidrogênios H21 e H23. Enquanto que a carbonila do ester, C13, apresentou correlação com os hidrogênios H15 e H16.

Os carbonos foram atribuídos através da correlação direta obtida do espectro de HSQC. Os carbonos C3 e C7 apresentam dois átomos de hidrogênio diretamente ligados a eles e no espectro de RMN ^1H foi possível diferenciá-los em H3a, H3b e H7a, H7b. No espectro de HSQC dois sinais , um em 29.8 ppm e outro em 50.04 ppm, apresentaram duas correlações tornando fácil identificá-los como sendo C3 e C7 respectivamente.³⁸(Figura 5.11).

Figura5. 11: Espectro de HSQC que mostra a correlação entre C3; H3 e C7; H7 do composto 10.

Analisando o espectro vibracional da Figura 5.12, que compara os espectros dos precursores **6** e **10** com o do composto **11**, pode-se perceber que a banda referente a amida em 3300 cm^{-1} permece no espectro final e que a banda alargada do ácido desaparece . Em 1660

cm^{-1} está a banda referente ao estiramentos C=O da amida e em 1200 cm^{-1} o estiramento da ligação C-O-C do ester metílico. (Tabela 6)

Tabela 5. 13: Dados de espectroscopia vibracional dos composto 5, 9 e 10 em pastilha de KBr.

Grupo Funcional	Região (cm^{-1})	Comentário
Piridina	1590 – 1575	Estiramento C=C e C=N
	1520 – 1465	
	1450 – 1410	
	1000 – 1100	Deformação do anel C-H
-CONHR	1650 – 1620	Deformação N-H e estiramento C-N
	3300 – 3200	Interação de hidrogênio (banda alargada)
-CO ₂ CH ₃	1300 – 1100	Estiramento C-O-C

Figura5. 12: Espectro vibracional dos composto 6(●); 10(●) e 11 (●)em pastilha de KBr. Fonte: Autoria própria.

5.9 Síntese e caracterização do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**12**).

Para a síntese do composto **12**, primeiramente foi refluxado o complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em uma mistura de solventes $\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH}$ (1:1) durante cinco horas. Nesta etapa o que ocorre é a aquação do complexo, que substitui dois íons cloretos por duas moléculas de água. Na próxima etapa tem-se a adição do composto **11** que substitui as moléculas de águas e se coordena ao complexo. O complexo resultante é catiônico uma vez que a bipyridina é um ligante neutro. É necessário a adição de NH_4PF_6 como fonte de contra-íon para precipitação do complexo.

O composto **12** foi analisado por RMN ^1H e ^{13}C (Tabela 5.14, Anexo 13 e 14) onde foi possível confirmar a sua obtenção.

Os sinais característicos ao composto **11** tais como; os hidrogênios da olefina, H5 e H6, estão presentes em 5,73 e 5,91 ppm. Os hidrogênios das amidas, H9 e H12, aparecem em 6,7 e 8,0 ppm. Os hidrogênios H27 do ester metílico em 3,98 ppm. Assim como é possível observar a riqueza de sinais na região dos aromáticos quando comparado com o espectro de RMN – ^1H do composto **11**. Ao calcular o valor das integrais relativas obtém-se um total de 37 hidrogênios evidenciando a obtenção do composto **12**.

A análise de RMN – ^{13}C , apresentou um total de 43 carbonos que corresponde ao número total de carbonos da molécula.

A análise de HSQC trouxe maiores informações a respeito dos carbonos quaternários, que não estão ligados a hidrogênio, uma vez que este não apresentam sinal de correlação, e também dos carbonos das carbonílas.

Tabela 5. 14: Dados espectrocópicos de RMN 1D e 2D do composto 12 em CD₃CN.

	δ C (ppm)	δ H (ppm)	Integral	Mult.	J (Hz)	gHSQC
1	43.54	2.78	1H	s	-	H1
2	45.07	2.92-2.95	1H	m	-	H2
3a	29.5	1.37- 1.31	1H	m	-	H3a; H3b
3b		1.84-1.76	1H	m	-	
4	47.02	3.08	1H	s	-	H4
5	132.10	5.73	1H	dd	7.8; 5.0	H5
6	138.0	5.91	1H	m	-	H6
7	50.48	1.33 - 1.24	3H	m	-	H7
8	176.6	-	-	-	-	-
9	-	6.70	1H	bs	-	-
10	39.35	3.50-3.55	2H	m	-	H10
11	42.39	3.58-3.62	2H	m	-	H11
12	-	8.00	1H	bs	-	-
13	166.1	-	-	-	-	-
14	142.37	-	-	-	-	-
15	152.7	7.69	1H	m	-	H15
16	153.5	7.89	1H	d	6.0	H16
18	156.29	-	-	-	-	-
19	122.80	8.90	1H	s	-	H24
20	156.56	-	-	-	-	-
21	124.29	9.05	1H	s	-	H21
22	138.54	-	-	-	-	-
23	127.4	7.81	1H	dd	5.9; 1.7	H23
24	153.7	7.95	1H	d	6.0	H24
26	165.6	-	-	-	-	-
27	52.74	3.98	3H	s	-	H27
28	125.4	8.51	4H	dd	8.1; 4.8	H28
29'	128.70	7.38	1H	dd	7.2; 6.0	H29
29	128.77	7.44 - 7.40	1H	m	-	
30'	152.5	7.69				H30'
30	152.7	7.71	2H	td	5.8; 2.3	H30
31	139.4	8.07	4H	m	-	H31
32	158.9	-	-	-	-	-
32'	158.2	-	-	-	-	-

O composto **12** também foi caracterizado através de seu espectro eletrônico. Complexos do tipo rutênio(II)*tris*-(bipiridina) apresentam transições eletrônicas centradas nos ligantes (LC); isso significa que o elétron que estava em um orbital do ligante (π_L) é promovido para um orbital de mais alta energia que também é do ligante (π_L^*). Transições do tipo transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) é atribuída a transição que ocorre entre os orbitais do metal (π_M) para um orbital de mais alta energia mas do ligante (π_L^*).⁵²

As transições centradas no metal (MC) ocorrem quando o elétron é promovido do orbital π_M e vai para o orbital de mais alta energia também do metal (σ_M^*). (Figura 5.13).

Figura 5. 13: Diagrama de orbitais moleculares simplificado para sistema Ru(LL)₃ com simetria octaédrica mostrando as transições do tipo LC, MLCT e MC. Fonte: Adaptada da literatura.⁹

O espectro eletrônico do composto **12** é mostrado na Figura 5.14. É possível observar a presença de bandas em 245 nm (31900 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 430 nm (11900 L.mol⁻¹.cm⁻¹) e 470 nm (12940 L.mol⁻¹.cm⁻¹), atribuídas como sendo do tipo MLCT, enquanto que a banda em 285 nm (67200 L.mol⁻¹.cm⁻¹) foi atribuída como sendo uma transição do tipo LC, e as transições de menor intensidade em 357nm (9526 L.mol⁻¹.cm⁻¹) e 400nm (8696 L.mol⁻¹.cm⁻¹) nm foram atribuídas como sendo as transições do tipo MC de acordo com o encontrado na literatura.^{52,53,54}

Os coeficientes de absorvidade molar, apresentados entre parênteses, foram calculados por meio da lei de Beer. Traçando o gráfico da absorbância em um dado comprimento de onda (λ) em função da concentração do composto obtém-se uma reta; cujo coeficiente angular nos fornece o valor da absorvidade molar.

Os ombros no espectro eletrônico em 245 e 285 nm podem ser associados a mudança na densidade eletrônica do anel bipyridínico causado pelos grupos ester e amida introduzidos na bipyridina.

À medida que os íons cloretos do complexo *cis*-RuCl₂(bpy)₂.2H₂O são substituídos pelos ligantes piridínicos, a absorção desloca para comprimento de onda de maior energia. Isso ocorre devido à troca dos íons Cl⁻ que são doadores π por ligantes que são π aceptores de elétron como a molécula de bipyridina. Comparando-se complexo *cis*-RuCl₂(bpy)₂.2H₂O com o íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ onde ocorre a substituição dos dois íons cloretos pela bipyridina observa-se um deslocamento de 551 para 450 nm.

Figura 5. 14: Espectro eletrônico em ACN dos compostos: [Ru(bpy)₃]²⁺ (●); *cis*-RuCl₂(bpy)₂.2H₂O (●); [Ru(bpy)₂(NBbpy)]²⁺ composto **12** (●).

Os espectros de emissão do íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ e do composto **12** foram medidos em solução de acetonitrila (Figura 5.15) e foram comparados. Observou-se uma emissão em 595 nm e 653 nm respectivamente. As bandas obtidas estão de acordo com o que está reportado na literatura^{55,54}.

Figura 5. 15: Espectro de emissão de: (●) íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ com excitação em 450nm; (●) Composto 12 excitação em 435 nm em acetonitrila. Fonte: Autoria própria.

O complexo também foi caracterizado por voltametria cíclica (CV); os eletrodos de trabalho e contra eletrodos usado foram eletrodos de platina e o eletrodo de referência foi Ag^+/AgCl . Os resultados obtidos foram comparados com voltamograma encontrado na literatura para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que usa o mesmo eletrodo de referência.

O que se encontrou a respeito da CV do complexo é que este apresenta três processo reversíveis. O voltograma obtido, Figura 5.16, em solução de acetonitrila mostra um processo reversível em 1,57 V atribuído ao processo de oxidação/redução do rutênio passando de Ru^{2+} a Ru^{3+} . Outros dois processos em -0,91 V e -0,79V foram atribuídos a redução e oxidação da bipyridina. No íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ são observado três processos redox referentes a bipyridina. No presente caso o terceiro processo pode ter sido alterado devido aos substituintes em um dos anéis da bipyridina. Não sendo possível identificar o terceiro potencial de redução da bipyridina.^{9,54}

Figura5. 16: Voltametria cíclica do composto 12 vs Ag/AgCl em CH₃CN. Fonte: Autoria própria.

6. Reações de polimerização.

6.1 Reação de polimerização da NBE-TPPF (7).

Foi feita a reação de copolimerização entre a porfirina NBE-TPPF (**7**) e o norborneno livre usando catalisador G2. A porfirina NBE-TPPF e o NBE foram solubilizados em CDCl₃. O catalisador G2 foi em CDCl₃, separadamente, e depois adicionado a solução de monômero. A reação foi mantida sob agitação à temperatura de 30 °C.

Observou-se a formação de um sólido que foi precipitado com MeOH e lavado CHCl₃. O composto foi dissolvido em CDCl₃ e analisado por RMN – ¹H. (Figura 6.1). Observa-se os sinais característicos ao polinorborneno em 5,19 e 5,33 ppm além dos sinais alargados em todo espectro, indicativo da não homogeneidade do campo magnético na amostra causado pela viscosidade da solução.

Contudo devido ao baixo rendimento de síntese total assim como as dificuldades de síntese levaram a descontinuidade dos estudos com a porfirina, pois para fazer os estudos de polimerização e aplicação uma maior quantidade é necessária e conclui-se a inviabilidade desses estudos.

Figura 6. 1 Espectro de RMN - ^1H do polímero (NBE-TPPF-*co*-NBE) em CDCl_3 .

6.2 Reação de polimerização do NEN (13).

T. Masuda durante o estudo de polimerização de amino ácidos derivados do norborneno usou o catalisador de Grubbs de segunda geração, similar ao que é aqui proposto.
56–58

Apesar do catalisador utilizado apresentar uma alta tolerância a grupos funcionais e uma alta atividade catalítica este se mostrou inativo frente a homopolimerização de monômeros de amino ácidos derivados do norborneno.⁵⁸

S. Sutthasupa et al concluíram que o tipo de isômero, *endo* ou *exo*, apresentam diferença de reatividade. O isômero *endo* é menos reativo, uma vez que o grupo R fica para dentro do anel causando um maior impedimento estérico dificultando a coordenação entre o metal e a olefina (Figura 6.2).

Figura 6. 2: Representação dos isômeros *endo* e *exo* e como sua geometria influência no efeito estereo dificultando a coordenação do metal. Fonte: Autoria própria.

O primeiro teste de polimerização foi feito dissolvendo o NEN e o catalisador G2 separadamente em CHCl_3 . Misturou-se as duas soluções de monômero e catalisador à temperatura de 30 °C por um período de 2 horas.

Após o tempo estabelecido não verificou nenhuma mudança de viscosidade da solução, que é um indicativo de formação de polímero. Aumentou-se a temperatura de 30 °C para 40 °C. Com o aumento de temperatura, após 30 minutos, foi possível observar a gelificação da solução indicando que a polimerização foi efetiva.

O sólido foi filtrado e lavado com CHCl_3 para remoção de traços de monômero e secado. O polímero obtido se apresentou na forma de um sólido com coloração branco / bege e na forma de pó. Não é solúvel em nenhum solvente testado (DCM, tolueno, CHCl_3 , acetonitrila, metanol). (Figura 6.3)

Figura 6. 3: Fotografia tirada A: Polímero obtido após evaporação do solvente. B: Polímero insolúvel em DCM, CHCl_3 , Tolueno, Acetonitrila. Fonte: Autoria própria.

Não foi possível caracterizar o polímero obtido por GPC uma vez que ele não foi solúvel. Logo, não se sabe qual o valor da massa molecular média das moléculas obtidas e nem se podemos chama-ló de polímero devido ao tamanho das cadeias formadas

Para caracterizar o material obtido foi feita a análise dos compostos por termogravimetria acoplado a espectroscopia vibracional.

6.3 Copolimerização $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**12**) e NEN (**13**).

Para a polimerização do composto **12** foi testada apenas a copolimerização juntamente com o NEN, uma vez que os problemas de homopolimerização com amidas já são conhecidos.

As condições usadas foram as mesma, para a polimerização do NEN (seção 6.2) mantendo se a mesma razão entre catalisador e olefina (1:10). Dissolveu-se o NEN juntamente com o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ em DCM, visto que o este é mais solúvel em DCM do que em CHCl_3 . O catalisador foi dissolvido separadamente. Adicionou-se a solução de G2 à solução de monômero e a reação mantida à temperatura de 30 °C.

Após duas horas de reação nenhuma mudança física foi observada. Ao balão de polimerização adicionou-se norborneno livre para tentar favorecer a reação. Após 30 minutos de reação observou-se a formação de um precipitado. O sólido foi lavado com clorofórmio e observou que a solvente ficou amarelo, indicando que nem todo metalomonômero havia sido polimerizado. Lavou-se o sólido com DCM no qual o metalomonômero é mais solúvel até

que o solvente continuasse incolor. Após sucessivas lavagens, obteve-se um sólido de coloração vermelho escuro. (Figura 6.4).

Figura 6. 4: Copolímero obtido com NENe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$.

Assim como para o poli(NEN) o copolímero obtido foi insolúvel em todos os solventes testados. Inviabilizando as análises por GPC e RMN.

7. Termogravimetria acoplada à espectroscopia na região do infravermelho.

Para analisar os polímeros obtidos escolheu-se como técnica termogravimetria acoplada a FTIR, que permite identificar os gases evolvidos durante o aquecimento da amostra, uma vez que os compostos são insolúveis. Tentou-se correlacionar a análise do monômero NEN e do poli(NEN) para compreender o que está sendo formado.

As curvas de TG e DTG do monômero mostram quatro etapas de decomposição. A primeira etapa de 80 a 190 °C com uma perda de massa de 5,88%. Isso pode estar associado à perda de solvente ou água de hidratação, já que nos espectros de infravermelho obtidos nessa faixa de temperatura foi possível observar bandas referentes à presença de água.

As outras três etapas apresentaram perda de massa expressiva. Entre 195 e 300 °C houve uma perda de massa no valor de 40 %; corrigindo este valor com a perda inicial de 5,88 % tem-se uma perda de massa igual a 43 %.

De 330 a 405 °C e de 405 a 480 °C tem-se perdas de massa de 26 e 20 % e um resíduo de 12 % da massa inicial oriundo da carbonização do composto.

Figura 7. 1: Curva de TG (●) e DTG (●) para o monômero NEN, com fluxo de N₂ (100 mL/min) em cadinho de alumínio

A partir de deduções estequiométricas, o que se pode sugerir é a degradação da carbonila liberando CO e liberando etilenodiamina e o norborneno. Tendo em vista que a síntese do norborneno é feita a partir de reação de Diels – Alder, é sugerido a quebra do ciclopentadieno pela reação de retro Diels-Alder com liberação e de eteno e de ciclopentadieno. (Esquema 7.1)

Esquema 7. 1: Sugestão de degradação da molécula de NEN.

A massa molecular do ciclopentadieno é 66 g/mol, e a massa total do NEN é de 300,4 g/mol. Isso representa uma porcentagem em massa de 22 %. Entretanto, para cada molécula de NEN tem-se dois anéis norborneno. Logo, a perda total teórica seria de 44 % o que está de acordo com os dados obtidos, para a primeira perda de massa da curva da Figura 7.1.

Buscou-se então analisar os espectros vibracionais para elucidar os possíveis intermediários. O gráfico de Grand-Schmidt mostra a intensidade de gases que estão chegando no detector do espectrofotômetro em função do tempo (Figura 7.2). Os máximos de detecção observados da decomposição estão em 17, 28, 39 e 43 minutos o que corresponde às temperaturas de 185, 295, 405 e 445 °C, respectivamente.

Figura 7. 2: Gráfico de Grand-Schmidt obtido a partir da decomposição do NEN.

Na Figura 7.3, tem-se os quatro espectros obtidos na região do infravermelho. O espectro obtido com 17,0 minutos (187 °C) indica o surgimento de uma banda em 2980 e 1240 cm^{-1} e em 911 cm^{-1} duas bandas finas característicos da amônia (N-H deformação simétrica fora do palo) e que são vistos nos demais espectros. Assim como em 660 cm^{-1} onde são observados os sinais característicos do CO_2

Aos 28,0 minutos (297 °C) observa-se o aumento na intensidade da banda em 2980 cm^{-1} e o surgimento de duas novas bandas em 3100 e 2980 cm^{-1} . Também foi observado o surgimento de novas bandas em 1815 cm^{-1} e 1380-1350 cm^{-1} .⁵⁹

Figura 7. 3: Espectro vibracional nos tempos (●) 17,0 min, (●) 28,0 min, (●) 39,0 min e (●) 43,0 min. Obtido dos gases da análise de TG do NEN, com fluxo de N_2 (100 mL/min) em cadinho de alumínio.

Os dois últimos espectros são similares, sendo a diferença entre eles o sinal em 2070 cm^{-1} referente ao CO, que está presente no espectro de 39 minutos ($407\text{ }^{\circ}\text{C}$) e não mais no de 43 minutos ($447\text{ }^{\circ}\text{C}$).

De posse dos dados da espectroscopia vibracional e do que foi proposto baseado na análise termogravimétrica, buscou-se em base de dados teóricos os espectros vibracionais dos possíveis compostos (ciclopentadieno, etilenodiamina, norborneno) para se comparar com os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 7. 1: Estiramentos de infra-vermelho observados para Ciclopentadieno, amônia e Amostra com 28 minutos ($287\text{ }^{\circ}\text{C}$) de análise.⁵⁹

28 min	Ciclopentadieno	Atribuição
3097 cm^{-1}	3091 cm^{-1}	(C=C)-H estiramento
2980 cm^{-1}	3075 cm^{-1}	
2912 cm^{-1}	2886 cm^{-1}	CH ₂ estiramento simétrico
1814 cm^{-1}	-	-
$1380\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$	1378 cm^{-1}	CH ₂ <i>bending</i>

Os espectros com 39 minutos ($407\text{ }^{\circ}\text{C}$) e 43 minutos ($447\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentaram as mesmas bandas em 2963 e 1805 cm^{-1} . Comparando com o espectro da etilenodiamina em fase gasosa obtido na base de dados, é possível indentificar a banda em 2930 cm^{-1} atribuída ao estiramento N-H com um ombro de menor intensidade em menor número de onda.

A banda observada nos espectros obtidos apresenta o mesmo perfil e número de onda. Outra banda intensa do espectro da etilenodiamina esta centrada em 768 cm^{-1} referente ao estiramento N-C. Contudo, no experimento realizado, esta região está sobreposta pelos sinais de CO₂ que dificulta/impede a visualização da mesma.

Os resultados obtidos por TG-FTIR do poli(NEN) são mostrados na Figura 7.4 e comparadas com o monômero NEN. A interpretação dos dados sugere que ambos, NEN e poli(NEN), apresentam os mesmos processos de decomposição térmica.

Entre 190 e $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ tanto para o monômero NEN quanto para o poli(NEN) observa-se uma etapa de perda de massa.

Outras duas etapas de decomposição são observadas para o NEN entre as temperaturas de 330 a 405 °C e 405 a 480 °C. Já para o poli(NEN) observa-se apenas uma etapa correspondente à perda de aproximadamente 50 % da massa. Contudo, esse segundo processo para o poli(NEN) se deu a uma mesma faixa temperatura que para o NEN, sugerindo que os dois processos antes observados em diferentes temperaturas agora ocorrem em uma mesma etapa.

Figura 7. 4: Curvas TG (●) e DTG (●) das amostras: poli(NEN) (A); NEN (B) com fluxo de N₂ (100 mL/min) em dacinho de alumínio.

No gráfico de Grand-Schmidt obtido da análise do poli(NEN) os máximos de detecção estão em 10,0, 17,4, 26,0 e 43,5 minutos que correspondem às temperaturas de 115, 189, 270 e 450 °C respectivamente.

Figura 7. 5: Gráfico de Grand-Schmidt obtido a partir da decomposição do poli(NEN).

Ao analisar os espectros de infravermelho para o poli(NEN) e comparar com o NEN nota-se uma semelhança muito grande entre eles. O espectro aos 26 minutos (276 °C) é bem similar ao proposto para o NEN e similar ao esperado para o ciclopentadieno.

Figura 7. 6: Espectro vibracional (●) 10,0 min (176 °C) , (●) 17,4 min (190 °C), (●) 26,0 min (276 °C) e (●) 43,4 min (450 °C).

A curva de DTG mostra um pico característico do polinorborneno aos 450 °C correspondente a uma perda de massa de 97 % indicando que a cadeia é praticamente composta por polinorborneno. No entanto o polinorborneno é sóluvel em clorofórmio e as amostras obtidas não o foram e a coloração final destas não deixa dúvida que o metalomonômero 13 foi incorporado. (Figura 7.7) ,,,

Figura 7. 7: Curvas TG e DTG para o poli(NEN-co-[Ru(bpy)₂(NBbpy)(PF₆)₂]) com adição de norborneno livre com fluxo de N₂ (100 mL/min) em dacinho de alumínio.

Uma nova reação de copolimerização foi feita entre o NEN e o metalomonômero **13** em DCM na presença do catalisador G2, desta vez sem adição de norborneno, por 12 horas.

Após o tempo estabelecido, não se observou gelificação da solução. No entanto, podem ter sido formados oligômeros ou polímeros de baixo peso molecular. O solvente foi removido sob fluxo de ar e o sólido obtido seco a vácuo.

O sólido resultante é solúvel em DCM e foi analisado por RMN ¹H. Contudo o espectro mostrou os sinais característicos do norborneno em 5,95 e 6,15 ppm. A e também é possível observar os sinais da olefina aberta em 5,47 ppm referente a cadeia de polinorborneno mostrando que houve a polimerização; contudo ainda restando aneis norborneno. (Figura 7.8)

Figura 7. 8: Espectro de RMN-¹H do poli(NEN-*co*-Ru(bpy)₂(NBbpy)(PF₆)₂) em CD₃CN onde é possível ver o sinal do poli(NEN) em 5,47 ppm e os sinais do norborneno 5,95 e 6,15 ppm.

De início, tal resultado foi um tanto quanto surpreendente toda via ao tentar visualizar como se daria o crescimento da cadeia, era de se esperar que ainda restassem anéis fechados.

Se a molécula do monômero NEN é iniciada por duas moléculas de catalisador, nas duas extremidades temos o catalisador ativo (I). A essa cadeia serão adicionados mais monômeros e apenas um dos biciclos será aberto e adicionado a cadeia enquanto que o outro anel norborneno permanece fechado (II) e (III), fazendo parte da cadeia lateral. A cadeia lateral ao encontrar uma extremidade ativa onde tem o catalisador irá sofrer metatase fazendo com que a cadeia se feche num processo similar aquele conhecido como *back biting*. (Esquema 7.2)

Esquema 7. 2: Representação do crescimento da cadeia de polímero para o NEN.

Também foi feita a termogravimetria acoplada a FTIR do polímero obtido para se comparar com os dados do poli(NEN) afim de cruzar informações e comprovar que realmente houve a formação do copolímero.

Analisando a curva de TG do poli(NEN-*co*-Ru(bpy)₂(NBbpy)(PF₆)₂) fica evidente o mesmo comportamento térmico do NEN para a primeira etapa de decomposição, que leva a crer que a polimerização ocorreu. Entretanto as cadeias são de baixo peso molecular e apresentam uma degradação similar à do monômero, enquanto que o segundo processo se mostrou diferente e pode ser a degradação do íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. (Figura 7.9).

Figura 7. 9: Curvas TG (A) e DTG (B) para NEN poli(NEN) e poli(NEN-co- Ru(bpy)₂(NBbpy)(PF₆)₂) em fluxo de N₂ (100 mL/min).

8. Conclusão.

De acordo com os dados obtidos e as interpretações feitas, concluí-se que obteve-se êxito na síntese dos compostos de interesse; a porfirina funcionalizada NBE-TPPF e o metalomonômero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$.

Estabeleceu-se uma estratégia de síntese para a derivatização do norborneno com a etilenodiamina o qual pode ser usado como material de partida para desenvolver vários outros derivados. Assim, como a *via* de síntese de um monômero ligante que pode ser usado para obtenção de uma variedade de metalomonômeros de poliridínicos variando apenas a esfera de coordenação do metal.

Lamentavelmente a reação de derivatização com a porfirina TPPF_{20} apresentou baixo rendimento, limitando os ensaios de polimerização, que foram feitos apenas dois testes de polimerização, os quais confirmaram a obtenção do polímero. Contudo, devido a dificuldade de síntese do composto não foi dada continuidade aos estudos de polimerização usando a porfirina.

O poli[NEN-*co*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ foi testado como fotosensibilizador para painel fotovoltaico no qual ele foi depositado na superfície do vidro condutor (ITO) (Figura 8.1) irradiado bem como a corrente gerada medida.

Figura 8. 1: poli[NEN-*co*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NBbpy})](\text{PF}_6)_2$ depositado em uma placa de ITO.

Os resultados obtidos mostram que o composto gerou corrente quando irradiado, contudo em contato com o eletrólito (MeOH; piridina; 1,3-dimetil-oxazolidina; iodeto de lítio

(LiI) e iodo (I_2)) o composto foi removido da superfície do ITO o que não acontece usando apenas metanol.

O composto se mostrou promissor para aplicações óptico eletrônicas sendo necessário algumas modificações que favoreçam a adsorção do material na superfície do ITO. Sabe-se que a adesão ao ITO se dá através de ligações carboxílate (CO_2^{-1}), fosfato (PO_4^{3-}) etc. Modificar o complexo usando ao invés da bipyridina usar a bipyridina-4,4'-dicarboxílica para favorecer esta interação.

Durante as análises de voltametria cíclica observou-se a formação de filme no eletrodo de trabalho. (Figura 8.2)

Figura 8. 2: Voltametria cíclica para deposição do copolímero(NEN-co-Ru(bpy)₂)(NBbpy)(PF₆)₂ em DCM com TBAPF₆ (0,1 M) 20mV.s⁻¹. Fonte: Autoria própria.

Foi feita uma análise de microscopia de varredura eletrônica (MEV) onde foi possível confirmar a obtenção do filme. (Figura 8.3).

Figura 8. 3: MEV do filme de poli(NEN-*co*- Ru(bpy)₂(NBbpy)(PF₆)₂) formado no eletrodo de trabalho. Solução de DCM com 0,1 M de TBAPF₆ com 50μA de corrente de fundo com 20 mV/s.

9. Referência Bibliográfica

- (1) Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture 2005). *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349 (1–2), 34–40.
- (2) Schrock, R. R. Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3748–3759.
- (3) Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. Polynorbornene by Coordination Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (9), 2337–2340.
- (4) Grubbs, R. H. Olefin Metathesis. *Tetrahedron* **2004**, 60 (34), 7117–7140.
- (5) Donegani, G.; Montecatini, S. O. C. Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene [*]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3 (I), 723–729.
- (6) Natta, G.; Dall'Asta, G.; Motroni, G. Al. (3) for the Polymerization of Butadiene to Pure 1,4-Trans-Polybutadiene. Though This Catalyst Does Not Contain Organometal- Lic Compounds, the Polymerization of Butadiene Most Likely Involves a T Least. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1964**, 2 (4), 349–351.
- (7) Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3741–3747.
- (8) Fürstner, A. Olefin Metathesis and Beyond **. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3012–3043.
- (9) A. Juris; V. Balzani; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. von. Ru(II) POLYPIRIDINE COMPLEXES: PHOTOPHYSICS, PHOTOCHEMISTRY, ELETROCHEMISTRY, AND CHEMILUMINESCENCE. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- (10) Metera, K. L.; Ha, K. D.; Zhou, G.; Nayak, M. K.; Bazzi, H. S.; Juncker, D.; Sleiman, H. F. Luminescent Iridium(III)-Containing Block Copolymers: Self- Assembly into Biotin-Labeled Micelles for Biodetection Assays. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 6–11.
- (11) Chen, B.; Metera, K.; Sleiman, H. F. Biotin-Terminated Ruthenium Bipyridine Ring-Opening Metathesis Polymerization Copolymers: Synthesis and Self-Assembly with Streptavidin. *Macromolecules* **2005**, 38, 1084–1090.
- (12) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (20), 6841–6851.
- (13) Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (5), 269–277.
- (14) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595–6663.
- (15) Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D.; Bos, H. J. T.; Boulton, A. J.; Godly, E. W.; Griinanger, P.; Mcnaught, A. D.; Panico, R.; Rigaudy, J.; et al. GLOSSARY OF CLASS NAMES OF ORGANIC COMPOUNDS AND REACTIVE INTERMEDIATES BASED ON STRUCTURE. *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67 (819), 1307–1375.
- (16) Horn, S.; Dahms, K.; Senge, M. O. Synthetic Transformations of Porphyrins – Advances 2004-

2007. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2008**, 12 (10), 1053–1077.
- (17) Barona-Castaño, J. C.; Carmona-Vargas, C. C.; Brocksom, T. J.; De Oliveira, K. T.; Graça, M.; Neves, P. M. S.; Amparo, M.; Faustino, F. Porphyrins as Catalysts in Scalable Organic Reactions. *Molecules* **2016**, 21 (3), 310.
 - (18) Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. Research Advances in the Use of Tetrapyrrolic Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2004**, 73, 1–28.
 - (19) Moroni, L.; Gellini, C.; Salvi, P. R.; Marcelli, A.; Foggi, P. Excited States of Porphyrin Macrocycles. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112 (44), 11044–11051.
 - (20) Carvalho, C. M. B.; Brocksom, T. J.; de Oliveira, K. T. Tetrabenzoporphyrins: Synthetic Developments and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (8), 3302.
 - (21) de Oliveira, K. T.; Miller, L. Z.; McQuade, D. T. Exploiting Photooxygenations Mediated by Porphyrinoid Photocatalysts under Continuous Flow Conditions. *RSC Adv.* **2016**, 6 (16), 12717–12725.
 - (22) Lu, H.; Kobayashi, N. Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (10), 6184–6261.
 - (23) Rodrigues, J. M. M.; Farinha, A. S. F.; Muteto, P. V.; Woranovicz-Barreira, S. M.; Almeida Paz, F. a; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. a S.; Tomé, A. C.; Gomes, M. T. S. R.; Sessler, J. L.; et al. New Porphyrin Derivatives for Phosphate Anion Sensing in Both Organic and Aqueous Media. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (11), 1359–1361.
 - (24) Ma, D.; Liu, Z.; Zheng, Q.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Shi, Y.; Lin, J.; Xue, W. Star-Shaped Polymer Consisting of a Porphyrin Core and Poly (L -Lysine) Dendron Arms : Synthesis , Drug Delivery , and In Vitro Chemo / Photodynamic Therapy. 548–552.
 - (25) Wild, A.; Winter, A.; Schlu, F.; Winter, A. Advances in the Field of Pi-Conjugated 2,2':6',2''-terpyridines. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1459–1511.
 - (26) Winter, A.; Schubert, U. S. Chem Soc Rev Metallo-Supramolecular Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5311–5357.
 - (27) Zhou, G.; Harruna, I. I. Synthesis and Characterization of Addition - Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Macromolecules* **2004**, 37, 7132–7139.
 - (28) Rezvani, A.; Bazzi, H. S.; Chen, B.; Rakotondradany, F.; Sleiman, H. F.; V, M. U.; West, S. S.; Canada, H. A. Ruthenium (II) Dipyridoquinoxaline-Norbornene : Synthesis , Properties , Crystal Structure , and Use as a ROMP Monomer. **2004**, 43 (16), 2328–2334.
 - (29) Marin, V.; Holder, E.; Schubert, U. S. Polymeric Ruthenium Bipyridine Complexes : New Potential Materials for Polymer Solar Cells. **2003**, 374–385.
 - (30) Heller, M.; Schubert, U. S.; Stoffe, M.; München, T. U. Polystyrene with Pendant Mixed Functional Ruthenium (II) -Terpyridine Complexes. **2002**, No. ii, 411–415.
 - (31) Holder, E.; Meier, M. A. R.; Marin, V.; Schubert, U. S. New Soluble Functional Polymers by Free-Radical Copolymerization of Methacrylates and Bipyridine Ruthenium Complexes. **2003**, 3954–3964.
 - (32) Calzia, K. J.; Tew, G. N. Methacrylate Polymers Containing Metal Binding Ligands for Use in Supramolecular Materials: Random Copolymers Containing Terpyridines. **2002**, No. 3, 6090–6093.

- (33) Andres, P. R.; Schubert, U. S. Formation of Metallo-Polymers and -Macrocycles by Complexation of Alkyl- Linked Di-Terpyridines with Iron (II) Ions. *Synthesis (Stuttg)*. **2004**, 8, 1229–1238.
- (34) Andres, P. R.; Schubert, U. S. Metallo-Polymerization / -Cyclization of a C 16 -Bridged Di-Terpyridine Ligand and Iron (II) Ions. *Macromol. Rapid Commun*. **2004**, 25, 1371–1375.
- (35) Complexes, P. F.; Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Silva, B. F.; Simioni, A. R.; Tedesco, C.; Daniel, J. F. S.; Lima-neto, B. S.; Carlos, R. M.; Sa, U. V. De. Photoinduced Electron-Transfer Processes Based on Novel Bipyridine – Ru (II) Complex : Properties of. **2007**, 46 (14), 7305–7314.
- (36) Perrin, D. D.; Armarengo, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed.; Butterworth-Heinemann, 2009.
- (37) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, second.; Oxford University, 2012.
- (38) Pfeffer, F. M.; Kruger, P. E.; Gunnlaugsson, T. Anion Recognition and Anion-Mediated Self-Assembly with Thiourea-Functionalised Fused [3]polynorbornyl Frameworks. *Org. Biomol. Chem*. **2007**, 5 (12), 1894–1902.
- (39) Mulpuri, S. V.; Shin, J.; Shin, B.-G.; Greiner, A.; Yoon, D. Y. Synthesis and Characterization of Substituted Polynorbornene Derivatives. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52 (19), 4377–4386.
- (40) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, Third Edit.; John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- (41) Parkins, P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectra Interpretation*; Elsevier Ltd, 2011.
- (42) Carey, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, Fifth.; Springer, 2007.
- (43) Silverstein M.Robert, Webster X. Francis, K. J. D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 2005.
- (44) Kadish, K. M.; Han, B. C.; Franzen, M. M. Syntheses and Spectroscopic Characterization of and (T (P-Me₂N) F₄PP) M Where T (P-Me₂N) F₄PP Is the Dianion of Porphyrin and M = Co (II), Cu (II), or Ni (II). Structures of (TF₅PP) Co A ,. *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, 112 (14), 8364–8368.
- (45) Pedrosa, L. F.; Souza, B. M. C. De; Faustino, B. M. A. F. Porphyrin] Phosphoramidate Conjugates : Synthesis , Photostability and Singlet Oxygen Generation. *Aust. J. Chem*. **2011**, 64, 939–944.
- (46) Mackintosh, H. J.; Budd, M.; Mckeown, N. B. Catalysis by Microporous Phthalocyanine and Porphyrin Network Polymers. *J. Mater. Chem*. **2008**, 18, 573–578.
- (47) Battioni, P.; Brigaud, O.; Desvauxb, H.; Masuy, D.; Traylor, T. G. Preparation of Functionalized Polyhalogenated Tetraaryl- Porphyrins by Selective Substitution of the P-Fluorines of Meso- Tetra- (Pentafluorophenyl) Porphyrins. *Tetrahedron Lett*. **1991**, 32 (25), 2893–2896.
- (48) Samaroo, D.; Soll, C. E.; Todaro, L. J.; Drain, C. M. Efficient Microwave-Assisted Synthesis of Amine-Substituted Tetrakis (Pentafluorophenyl) Porphyrin. **2006**, No. 4.
- (49) Mcdonough, M. A.; Schofield, C. J.; Rose, N. R. Inhibition of Histone Demethylases by 4-Carboxy-2,2 ' -Bipyridyl Compounds. *ChemMedChem* **2011**, 6, 759–764.

- (50) Carey, F. A.; Sunderbg, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, Fifth.; Springer, 2007.
- (51) Tynan, E.; Jensen, P.; Kruger, P. E.; Lees, C.; Nieuwenhuyzen, M. Coordination and Hydrogen Bonded Networks Featuring 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine (H_2Dcbp): Structural Characterisation of H_2Dcbp , $[Co(Dcbp)(H_2O)_4]^{+}4H_2O$, and $\{[Cu(Dcbp)(H_2O)_2]^{+}2H_2O\}$ N. *Dalt. Trans.* **2003**, 1223–1228.
- (52) Pearson, P.; Bond, A. M.; Deacon, G. B.; Forsyth, C.; Spiccia, L. Synthesis and Characterisation of bis(2,2'-bipyridine)(4-Carboxy-4'-(pyrid-2-ylmethylamido)-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Di(hexafluorophosphate): Comparison of Spectroelectrochemical Properties with Related Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, 361 (3), 601–612.
- (53) Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. Ru (II) -Bipyridine Complexes in Supramolecular Systems, Devices and Machines. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1254–1266.
- (54) Yang, X.-J.; Janiak, C.; Heinze, J.; Drepper, F.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Klüfers, P. Heteroleptic 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridine Complexes of ruthenium(II): Spectral, Electrochemical, and Structural Investigations. *Inorganica Chim. Acta* **2001**, 318 (1–2), 103–116.
- (55) Zelewskyld, A. Von. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Electrochemical Behavior of Tris-Heteroleptic Ruthenium(II) Polypyridine Complexes. *Society* **1988**, No. 12, 3652–3655.
- (56) Sutthasupa, S.; Sanda, F.; Masuda, T. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Amino Acid-Functionalized Norbornene Diamide Monomers: Polymerization Behavior and Chiral Recognition Ability of the Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209 (9), 930–937.
- (57) Sutthasupa, S.; Terada, K.; Sanda, F.; Masuda, T. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Amino Acid-Functionalized Norbornene Diester Monomers. *Polymer (Guildf)*. **2007**, 48 (11), 3026–3032.
- (58) Sutthasupa, S.; Terada, K.; Sanda, F.; Masuda, T. Anionic Amphiphilic End-Linked Conetworks by the Combination of Quasiliving Carbocationic and Group Transfer Polymerizations. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.* **2006**, 47 (May), 4289–4301.
- (59) Gallinella, E.; Fortunato, B.; Mirone, P. Infrared and Raman Spectra and Vibrational Assignment of Cyclopentadiene. *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, 24, 345–362.

ANEXO 1-Espectro de RMN -¹H e ¹³C do composto **13** (NEN) em CDCl₃

ANEXO 2 – Espectro de COSY do composto **13**.

ANEXO 3 – Espectro de RMN – ^1H do composto **4** em CDCl_3 .

ANEXO 4 – Espectro de RMN - ^1H e ^{13}C do composto **5** em CDCl_3

ANEXO 5 – Espectro de RMN – ^1H e ^{13}C do composto 6 em CDCl_3 .

ANEXO 6 – Espectro de RMN – ^1H do composto **7** (NBE-TPPF) em CDCl_3

ANEXO 7 – Espectro de massa de alta resolução do composto 7.

TPPF20Norbitetra (+)_150303102639 #1 RT: 0.01 AV: 1 NL: 7.21E4
T: FTMS + p ESI Full ms [1300.00-2000.00]

ANEXO 8 – Espectro de RMN ^1H do composto **9** em CDCl_3 .

ANEXO 9 – Espectro de RMN – ^1H e ^{13}C do composto **10** em DMF-d₇.

ANEXO 10 - Espectro de RMN - ^1H e ^{13}C do composto **11** em CDCl_3

ANEXO 11 – Espectro de COSY e HSQC do composto **11**.

ANEXO 12 – Espectro de HMBC do composto **11**.

ANEXO 13 – Espectro de RMN – ^1H e ^{13}C do composto **12** (RuNBE) em CD_3CN .

ANEXO 14 – Espectro de HSQC do composto **12**.