

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELE MARIA MARTINS

**Amino complexo de Ru-dmsO como pré-catalisador para reação de
polimerização: estudo cinético e mecanístico**

São Carlos
2022

DANIELE MARIA MARTINS

Amino complexo de Ru-dmsso como pré-catalisador para reação de polimerização: estudo cinético e mecanístico

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

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

São Carlos
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data: 05/09/2022

Exemplar revisado

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

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Martins, Daniele Maria

Amino complexo de Ru-dmso como pré-catalisador para reação de polimerização: estudo cinético e mecanístico / Daniele Maria Martins. — São Carlos, 2022.

103 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

1. Ru-dmso. 2. Pré-catalisador. 3. Metátese. 4. ROMP. 5. Cinética de polimerização. I. Título.



*Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria A. Coradeli e Liberalino P. Martins.*

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio e carinho.

Ao professor Benedito S. Lima-Neto pela confiança no meu trabalho e orientação nesses anos de pesquisa.

Aos professores André L. Bogado e José L. S. Sá pela valiosa contribuição no exame de qualificação.

Aos meus queridos amigos, aos que torceram e sorriram comigo nessa jornada.

Aos colegas de laboratório que me receberam no Lab 02 da Inorgânica, quando eu ainda não sabia trabalhar com reações em atmosfera inerte, pelas discussões e pausas para o cafezinho.

Aos membros do grupo LaCOM (UNESP) pela rica troca científica.

Aos técnicos da CAQI-IQSC pela dedicação e ajuda no desenvolvimento dos experimentos.

Ao IQSC e USP pelo suporte institucional.

Ao CNPq pela bolsa concedida, nº 141021/2018-7, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

“We are capable of making precision chemical tools that might turn out useful – when not essential – for building big “chemical towers”.

(BRATSOS, I. 2018)

RESUMO

MARTINS, D. M. **Amino complexo de Ru-dmso como pré-catalisador para reação de polimerização: estudo cinético e mecanístico**. 2022. 103 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Nesse trabalho, um novo e eficiente pré-catalisador para metátese de olefinas foi desenvolvido. O amino complexo de Ru-dmso, *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃], denominado como [RuSdmap], foi sintetizado por rota simples e com alta pureza. Sua composição foi confirmada por diferentes técnicas, tais como UV-vis, RMN, massas, análise elementar e FTIR. Durante o estudo eletroquímico, processos de isomerização do ligante S-dmso para O-dmso, mostraram que o equilíbrio é 10⁹ vezes mais deslocado para formação da ligação Ru^{II}-Sdmso do que Ru^{II}-Odmso. A reatividade do [RuSdmap], como pré-catalisador, foi testada em reações de ROMP de norborneno (NBE). A espécie ativa na catálise foi gerada *in situ* quando [RuSdmap] reagiu com etil diazo acetato (EDA). Polimerizações renderam 70 % de conversão, a 25 °C, e massas moleculares da ordem de 10⁴ g mol⁻¹. Nas condições cinéticas estudadas, a constante de iniciação foi menor que a de propagação para ROMP de NBE. Baseado nesses resultados, a proposta para o mecanismo de ROMP é que o [RuSdmap] reage com EDA para formar uma espécie metal-carbeno hexacoordenada. Essa reage com NBE e o sinergismo, entre a amina coordenada e o monômero, ativa a catálise para formação de polímero. O [RuSdmap] catalisa reações de dimerização do EDA e, na presença de NBE, mostrou-se mais seletivo para polimerização. A atividade catalítica foi aperfeiçoada com a adição de EDA e NBE ao mesmo meio reacional, deslocando o equilíbrio para formação de polímero.

Palavras-chave: Ru-dmso, Pré-catalisador, Metátese, ROMP, Cinética de polimerização.

ABSTRACT

MARTINS, D. M. **Amine Ru-dmso complex as pre-catalyst for polymerization reaction: kinetic and mechanistic studies**. 2022. 103 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

In this work, a new and efficient pre-catalyst for olefin metathesis was developed. The amino Ru-dmso complex, *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃], labeled [RuSdmap], was obtained by a simple synthesis route with high purity. Its composition was confirmed by different techniques, such as UV-vis, NMR, mass, elemental analysis, and FTIR. During the electrochemical study of [RuSdmap], isomerization processes of the ligand S-dmso to O-dmso showed that the equilibrium is 10⁹ times more shifted for binding to Ru^{II}-Sdmso than the Ru^{II}-Odmso. The reactivity of [RuSdmap] was tested for ROMP reaction of norbornene (NBE). The species active in catalysis was generated in situ by reaction of [RuSdmap] with ethyl diazo acetate (EDA). Polymerizations yielded 70% of conversion at 25 °C and molecular weights of 10⁴ g mol⁻¹. Under the conditions studied, the initiation constant is slower than the propagation constant for the ROMP of NBE. Based on these results, the ROMP mechanism proposal is that [RuSdmap] reacts with EDA to produce the hexacoordinated metal-carbene. This species reacts with NBE, and the synergistic effect between amine and monomer, activates the catalysis for polymer formation. The [RuSdmap] catalyzed the dimerization of EDA and, in the presence of NBE, showed a better selectivity for polymerization. The catalytic activity was improved by the addition of EDA and NBE, in the same reaction medium, shifting the equilibrium towards the polymer formation.

Keywords: Ru-dmso, Pre-catalyst, Metathesis, ROMP, Polymerization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Esquema reacional do mecanismo de metátese de olefina. | 15 |
| Figura 2 - Principais tipos de reações de metátese de olefinas. Metátese Cruzada (CM), metátese por fechamento do anel (RCM), metátese por abertura do anel (ROM), polimerização via metátese por abertura do anel (ROMP), metátese de dienos acíclicos (ADMET). | 16 |
| Figura 3 - Ilustração das etapas do mecanismo geral de ROMP. | 18 |
| Figura 4 - Exemplos de reações de metátese secundária em reações de ROMP. | 19 |
| Figura 5 - Exemplos de catalisadores de Schrock e Grubbs de 1ª (1), 2ª geração (2) e Hoveyda-Grubbs (3). | 21 |
| Figura 6 - Ilustração para as três formas canônicas do dmsu, com as duas primeiras sendo as componentes principais. | 24 |
| Figura 7 - Espectro de RMN ¹ H do <i>o</i> -xileno usado como padrão interno nos estudos de cinética de polimerização; CDCl ₃ a 25 °C. | 33 |
| Figura 8 - Ilustração da rota de síntese do complexo [RuSdmap]. | 34 |
| Figura 9 - Espectro de massas ESI-MS no modo positivo em varredura completa do complexo [RuSdmap], em MeOH. Inserção gráfica para visualização do padrão isotópico. | 34 |
| Figura 10 - Espectros vibracionais FTIR obtidos para a) amina livre (DMAP), b) [RuCl ₂ (dmap)(S-dmsu) ₃] e c) <i>fac</i> -[RuCl ₂ (O-dmsu)(S-dmsu) ₃], em pastilhas de KBr. | 35 |
| Figura 11 - Atribuição dos sinais no espectro de RMN ¹ H do [RuSdmap], em CDCl ₃ a 25 °C. | 37 |
| Figura 12 - Espectros de RMN ¹ H de a) DMAP livre, b) [RuCl ₂ (O-dmsu)(S-dmsu) ₃] e c) [RuCl ₂ (dmap)(S-dmsu) ₃], em CDCl ₃ a 25 °C. | 38 |
| Figura 13 - Espectros de RMN ¹³ C{ ¹ H} de a) amina DMAP livre, b) complexo [RuCl ₂ (O-dmsu)(S-dmsu) ₃] e c) complexo [RuCl ₂ (dmap)(S-dmsu) ₃], em CDCl ₃ a 25 °C. ... | 39 |
| Figura 14 - Espectros na região UV-vis do complexo [RuSdmap] em CH ₂ Cl ₂ a 25 °C, em função das concentrações de soluções independentes. Inserção gráfica para determinação da absorvidade molar (ξ) para as bandas de absorção em 356 e 285 nm. | 40 |
| Figura 15 - Voltamogramas cíclicos da solução de [RuSdmap] em CH ₂ Cl ₂ -TBAH (0,1 mol L ⁻¹) a 100 mV s ⁻¹ a 25 °C; varredura no sentido anódico ($E_{ini} = 0$ V, linha sólida) e sentido catódico após tempo de equilíbrio de 60 s ($E_{ini} = +1,7$ V, linha tracejada). A numeração está associada às espécies no esquema da Figura 16. | 41 |
| Figura 16 – Esquema dos processos químico e eletroquímicos para complexo [RuSdmap]. | 41 |
| Figura 17 - Voltamogramas cíclicos da solução de [RuSdmap] em CH ₂ Cl ₂ -TBAH (0,1M): iniciando em a) $E_{ini}=0$ V ou b) $E_{ini}=+ 1,7$ V com tempo de equilíbrio de 60 s, a velocidades de varredura 5 e 1000 mV s ⁻¹ e corrente de fundo 50 μ A. | 44 |
| Figura 18 - a) Primeira e b) segunda derivadas dos voltamogramas da Figura 17.a Demonstração da obtenção dos valores de E_a e $E^{(i)}$ obtidos a partir da onda anódica; [RuSdmap] em CH ₂ Cl ₂ -TBAH (0,1 mol L ⁻¹). | 45 |
| Figura 19 - Voltamograma cíclico da solução de [RuSdmap] em CH ₂ Cl ₂ -TBAH (0,1 mol L ⁻¹), 200 mV s ⁻¹ a 25 °C. Demonstração da obtenção dos valores de E_{c1} (potencial do pico catódico) obtidos a partir da onda anódica. | 46 |
| Figura 20 - Dependência dos potenciais eletroquímicos de [RuSdmap] sobre a velocidade de varredura, obtidos a partir da varredura na direção anódica em CH ₂ Cl ₂ | 47 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21 - Gráfico do i_{c1}/i_{c2} em função de $1/v$, obtido a partir dos voltamogramas com $E_{ini} = +1,7$ V e ajuste linear com extrapolação $v \rightarrow \infty$ para obter $K_{O \rightarrow S}^{III}$ | 48 |
| Figura 22 - Gráfico de $\ln(i_{a1}/v_{1/2})$ em função de $1/v$ para obtenção de $K_{O \rightarrow S}^{II}$ | 49 |
| Figura 23 - Voltamogramas cíclicos (a) varredura em $E_{ini} = 0$ V (linha sólida) e $E_{ini} = +1,7$ V (linha tracejada) após tempo de equilíbrio de 60 s; (b) evolução dos voltamogramas do 1° ao 4° ciclo, $E_{ini} = 0$ V; [RuSdmap] em CH_3CN -TBAH (0,1 mol L ⁻¹), 0,2 V s ⁻¹ a 25 °C, corrente de fundo de 100 µA. | 51 |
| Figura 24 - Esquema para reação de ROMP de NBE com o pré-catalisador [RuSdmap] e EDA como fonte carbeno iniciador..... | 52 |
| Figura 25 - Cromatogramas obtidos da ROMP de NBE com [RuSdmap]; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 60/5/1, em $CHCl_3$ | 54 |
| Figura 26 - Espectro de RMN ¹ H e atribuição dos sinais dos isômeros <i>cis/trans</i> do polinorborno.* | 56 |
| Figura 27 - Espectro de ATR-FTIR do pNBE. Destaque para as bandas características da formação do polímero..... | 57 |
| Figura 28 - Fotografia do tubo de RMN com mistura reacional de [RuSdmap] após adição EDA e evolução de N ₂ , em destaque no retângulo azul; [EDA]/[Ru]=10 a 25 °C. | 58 |
| Figura 29 - Fotografias do tubo de reação nas etapas a) solução de NBE em $CDCl_3$ com <i>o</i> -xileno e [RuSdmap]; b) após adição do EDA e c) final da reação. | 59 |
| Figura 30 - a) Espectros de RMN ¹ H obtidos para ROMP de NBE com [RuSdmap] em $CDCl_3$, [NBE]/[EDA]/[Ru]=60/5/1 em função do tempo de reação e b) destaque para formação dos isômeros <i>trans</i> e <i>cis</i> -pNBE. | 60 |
| Figura 31 - Esquema do mecanismo reacional de polimerização, onde M é o monômero, Ru é o pré-catalisador e EDA é a fonte carbeno. | 61 |
| Figura 32 - Efeito da temperatura de ROMP na a) conversão de monômero e b) velocidade de polimerização (R_p) em função do tempo de reação; com [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em $CDCl_3$ | 63 |
| Figura 33 - Gráficos de velocidade de primeira-ordem para determinação da constante de velocidade cinética aparente, k_{app} , da reação de ROMP de NBE com [RuSdmap], [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em $CDCl_3$ | 64 |
| Figura 34 - Gráfico de Arrhenius ($\ln(k_{app})$ versus $1/T$); gráfico de Eyring ($-\ln(k_{app}/T)$ em função de $1/T$). Estimativa da energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do estado de transição para reação de ROMP; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em $CDCl_3$ | 65 |
| Figura 35 - Gráfico de k_{obs} em função da [NBE] para reação de ROMP de NBE com [RuSdmap]; [EDA]/[Ru]= 5/1 a 25 °C, em $CDCl_3$. Inserção do ajuste linear para determinação do valor de k_p | 68 |
| Figura 36 - Evolução espectral para reação de ROMP de NBE com [RuSdmap] [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em $CHCl_3$ a 25 °C. Inserção da variação de absorvância em 356 nm em função do tempo de reação..... | 70 |
| Figura 37 - Valores de k_i em função da [NBE] obtidos para ROMP de NBE com [RuSdmap]. [EDA]/[Ru] = 5 a 25 °C, em $CHCl_3$. Dados obtidos em 356 nm. | 70 |
| Figura 38 - Seletividade na dimerização de EDA catalisada pelo complexo [RuSdmap], onde L= S-dmso e L'= dmap. | 71 |
| Figura 39 - Atribuição dos sinais de RMN ¹ H a) dietil maleato (DEM) e b) dietil fumarato (DEF) obtidos na reação de [RuSdmap] com EDA, em $CDCl_3$ a 25 °C; [EDA]/[Ru] = 5. | 72 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 40 - Evolução das intensidades relativas dos dímeros DEM e DEF em função do tempo de reação obtidos nas reações de dimerização ($[EDA]/[Ru] = 5$) (símbolo preenchido) e polimerização ($[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$) (símbolo vazio); $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 73 |
| Figura 41 - Espectros de RMN ^1H para reação de $[RuSdmap]$ com EDA. a) todo espectro e b) destaque para desenvolvimento dos sinais de dmsso quando a espécie metal-carbeno é formada. $[EDA]/[Ru] = 5$ em $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 76 |
| Figura 42 - Espectros de RMN ^1H para reação de ROMP de NBE, a) todo espectro e b) destaque para região dos sinais de dmsso durante a reação $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$, em $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 77 |
| Figura 43 - Região do espectro de RMN ^1H para reação de $[RuSdmap]$ com EDA; $[EDA]/[Ru] = 5$, em $CDCl_3$ | 78 |
| Figura 44 - Espectros de massas obtido da solução reacional de $[RuSdmap]$ com EDA em metanol. a) ESI/MS em varredura completa no modo positivo (4 kV), região isotópica do íon 537 m/z b) espectro dos produtos de fragmentação de 537 m/z usando CID, 20 eV. | 80 |
| Figura 45 - Proposta de padrão de fragmentação proposto para $[RuCl_2(dmap)(dmsso)_2(=CHCOO_2Et)]$, a partir dos resultados da Figura 44.b. | 81 |
| Figura 46 - Ilustração do esquema proposto de ciclo catalítico para a ROMP de NBE usando o complexo $[RuSdmap]$ como pré-catalisador. | 82 |
| Figura 47 - Esquema proposto para rotas de terminação quando ligante dmsso se reordenado nas espécies E-G. | 84 |
| Figura 48 - Esquema proposto para as reações de transferência de cadeia em reações de ROMP usando o complexo $[RuSdmap]$ | 85 |
| Figura 49 - Esquema do ciclo catalítico proposto para a ROMP de NBE e reação de dimerização do EDA usando o complexo $[RuSdmap]$ | 86 |
| Figura 50 - Evolução dos sinais nos espectros de RMN ^1H para reação de ROMP com $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 100/5/1$ em $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 87 |
| Figura 51 - Perfil reacional gerado a partir da ROMP de NBE por RMN ^1H monitorando a adição de EDA em sequência. | 89 |
| Figura 52 - Espectros de RMN ^1H obtidos para ROMP de NBE monitorando a adição em sequência de monômero (NBE) e fonte carbeno (EDA). Destaques para melhor visualização das regiões com do a) NBE e b) EDA. | 90 |
| Figura 53 - Evolução dos sinais dos espectros de RMN ^1H da Figura 51 para reação de ROMP com adição de NBE e EDA. | 91 |
| Figura 54 - Espectros de RMN ^1H , em $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de: (A) DMAP livre; (B) $[RuCl_2(O-dmsso)(S-dmsso)_3]$; e dos produtos obtidos em diferentes condições de síntese: (C) B com 3 DMAP, refluxo/2 h; (D) B com 6 DMAP, refluxo/2 h; (E) B com 6 DMAP, $CH_2Cl_2/CHCl_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Atribuição das frequências vibracionais obtidas dos espectros de FTIR para amostras de amina livre (DMAP), $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dms})_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{O-dms})_3]$. | 36 |
| Tabela 2 - Processos químicos e eletroquímicos para o estudo com o complexo $[\text{RuSdmap}]$. | 42 |
| Tabela 3 - Valores das constantes cinéticas e termodinâmicas obtidos para o estudos com $[\text{RuSdmap}]$ a 25 °C em CH_2Cl_2 ; $E_{1/2}(\text{S}) = 1,41$ e $E_{1/2}(\text{O}) = 0,85$. | 50 |
| Tabela 4 - Valores de M_n , IPD e rendimento para reações de ROMP de NBE com $[\text{RuSdmap}]$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5$, em CHCl_3 a 25 °C por 25 minutos. | 52 |
| Tabela 5 - Valores de M_n e IPD em função do tempo de reação da ROMP com $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/5/1$, em CHCl_3 a 25 °C. | 53 |
| Tabela 6 - Influência da temperatura de reação sobre os valores de M_n e IPD na ROMP de NBE com $[\text{RuSdmap}]$; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 60/5/1$, em CHCl_3 . | 54 |
| Tabela 7 - Influência da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ sobre os valores de M_n , IPD e conversão para ROMP de NBE. $[\text{Ru}] = 3 \text{ mM}$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5$, CHCl_3 a 25 °C por 50 minutos de reação. | 55 |
| Tabela 8 - Influência da razão $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ nos valores de M_n , IPD e conversão para ROMP com $[\text{RuSdmap}]$; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 60/1$, em CHCl_3 a 25 °C. | 55 |
| Tabela 9 - Constante de velocidade de primeira ordem observada para ROMP de NBE com $[\text{RuSdmap}]$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5$ a 25 °C, em CDCl_3 . | 67 |
| Tabela 10 - Valores de k_{obs} em função da $[\text{EDA}]$ da reação de ROMP com $[\text{RuSdmap}]$ a 25 °C, em CDCl_3 ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50$, $[\text{Ru}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. | 69 |
| Tabela 11 - Consumo de EDA para formação de dímeros e polímero e razão DEM/DEF a diferentes temperaturas de reação; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10/5/1$, em CDCl_3 . | 74 |
| Tabela 12 - Consumo de EDA para formação de pNBE e dímeros nas reações variando as razões de $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$, em CDCl_3 a 25°C em 23 minutos. | 75 |
| Tabela 13 - Resultados para ROMP de NBE com adição de NBu_4ClO_4 , $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{NBu}_4\text{ClO}_4]/[\text{Ru}] = 5000/5/25/1$ em CHCl_3 a 25 °C. | 88 |

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

- ADMET** - Metátese de Dienos Acíclicos (*Acyclic Dien METathesis*)
- CM** - Metátese Cruzada (*Cross Metathesis*)
- CID** - dissociação induzida por colisão
- δ - deslocamento químico
- DDM** - dietil dialil malonato
- DEM** - dietilmaleato
- DEF** - dietilfumarato
- DMAP** - 4-dimetilaminopiridina
- dmsO** - dimetilsulfóxido
- ESI-MS** - espectrometria de massas com ionização por eletrospray
- eV** - elétron-volt
- $E_{1/2}$ - Potencial de meia onda
- E_{pa} - Potencial de pico anódico
- E_{pc} - Potencial de pico catódico
- E^0 - Potencial eletroquímico padrão
- E° - Potencial de borda
- E^i - Potencial de inflexão
- EDA** - etil diazo acetato
- EVE** - éter etílico vinílico
- FTIR** - Infravermelho com Transformada de Fourier
- Hz** - *Hertz*
- IPD** - índice de polidispersividade (M_w/M_n)
- J** - constante de acoplamento
- kV** - quilovolt
- MLCT** - Transferência de Carga Metal-Ligante
- mM** - milimolar
- M_n - massa molar numérica média
- m/z** - relação massa/carga
- NBE** - biciclo[2,2,1]hept-2-eno; Norborneno
- Q-dmsO** - ligante dimetilsulfóxido coordenado ao metal pelo átomo de oxigênio
- pNBE** - polinorborneno
- ppm** - partes por milhão

RCM - Metátese por fechamento do anel (*Ring-Closing Metathesis*)

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

R_p - velocidade de polimerização

ROM - Metátese por abertura do anel (*Ring-Opening Metathesis*)

ROMP - Polimerização via metátese por abertura do anel (*Ring Opening Metathesis Polymerization*)

[RuSdmap] - complexo *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃]

S-dmso - ligante dimetilsulfóxido coordenado ao metal pelo átomo de enxofre

SEC - cromatografia por exclusão de tamanho (*Size Exclusion Chromatography*)

UV-vis - espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível

VC - Voltametria Cíclica

1 INTRODUÇÃO

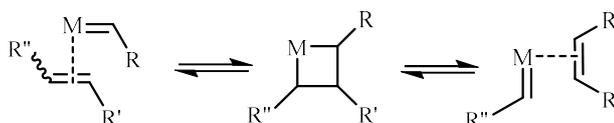
1.1 Metátese de olefinas

No sentido gramatical, a palavra metátese, derivado do grego une os termos *meta* (mudança) e *tithemi* (lugar). (IVIN; MOL, 1997) No sentido químico, a metátese descreve a “troca de posições”. De maneira específica, é a troca de ligações covalentes entre dois alcenos (olefinas) ou entre um alceno e um alcino. Se tratando de olefinas, na presença de um complexo metal-carbeno, as ligações duplas carbono-carbono (C=C) são redistribuídas no esqueleto carbônico. Representando, assim, um método catalítico de quebra e formação de ligações múltiplas carbono-carbono.

Desde a sua descoberta na década de 50, a reação de metátese de olefinas tem ganhado destaque na área de química orgânica. Atualmente, é uma das reações mais relevante para formação de ligações C–C e provem uma rota sintética de alcenos e polímeros dificilmente preparados por outros métodos. (GRUBBS; WENZEL, 2015; OGBA et al., 2018; SUTTHASUPA; SHIOTSUKI; SANDA, 2010) Alguns exemplos são a síntese de neohexeno por dímeros de isobuteno, conversão de detergente pelo processo *shell* e síntese de fármacos. (HIGMAN; LUMMISS; FOGG, 2016; PHILLIPS, 2020)

No ano de 1971, os pesquisadores Chauvin e Hérisson propuseram o mecanismo para metátese de olefina, ilustrado na Figura 1. Esta proposta envolve a interconversão de uma olefina e um complexo metal-carbeno. O processo ocorre, necessariamente, via um intermediário ciclometalobutano pela alternância de cicloadição [2+2] e de cicloversão. (CHAUVIN, 2006; HERISSON; CHAUVIN, 1971)

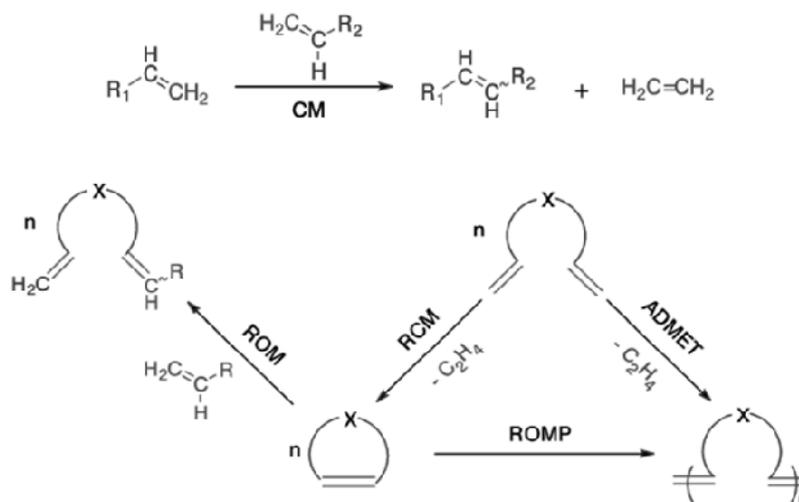
Figura 1 – Esquema reacional do mecanismo de metátese de olefina.



Fonte: Adaptado de (NELSON et al., 2014).

Este mecanismo se aplica a distintas reações de metátese devido à variedade de olefinas capazes de reagir ou serem formadas. (GRUBBS; WENZEL, 2015) Alguns exemplos dos principais tipos dessas reações são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Principais tipos de reações de metátese de olefinas. Metátese Cruzada (**CM**), metátese por fechamento do anel (**RCM**), metátese por abertura do anel (**ROM**), polimerização via metátese por abertura do anel (**ROMP**), metátese de dienos acíclicos (**ADMET**).



Fonte: Adaptada de (GRUBBS; WENZEL, 2015).

A reação de Metátese Cruzada (CM) ocorre quando duas olefinas acíclicas reagem entre si. Os produtos gerados podem possuir conformação *E* ou *Z*. Quando os reagentes são olefinas terminais, a liberação de eteno desloca o equilíbrio para formação dos produtos. O termo autometátese (do inglês *self-metathesis*) se refere à reação entre olefinas iguais. (CONNON; BLECHERT, 2003)

Na polimerização via metátese por abertura do anel (ROMP), a força motriz da reação é a liberação da tensão anelar da olefina cíclica. Quando a olefina apenas abre, sem formar polímero, ocorre a metátese por abertura do anel (ROM). A reação oposta a ROM é a metátese por fechamento do anel (RCM). Na RCM ocorre o acoplamento intramolecular de duas olefinas, resultando em uma olefina cíclica. Essa reação, em geral, é energeticamente desfavorável devido à tensão anelar dos produtos, mas pode ser favorecida pela liberação de gás eteno.

A metátese de dienos acíclicos (ADMET) é uma reação intermolecular de uma diolefina para síntese de oligômeros ou polímeros. Sua força motriz também é a

liberação de gás etileno. Embora as estruturas gerais dos polímeros obtidos por ROMP e ADMET sejam ilustráveis da mesma forma, um tratamento diferente é necessário a partir do ponto de vista de cinética de polimerização (Figura 2). A ROMP envolve polimerização em cadeia, enquanto a ADMET é um processo de polimerização de crescimento em etapas.

1.2 Polimerização via metátese por abertura do anel (ROMP)

Em ROMP, a polimerização libera a tensão anelar do monômero cíclico, acompanhado de uma diminuição na entropia do sistema. Desta forma, os monômeros mais usados na ROMP são as olefinas cíclicas com considerável tensão anelar ($>20 \text{ kJ mol}^{-1}$). Alguns exemplos são norborneno, ciclobuteno, ciclopenteno e *cis*-cicloocteno. (BENSON et al., 1969) Frequentemente, o NBE é usado como monômero teste em reações cinéticas e para avaliação do controle estereoseletivo de catalisadores.

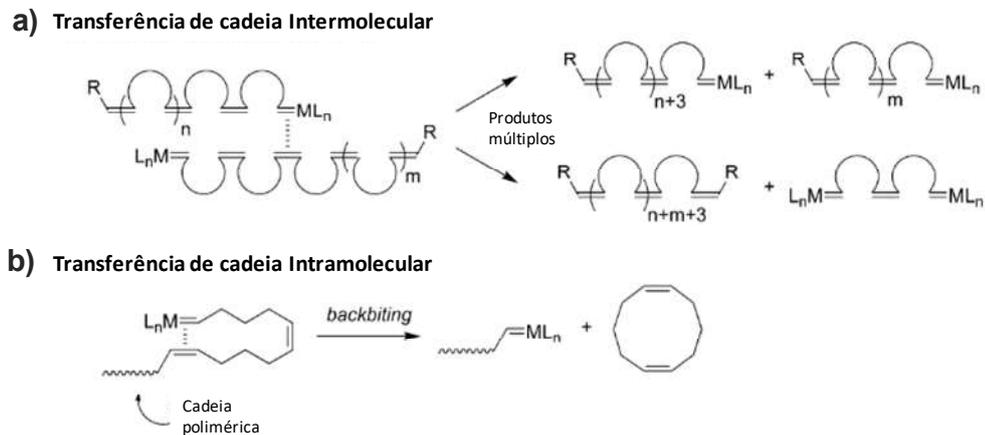
Uma característica importante da reação de ROMP é preservar a insaturação do monômero, resultando em alto grau de insaturação ao longo da cadeia polimérica. Estas insaturações conferem propriedades físico-químicas específicas aos polímeros, além de poderem ser utilizadas em hidrogenação e funcionalização na síntese de moléculas complexas. (GRUBBS; WENZEL, 2015)

As principais etapas do mecanismo de ROMP são representadas na Figura 3. (SUTTHASUPA; SHIOTSUKI; SANDA, 2010) Para complexos que não possuem um ligante carbeno em sua estrutura, a espécie ativa é gerada *in situ*, no período de indução (Figura 3.a). Nesta etapa, uma espécie carbeno reage com o centro metálico para gerar o metal-carbeno ativo. (IVIN; MOL, 1997)

Na etapa de iniciação, a primeira unidade monomérica se coordena ao complexo metal-carbeno (Figura 3.b). Em seguida, uma cicloadição $[2\pi + 2\pi]$ produz um intermediário ciclometalobutano. Esta espécie pode reverter ao metal-carbeno ou abrir via retrocicloadição, gerando uma olefina que ainda é ligada ao metal-carbeno.

uma cadeia polimérica ativa de peso molecular reduzido e uma espécie cíclica. Ambas as reações de transferência de cadeia resultam no aumento da polidispersividade do produto polimérico. (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007)

Figura 4 - Exemplos de reações de metátese secundária em reações de ROMP.



Fonte: Adaptado de (SUTTHASUPA; SHIOTSUKI; SANDA, 2010).

1.3 Catalisadores para reação de metátese de olefinas

A metátese de olefinas é geralmente uma reação reversível e requer um catalisador apropriado para alcançar o equilíbrio em um tempo factível. (GRUBBS; WENZEL, 2015; IVIN; MOL, 1997) Os primeiros catalisadores para metátese eram sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos. Nesses casos, o catalisador era gerado *in situ*. Nesse caso, insuficientemente definido, composto por sais de metais de transição combinados com agentes alquilantes do grupo principal. Alguns exemplos são: $WOCl_4/EtAlCl_2$, $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$, $ReCl_5/EtAlCl_2$ e $MoCl_5/Et_3Al$. (IVIN; MOL, 1997)

Em outros casos, catalisadores de metais de transição foram depositados sobre superfícies metal-óxido, tais como Al_2O_3 e SiO_2 , ou foram ligados quimicamente a polímeros. Estes sistemas ainda têm destaque em aplicações comerciais, devido ao seu custo baixo. No entanto, o uso destes catalisadores é limitado às condições extremas e uso de ácidos de Lewis necessários no pré-tratamento, os quais são incompatíveis com muitos grupos funcionais. Além disso, em diversos casos, a etapa de iniciação é muito lenta e resulta em uma

concentração baixa de catalisador ativo para metátese e difícil controle da reatividade. (TRNKA; GRUBBS, 2001)

Uma grande mudança na área de catalisadores teve início com a elucidação do mecanismo por Chauvin (Figura 3). Este pesquisador demonstrou que um complexo metal-carbeno é a espécie que inicia a reação, e que o ciclometalobutano é um intermediário essencial para que a reação aconteça. (CHAUVIN, 2006) Isto influenciou no desenvolvimento, pela formulação racional, de um complexo metal-carbeno eficiente para catalisar este tipo de reação.

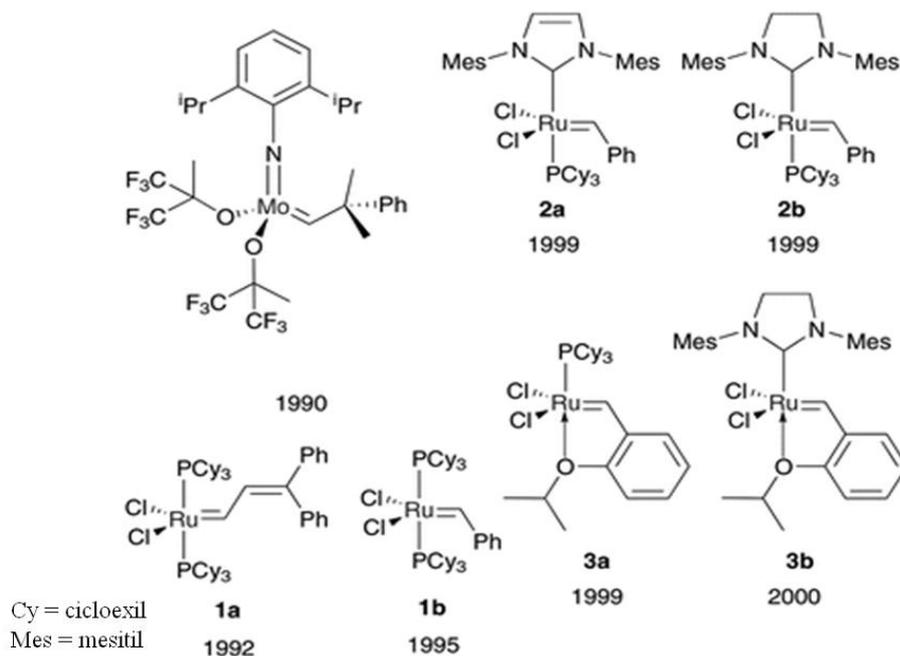
Katz registrou o primeiro uso de um metal-carbeno, isolado na iniciação de metátese de etileno substituído. (KATZ; MCGINNIS, 1975) Os primeiros resultados foram publicados com $W(CO)_5(=CPh_2)$, o qual reage com isobuteno para formar 1,1-difeniletileno em reação de metátese. (CASEY; BURKHARDT, 1974) No entanto, estes complexos não foram bem determinados na época.

O sucesso da metátese deu-se pelo desenvolvimento de catalisadores metal-carbeno ativos, seletivos e eficientes. (HOLLAND, 2015) Uma classe importante desses catalisadores é a de metal-carbeno bem-definidos. Estes compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e suas composições bem estabelecidas.

Estes sistemas foram desenvolvidos na década de 1990 e podem ser divididos em duas famílias. A primeira, metal-alquilidenos do tipo Schrock com centro metálico d^0 (Ta, Mo, W, Re). A segunda, metal-carbenos do tipo Grubbs que são de rutênio. (MÜLLER et al., 2019) O desenvolvimento dos catalisadores por Grubbs e Schrock impulsionou as análises dos mecanismos, controle da atividade catalítica pela modulação e escolha dos ligantes. (GRUBBS, 2007; SCHROCK, 2006)

Devido a tal relevância, em 2005, os principais inventores do método de metátese em síntese orgânica, Chauvin, Grubbs e Schrock, foram laureados com o Prêmio Nobel de Química. (CHAUVIN, 2006; GRUBBS, 2006; SCHROCK, 2006) A Figura 5 apresenta alguns exemplos de catalisadores de Schrock e Grubbs. (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; GRUBBS, 2007; LEITGEB; WAPPEL; SLUGOVIC, 2010)

Figura 5 – Exemplos de catalisadores de Schrock e Grubbs de 1ª (1), 2ª geração (2) e Hoveyda-Grubbs (3).



Fonte: Adaptado de (TOMASEK; SCHATZ, 2013).

O catalisador de Schrock, com centro metálico de molibdênio exibe alta atividade. Algumas algumas limitações para aplicação são devido à oxofilicidade do centro metálico e intolerância a grupos funcionais aldeídos e álcoois presentes em substâncias biológicas. (SCHROCK et al., 1990)

Os catalisadores de Grubbs, contendo centro metálico de rutênio, são notáveis para aplicações práticas, mostrando superar algumas limitações dos catalisadores de Shrock. (GRUBBS, 1994) Em especial, a inserção de ligante carbeno N-heterocíclico (NHC) é benéfica para modulação da reatividade catalítica, resultando em atividade de metátese alta e tolerância a grupos funcionais, oxigênio atmosférico e umidade (Figura 5).

Os complexos de rutênio são particularmente interessantes, devido à sua simplicidade de síntese e por poderem ser cineticamente estáveis em diferentes estados de oxidação. (MASTERS, 1980) Para prevenir reações não desejadas ou interações com o centro metálico, as quais interferem na atividade catalítica, metais com alta tolerância a grupos funcionais são necessários. (GRUBBS, 1994)

Em aspectos eletrônicos, o rutênio, com mais elétrons *d* entre o Ti, W ou Mo, é considerado o metal mais mole da série. Olefinas, comparadas a aldeídos, cetonas e ésteres, pertencem preferencialmente ao grupo funcional mole (*soft*). Conseqüentemente, o Ru tende a apresentar a maior afinidade por olefinas e alta tolerância a grupos funcionais como catalisador de metátese. (GRUBBS, 1994)

Além da natureza eletrônica do centro metálico no complexo metal-carbeno, os efeitos eletrônicos e estéreos dos **ligantes ancilares** podem resultar em catalisadores capazes de promover metátese com alta eficiência. Ligantes ancilares exercem a função de modular o ambiente estéreo e eletrônico na esfera de coordenação do centro metálico. Tipicamente fosfinas, aminas e carbenos N-heterocíclicos (NHC), por exemplo, têm sido aplicados eficientemente. (DAY; FOGG, 2018; FRENZEL; NUYKEN, 2002; NAGARKAR; KILBINGER, 2015; ULMAN; BELDERRAIN; GRUBBS, 2000)

1.4 Catalisadores e estudos mecanísticos

Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para obtenção dos catalisadores bem definidos de rutênio, hoje comercialmente conhecidos como 1^a-3^a geração de Grubbs, (GRUBBS, 2007) e outros similares. (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; LEITGEB; WAPPEL; SLUGOVIC, 2010) Nesses estudos foi possível compreender os fatores que governam as etapas das reações e o efeito dos ligantes sobre a atividade do catalisador, resultando em materiais com estrutura e propriedades específicas.

Um dos exemplos é o catalisador de Grubbs $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$. Em reações de metátese de olefinas é muito eficiente e altamente tolerante a grupos funcionais. (GRUBBS, 2007) Estudos mecanísticos mostraram que PCy_3 é dissociado a partir do catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ para que ocorra a coordenação da olefina. O caráter eletrônico doador e o volume da PCy_3 ainda coordenada é fator decisivo para a estabilização das espécies intermediárias geradas durante esta etapa dissociativa.

Comparativamente, quando as duas fosfinas estão coordenadas ao centro metálico, a reação pode acontecer, mas a atividade catalítica é muito menos eficiente. Ainda, quando a espécie rutênio-benzilideno com 14 elétrons é gerada,

o PCy₃ em solução não é necessária no ciclo catalítico e participa de processos de decomposição. (FÜRSTNER, 2000)

Diante disso, embora os catalisadores de Schrock e de Grubbs se destaquem e sejam comercializados, diversos grupos de pesquisa têm se voltado para o desenvolvimento de espécies ativas geradas *in situ* a partir de pré-catalisadores de rutênio. (COLACINO; MARTINEZ; LAMATY, 2007; CRUZ et al., 2019) Como exemplo, tem-se o complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)(PCy)] com 18 elétrons. Quando ativado com carbeno (trimetilsilildiazometano; TMSD) é um versátil e eficiente catalisador para ROMP de olefinas cíclicas de baixa e alta tensão anelar. (DEMONCEAU et al., 1997)

Algumas das vantagens de sistemas catalíticos gerados *in situ* são metodologias de baixo custo e aplicação de complexos simples de rutênio 18 elétrons. Estes compostos são ativos para metátese quando reagidos com uma fonte carbeno. Além disso, uma importante função de catalisadores do tipo não-carbeno é o entendimento da química de organometálicos, o que também pode levar a outras aplicações promissoras em catálise.

1.4.1 Novos catalisadores e pesquisa no Grupo de Química Inorgânica e Analítica

Distintos estudos, desde a investigação da influência dos ligantes ancilares a reações de decomposição dos catalisadores, têm guiado o desenvolvimento de catalisadores e reações futuras. Atualmente, é bem conhecido que não existe um único pré-catalisador excelente para todas as reações de metátese. A vasta disponibilidade de detalhes mecanísticos na literatura tem permitido que os usuários finais da tecnologia de metátese selecionem um balanço apropriado de velocidade de iniciação, propagação e estabilidade térmica, baseado nas suas aplicações específicas.

Evidentemente que trabalhos futuros continuarão a buscar novos catalisadores com novos perfis de reatividade, bem como diferentes metodologias sintéticas e materiais. (NELSON et al., 2014) Esforços têm sido direcionados para sintetizar catalisadores que possam ser estocados e manipulados sem grandes

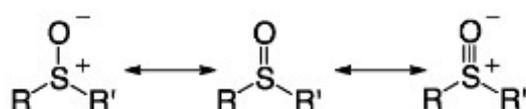
restrições a umidade, ar, luz e calor. Alguns outros objetivos com relevância industrial incluem altos rendimentos, facilidade de síntese e purificação, insumos baratos, além de tornar os protocolos de síntese mais viáveis para área acadêmica e industrial. (MÜLLER et al., 2019; NUBEL; HUNT, 1999)

Uma das alternativas promissoras está na química de coordenação dos compostos com sulfóxidos, originada na década de 60 com atividade potencial em catálise homogênea. (SILVA; TOMA, 1993) Um dos precursores de síntese é o *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] devido à sua versatilidade associada com a natureza do S-/Odmso coordenado. (CALLIGARIS, 1996) Pré-catalisadores de rutênio ligados a sulfóxido quando aplicados em metátese são contribuição à riqueza de pré-catalisadores atualmente disponíveis. (JOHNS et al., 2019)

1.4.2 Sulfóxidos como ligantes em catalisadores para metátese

O dimetilsulfóxido (dmso) é um ligante ambidentado e pode se ligar ao centro metálico através do átomo de oxigênio (O-dmso) ou do enxofre (S-dmso). A ligação O–S de uma molécula de dmso pode ser considerada como existindo em três formas canônicas, como ilustrado na Figura 6. (CALLIGARIS, 2004) Devido à natureza polarizada da ligação S–O, com uma carga líquida positiva sobre o átomo de enxofre, dmso é capaz de interagir tanto com ácidos de Lewis quanto com metais de transição.

Figura 6 - Ilustração para as três formas canônicas do dmso, com as duas primeiras sendo as componentes principais.



Fonte: Adaptado de (CALLIGARIS, 2004)

Em geral, a “dureza” ou “moleza” do centro metálico determina como o sulfóxido se ligará. Com centro metálico “duro”, a preferência é se ligar pelo O-dmso. Já um metal “mole” é a de se ligar por S-dmso. (CARDOSO; ROYO; CALHORDA, 2015; SIPOS; DRINKEL; DORTA, 2015) Quando ligado pelo átomo de enxofre, o ligante dmso se comporta como um receptor- π de força intermediária estabilizando o

estado de oxidação +2. Assim, complexos com pelo menos um S-dmso são tipicamente estáveis ao ar e também em solução.

O modo de ligação do dmso nos metais Ru^{II} e Ru^{III} depende da carga líquida do complexo, da natureza dos outros ligantes coordenados (em especial do ligante *trans* posicionado) e do fator estérico. Considerando o conceito de ângulo de cone de Tolman derivado para sulfóxidos, o S-dmso ($\theta = 112^\circ$) é maior, em volume, do que o O-dmso ($\theta = 100^\circ$). (TOLMAN, 1977) Ambos os modos de ligação são facilmente distinguíveis através de espectroscopia no infravermelho e RMN, ou pela estrutura nos raios-X.

Um complexo precursor em exploração é o *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃]. (ALESSIO, 2004; BRATSOS; ALESSIO, 2018) Este composto é facilmente sintetizado com alto rendimento, em uma etapa única a partir da reação de RuCl₃.3H₂O e solvente dimetilsulfóxido. Possui uma ampla faixa de solubilidade de solventes. (ALESSIO, 2004) Dependendo das condições de reação, os ligantes cloretos e/ou dmso podem ser substituídos por ligantes aniônicos ou neutros.

Apesar do grande sucesso dos catalisadores carbeno de Grubbs e seus derivados, a literatura também tem reportado a pesquisa para catalisadores alternativos e eficientes para metátese. O Grupo de Química Inorgânica e Analítica, no IQSC-USP, tem investigado a reatividade de novos pré-catalisadores para reações de metátese, modulando a esfera de coordenação pelo uso de aminas, sulfóxidos e fosfinas como ligantes ancilares. Uma extensa lista de aminas tem sido testada para a síntese de pré-catalisadores, com significativa mudança nas características dos polímeros, como massa molecular, polidispersividade, propriedades térmicas e morfologia. (BORIM et al., 2016; CARVALHO JR.; FERRAZ; LIMA-NETO, 2010; FERNANDES et al., 2020, 2015; FONSECA et al., 2015; MARTINS et al., 2019; MATOS; LIMA-NETO, 2006; SÁ et al., 2010; SANTANA; CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010; SILVA et al., 2020)

Quando o complexo *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] foi aplicado na ROMP de norborneno (NBE) a 25 °C por 5 minutos, o rendimento obtido foi de 62%, e quando o sal NBu₄ClO₄ foi acrescentado, o rendimento aumentou para 90%. (SANTANA; CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010) O efeito cooperativo de fenilamina (anilina) em

complexos do tipo Ru-dmso também se mostrou eficiente, rendendo polinorborneno com 90 %, M_n da ordem de 10^5 g mol^{-1} , a 25 °C em 5 minutos de reação. (MARTINS et al., 2019)

O mecanismo para a formação da espécie metal-carbeno e subsequente ROMP de NBE é parcialmente proposta por Santana *et al.* para o complexo *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃]. (SANTANA; CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010) Apesar da grande variedade de pré-catalisadores sintetizados, o caminho da reação de polimerização iniciada para esses complexos hexacoordenados permanece relativamente pouco estudado quando comparado aos pentacoordenados. Além disso, é necessária a investigação desses sistemas para compreender o período de indução e caracterização das espécies geradas *in situ* na ROMP.

Considerando o efeito benéfico da combinação de amins simples e dmso em complexos de Ru, o objetivo foi aprofundar os estudos envolvendo a combinação dos ligantes ancilares. No presente trabalho, a síntese e caracterização de um novo amino complexo Ru-dmso é detalhada. Este composto é facilmente obtido na reação entre *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] com a 4-dimetilaminopiridina, com poucas etapas de síntese e armazenado sem uso de atmosfera inerte exaustiva.

Os fatores decisivos na reatividade do complexo, quando usado como precursor catalítico em reações de polimerização foram avaliados. Assim, uma investigação do mecanismo cinético para a reação de ROMP de norborneno (NBE) usando o complexo *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃] como pré-catalisador e etil diazo acetato (EDA) como fonte carbeno é descrita em detalhes.

2 OBJETIVO

Este trabalho faz parte da linha de pesquisa em desenvolvimento no *Grupo de Química Inorgânica e Analítica*, no IQSC-USP, que visa criar sistemas potencialmente catalíticos, com reduzidas etapas de síntese e fácil manipulação. O objetivo dessa Tese é investigar a cinética e mecanismo da reação de ROMP usando um catalisador gerado *in situ*, a partir da síntese de complexo que combina ligantes ancilares de dmsso e amina.

Os objetivos específicos dessa Tese são:

- ✚ Síntese e caracterização do complexo inédito *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmsso)₃]
- ✚ Estudo da polimerização em função da temperatura, concentração de monômero e fonte de iniciador carbeno (EDA)
- ✚ Estudo das reações de ROMP de NBE via RMN ¹H e espectrofotometria para determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos
- ✚ Propor mecanismo reacional de ROMP de NBE usando o complexo iniciador *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmsso)₃] e EDA para promover a catálise

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Atmosfera inerte

Todas as sínteses, manipulações com complexos e experimentos catalíticos, a menos que descrito, foram realizadas em atmosfera inerte de argônio (Ar), procedência da White Martins e pureza de 99,999 % mínimo. O solvente é purgado com argônio, em tempo mínimo de 1 minuto/mL antes da adição do complexo.

3.2 Solventes e reagentes químicos

Os compostos 4-dimetilaminopiridina (DMAP), tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), etil diazo acetato (EDA), norborneno (NBE), dietil dialil malonato (DDM) e éter etílico vinílico (EVE) são de origem Aldrich e foram utilizados como recebidos. As purezas de EDA, NBE, DDM, e EVE foram confirmadas por RMN ^1H . O sal perclorato de tetrabutylamônio (NBu_4ClO_4) de procedência Fluka foi usado como recebido. Metanol (MeOH), dimetilsulfóxido (DMSO), clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2) e acetona (CH_3COCH_3) são de origem Panreac de grau HPLC e suas purezas foram confirmadas por RMN ^1H .

3.3 Instrumentação e procedimento experimental

3.3.1 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros foram adquiridos no espectrômetro da *Agilent Technologies – 500/54 Premium Shielded*, operando nas frequências de 499,84 MHz e 125,7 MHz para os núcleos de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, respectivamente. As amostras foram preparadas em CDCl_3 , em atmosfera inerte e transferidas via cânula para os tubos de RMN de 5 mm. Os deslocamentos químicos (δ_{H}) foram expressos em ppm e relativos ao sinal do padrão interno tetrametilsilano (TMS = 0,0 ppm). As análises foram realizadas na *Central de Análises Químicas Instrumentais – IQSC-USP*.

O espectro de RMN ^1H da mistura reacional de $[\text{RuSdmap}]$ com EDA (Figura 44) foi adquirido utilizando os seguintes parâmetros: varreduras, 128; ganho do receptor, 28 (*receiver gain*); RD relaxação, 3 s (*relaxation delay*); amplitude do pulso 8,5 (*pulse width*) e tempo de aquisição, 5,0176 s (*acquisition time*).

3.3.2 Espectros de Absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros foram adquiridos em espectrofotômetro *Bomem MB 102*, na região de 400-4000 cm^{-1} , em pastilha de brometo de potássio (KBr), com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas na *Central de Análises Químicas Instrumentais – IQSC-USP*.

3.3.3 Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros foram adquiridos em espectrofotômetro *Shimadzu* modelo UV-2600, acoplado com controlador de temperatura *Shimadzu* CPS-240A, em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

3.3.4 Espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Os espectros de massas foram adquiridos em Espectrômetro de massas de alta resolução *LTQ Orbitrap Velos* da marca *Thermo Fischer Scientific*. Equipado com uma fonte de ionização por *electrospray* aquecida (HESI) da *Central de Análises Químicas Instrumentais*, IQSC-USP, operado pela Dra. Silmara F. Buchviser. As condições experimentais do equipamento foram temperatura da fonte a 80 °C, voltagem no spray de 4,0 kV e temperatura do capilar a 240 °C. A fragmentação por colisão induzida por dissociação (CID) utilizou uma energia de 20 eV. As injeções foram realizadas por infusão direta, com fluxo de 8 $\mu\text{L min}^{-1}$ e concentração de 25 ppm em metanol de grau massas.

3.3.5 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Os cromatogramas foram adquiridos em sistema *Shimadzu Prominence LC* equipado com bomba LC-20 AD, detector de índice de refração 7725 I equipado com duas colunas em série (PL gel 5 mm MIXED-C: 30 cm, $\phi = 7,5$ mm), CHCl_3 de grau HPLC como eluente a 35 °C com um fluxo de 1 mL/minuto; permeação seletiva da coluna no intervalo de operação de 200 a $2,0 \times 10^6$ g mol^{-1} (equivalentes poliestireno). As amostras de polímero (10 mg) dissolvidas em CHCl_3 (1 mL) foram filtradas em microfiltros (diâmetro 33 mm e poro 0,45 μm) antes de serem injetadas.

3.3.6 Voltametria cíclica (VC)

Os voltamogramas foram adquiridos em potenciostato *Princeton Applied Research* (PAR) modelo 264A. Foi utilizada uma cela eletroquímica contendo um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (3 mm de diâmetro), um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ em um capilar de Luggin, e um eletrodo auxiliar de fio de platina. As medidas foram realizadas a 25 °C, em diclorometano ou acetonitrila. O sal NBu₄PF₆ (hexafluorofosfato de tetrabutilamônio; TBAH) foi usado como eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹). Antes de cada registro, a solução foi purgada com argônio. Para garantir a mínima variação de concentração das soluções, foi utilizado um sistema com pré borbulhador. Esse satura gás inerte com vapores de solvente minimizando a perda de solvente na célula eletroquímica devido à evaporação durante o processo de purga. (ELGRISHI et al., 2018)

3.4 Metodologia

3.4.1 Síntese do complexo precursor *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃]

A reação seguiu o método descrito por Alessio e Calligaris. (ALESSIO et al., 1988) RuCl₃.3H₂O (0,4 g; 1,5 mmol) foi dissolvido em DMSO (2,5 mL; 35 mmol) e a mistura foi mantida em refluxo por 5 min. Observou-se a mudança de coloração marrom escuro a laranja e por fim amarelo claro. O frasco foi removido do banho, resultando na precipitação de sólido amarelo à medida que resfria até temperatura ambiente. Depois de resfriado em banho de gelo, acetona gelada (10 mL) foi adicionada e o frasco mantido a 0 °C. Filtrou-se e o composto foi reprecipitado em uma solução de DMSO/acetona (1:6) quente (150 °C), resfriado e filtrado. O sólido amarelo cristalino foi lavado com acetona e seco a vácuo. Rendimento de 93%.

fac-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃]: M.M.= 484,51 g mol⁻¹. C₈H₂₄Cl₂O₄RuS₄, Teórico: C 19,83 e H 4,99 %. Experimental: C 19,91 e H 5,14 %. RMN (CDCl₃, 500 MHz), δ (ppm, TMS) ¹H: 3,5 (s, 6H), 3,44 (s, 6H), 3,33 (s, 6H) e 2,74 (–CH₃ do O-dmso). ¹³C{¹H}: 47,70, 46,70, 44,50 (–CH₃ do S-dmso) e 38,80 (–CH₃ do O-dmso).

3.4.2 Síntese do complexo *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃]; [RuSdmap]

O complexo precursor *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] (200 mg; 0,4 mmol) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP; 2,4 mmol) foram dissolvidos em CH₂Cl₂/CHCl₃ (10:5 mL), previamente degaseados. A mistura foi agitada por 2 h a temperatura ambiente na ausência de luz. O precipitado amarelo claro foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimento 85%.

fac-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃]; [RuSdmap]: M.M. 527,97 g mol⁻¹. C₁₃H₂₈Cl₂N₂O₃RuS₃. Teórico: C 29,54, H 5,34, N 5,30 e S 18,20 % Experimental: C 30,19, H 5,49, N 5,49 e S 17,68 %. RMN (CDCl₃, 500MHz), δ (ppm, TMS) ¹H: 8,55 (d, 2H, ³J=7,44Hz), 6,46 (d, 2H, ³J=7,48Hz), 3,5 (s, 12H), 3,30 (s, 6H) e 3,03 (s, 6H). ¹³C{¹H}: 154,7 (o), 106,6 (m), 154,4 (p), 48,07, 46,84, 46,90 e 39,25 (-CH₃ dmap). ESI-MS (MeOH): *m/z* = 492,9972 [M-Cl]⁺ (erro = 4 %).

Outras sínteses de complexos com DMAP foram realizadas, variando o excesso de ligante amina e a temperatura da reação. A discussão é apresentada em detalhes no APÊNDICE A.

3.4.3 Procedimento para ROMP de NBE - estudo gravimétrico

À solução de monômero (norborneno, NBE) em CHCl₃ (2 mL) foi adicionado o complexo pré-catalisador ([RuSdmap]) e, então, o iniciador etil diazo acetato (EDA). Conforme especificado em cada experimento, a razão molar de [NBE]/[Ru] e [EDA]/[Ru], tempo e temperatura de reação foram analisados. O polinorborneno (pNBE) foi precipitado adicionando metanol gelado (5 mL). O polímero foi seco em estufa a vácuo à temperatura ambiente, pesado e analisado por SEC. Os experimentos foram realizados no mínimo três vezes, sendo que os valores apresentados são médias aritméticas com no máximo 10 % de erro. Erros gravimétricos podem ser associados às variações nas massas de NBE, o qual é volátil a temperatura ambiente.

3.4.4 Procedimento para ROMP de NBE – Estudo com coleta de alíquotas

As polimerizações foram conduzidas em CHCl₃ (3 mL) a 25 °C, com razões molares de [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/5/1. A mistura reacional foi mantida sob

agitação e alíquotas foram coletadas em tempos variados. A todas as alíquotas coletadas das polimerizações, adicionou-se o agente de terminação éter etílico vinílico (EVE). Essas amostras foram mantidas sob resfriamento para evitar decomposição ou avanço das reações. Medidas por SEC foram realizadas para determinação de M_n e índice de polidispersividade. A reação final foi precipitada com metanol e o polímero dissolvido em CHCl_3 foi analisado por SEC.

3.4.5 Adição de sal NBu_4ClO_4

Reações de ROMP de NBE foram conduzidas com acréscimo de sal NBu_4ClO_4 (25 equivalentes ao $[\text{RuSdmap}]$). As misturas foram mantidas sob agitação por 10 minutos, então o típico procedimento de polimerização foi conduzido.

3.4.6 Reação cinética de polimerização via RMN ^1H

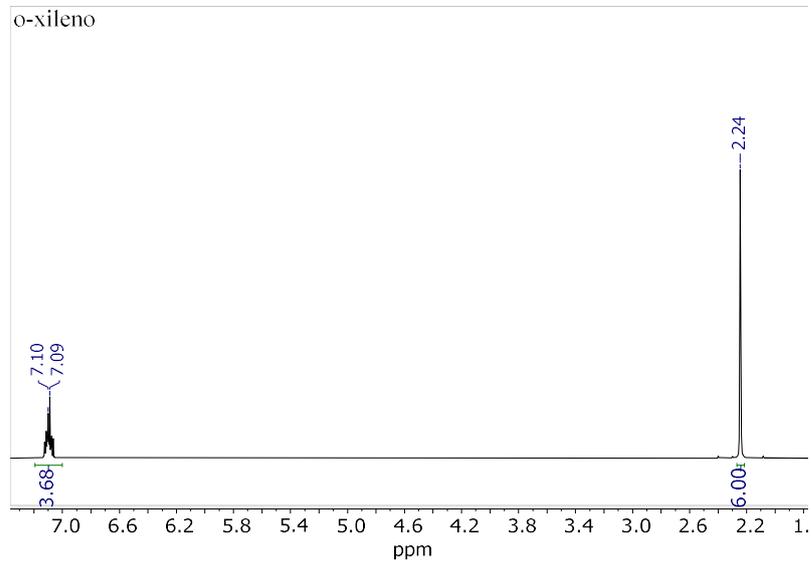
Alguns dos cuidados experimentais adotados para estudos cinéticos por RMN ^1H são detalhados a seguir. O EDA em altas concentrações, quando reage com o complexo metálico, causa liberação intensa de $\text{N}_2(\text{g})$ no tubo de RMN. Por isso, adotou-se com cautela o uso de uma concentração moderada de EDA (máximo 60 mmol L^{-1} por tubo). Razões baixas de $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ são necessárias para evitar gelificação do meio. Soluções muito viscosas dificultam a resolução do espectro e alteram as velocidades de reação em função da difusão das espécies do sistema. (COLOMBANI et al., 2011)

Borbulhar argônio na mistura reacional por prolongados tempos pode induzir a evaporação preferencial de um dos componentes. Assim, esse procedimento foi realizado com fluxo baixo de gás borbulhando, por períodos de aproximadamente 1 minuto/mL de solvente e em banho de gelo. Os espectros em tempo zero (t_0) foram adquiridos na ausência de EDA, sendo o EDA transferido para o tubo de RMN após o espectro em t_0 ter sido adquirido.

A razão ($[\text{M}]_t/[\text{M}]_0$) e a conversão de monômero foram determinadas em relação ao padrão interno (*internal standard*; IS). O *o*-xileno foi usado como padrão interno por ser estável durante a reação acompanhada. O sinal dos prótons das

metilas no *o*-xileno em 2,24 ppm (singleto; 6 H) foi utilizado para determinação da razão monômero/padrão interno (A_0) (Figura 7).

Figura 7 - Espectro de RMN ^1H do *o*-xileno usado como padrão interno nos estudos de cinética de polimerização; CDCl_3 a 25 °C.



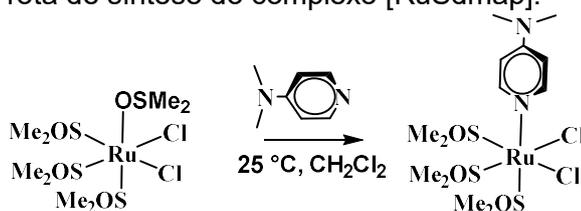
Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do complexo *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃]; [RuSdmap]

O complexo [RuSdmap] de coloração amarela, foi obtido pela reação do precursor *fac*-[RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃] com amina DMAP, a temperatura ambiente (Figura 8).

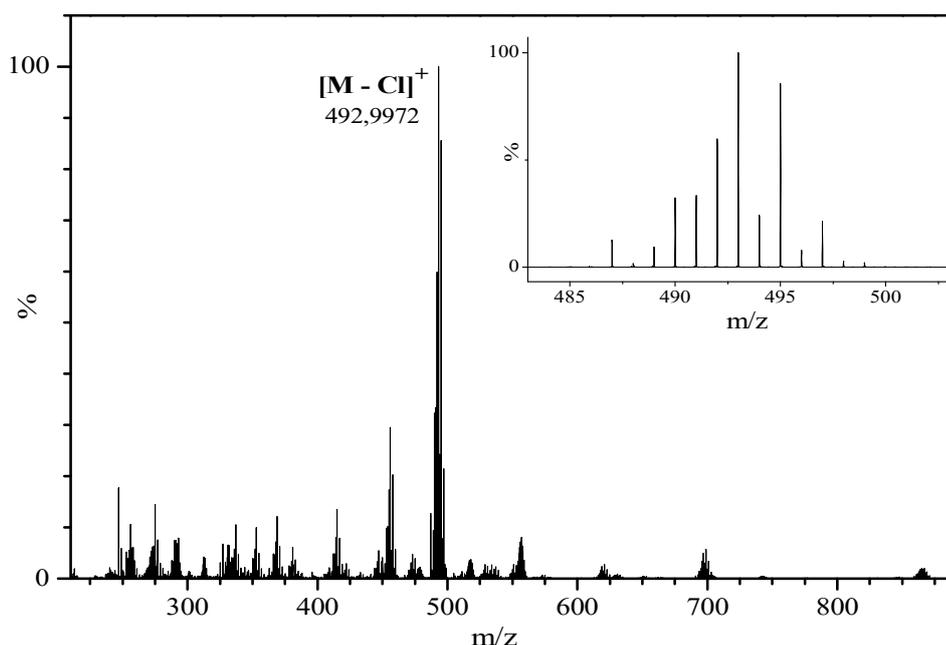
Figura 8 – Ilustração da rota de síntese do complexo [RuSdmap].



Fonte: Autoria própria.

Análise elementar (CHN; Seção 3.4.2) confere com a fórmula proposta e indica que o complexo foi obtido com massa molecular de 527,97 g mol⁻¹. O espectro de massas ESI-MS do [RuSdmap] é apresentado no modo varredura completa na Figura 9. O isótopo com maior intensidade varia de 489 a 498 *m/z* e está de acordo com a fórmula proposta quando um ligante cloreto é retirado gerando o pico para [M - Cl]⁺ do íon molecular com sinal em 492,99(72) *m/z*.

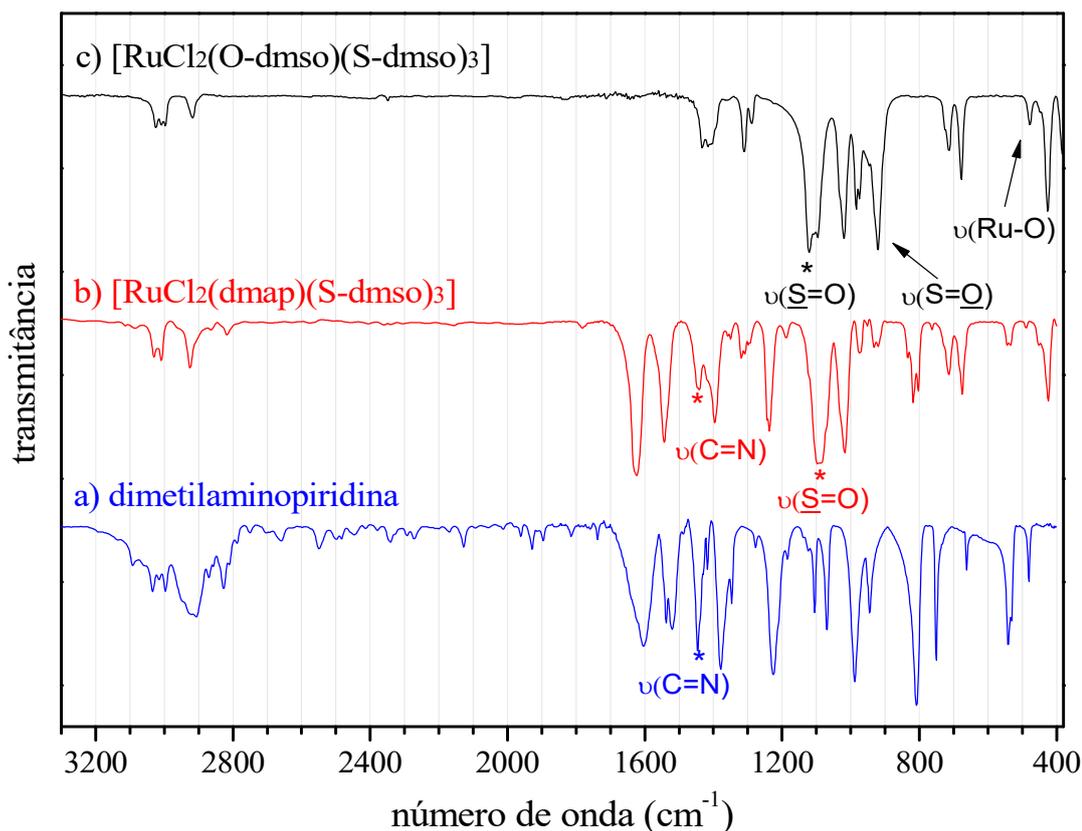
Figura 9 - Espectro de massas ESI-MS no modo positivo em varredura completa do complexo [RuSdmap], em MeOH. Inserção gráfica para visualização do padrão isotópico.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR do complexo precursor, do [RuSdmap] e do ligante amina livre (DMAP) são apresentados na Figura 10. As atribuições detalhadas das bandas estão na Tabela 1.

Figura 10 - Espectros vibracionais FTIR obtidos para a) amina livre (DMAP), b) $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsO})_3]$ e c) *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsO})(\text{S-dmsO})_3]$, em pastilhas de KBr.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros do precursor e do [RuSdmap], as bandas intensas na região de 1094 a 1016 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{S}=\text{O})$. Estas bandas permitem distinguir se o ligante dmsO está coordenado ao centro metálico pelo átomo de enxofre (S-dmsO) ou pelo oxigênio (O-dmsO). (CALLIGARIS, 1996) O espectro do [RuSdmap] não apresenta bandas características do Ru-(O-dmsO), tipicamente entre 920-930 cm^{-1} para $\nu(\text{S}=\underline{\text{O}})$. A banda em 480 cm^{-1} para $\nu(\text{Ru}-\text{O})$, característica do precursor, não é observada para o novo complexo. Isto suporta que a coordenação das moléculas de dmsO ao centro metálico dá-se pelo enxofre.

Tabela 1 – Atribuição das frequências vibracionais obtidas dos espectros de FTIR para amostras de amina livre (DMAP), [RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃] e [RuCl₂(O-dmso)(S-dmso)₃].

| Atribuições ^a | Frequência vibracional (cm ⁻¹) ^b | | |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| | DMAP ^c | [RuCl ₂ (dmap)(S-dmso) ₃] | [RuCl ₂ (O-dmso)(S-dmso) ₃] |
| ν_s CH | 3092 w | 3084 w | |
| ν_s CH | 3034 m | 3030 m | |
| ν_{as} CH em CH ₃ | 2996 m | 3008 m | 3026-2996 w |
| ν_{as} CH em CH ₃ | 2906 m | 2926 m | 2918 w |
| ν_s CH em CH ₃ | 2870 w | 2863 w | |
| ν_{as} CH em CH ₃ | 2827 m | 2817 w | - |
| ν C=C (<i>semicircle stretching</i>) | 1604 s | 1625 s | - |
| ν C=C + ν (ph-N) | 1536 s | 1544 s | - |
| ν C=C + ν C=N | 1520 s | | - |
| ν C=N | 1446 s | 1442 m | - |
| CH ₃ <i>umbrella mode</i> + β CH | 1378 s | 1396 ms | |
| ν C-N + β CH | 1346 m | 1350 w | |
| β CH | 1226 s | 1238 s | |
| ν (S=O) S-ligado | | 1092 s | 1094 - 1120 s |
| ρ CH ₃ | 1106 m; 1068 m | | |
| ν (S=O) S-ligado | - | 1016 s | 1020 s |
| <i>Trigonal bending</i> | 988 vs | | |
| ρ CH ₃ | | 974 w | 983 m; 974 m |
| <i>Ring breathing + methyl rocking</i> | 945 m | 932 w | |
| ν (O=S)O-ligado | | | 920 vs |
| γ CH | 808 vs | 818 m | |
| ν C-N | | 802 m | |
| β CNC | 750 s | 762 vw | |
| ν_{as} CSC | | 714 m | 714 m |
| ν_s CSC | | 676 m | 676 m |
| β CCC | 662 w | | |
| β N-CH ₃ + β CCC | 540 m | | |
| β (ph-N) + β CCC | 480 w | 488 w | - |
| ν Ru-O | | | 476 w |
| ν Ru-S | | 424 s | 426 s |

Notas: ^a (ν) estiramento; (ν_s) simétrico; (ν_{as}) assimétrico; (β) flexão no plano, (γ) flexão fora do plano; (ρ) *rocking*. ^b w = fraca; m = média; s = forte.

^c (EVANS; SPENCER; WILKINSON, 1973; SUNDARAGANESAN et al., 2008)

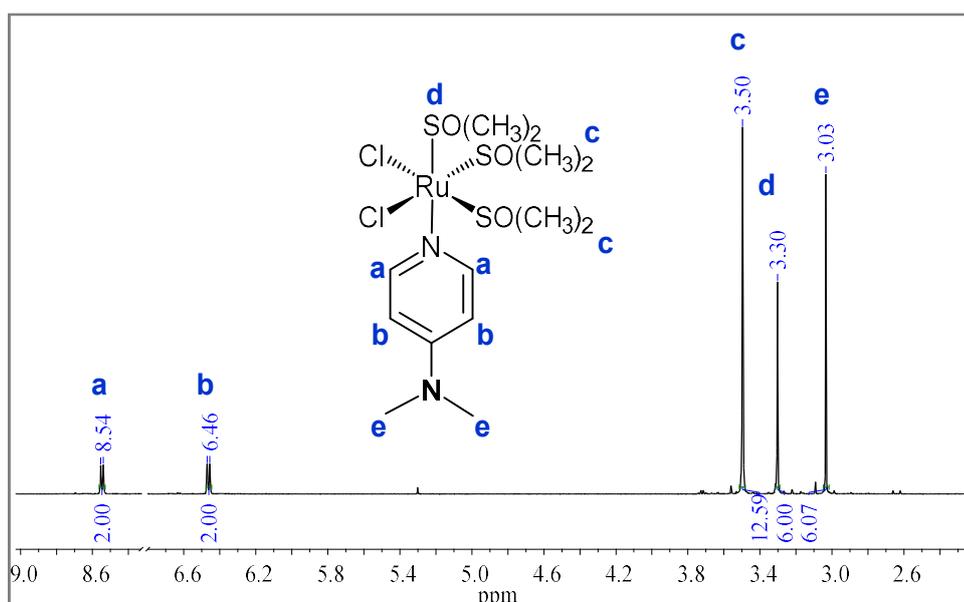
Fonte: Autoria própria.

As bandas em 1442 e 1350 cm⁻¹ para [RuSdmap] são atribuídas aos ν (C=N) e ν (C-N), respectivamente (Figura 10). O momento de dipolo na ligação C=N em DMAP coordenado diminui em relação à amina livre. Isso é refletido na menor intensidade da banda em 1442 cm⁻¹ ν (C=N) para o [RuSdmap]. Bandas referentes

ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel piridínico deslocam de 1604 cm^{-1} para DMAP livre, para 1625 cm^{-1} quando coordenada. Esta variação é causada pela delocalização eletrônica do anel aromática para a ligação Ru-N, quando a amina se liga ao centro metálico. (SUNDARAGANESAN et al., 2008)

O espectro de RMN ^1H do [RuSdmap] em CDCl_3 é apresentado na Figura 11. O sinal em 3,30 ppm (s, 6H) é atribuído aos hidrogênios no S-dmsso *trans* posicionado à DMAP e o 3,50 ppm (s, 12H) àqueles em S-dmsso *trans* posicionados aos íons cloretos. Os prótons *orto* e *meta* do anel aromático do ligante DMAP são observados em 8,55 e 6,46 ppm (d, 2H cada). O singlete em 3,03 ppm (s, 6H) é referente aos hidrogênios das metilas no grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ da amina.

Figura 11 - Atribuição dos sinais no espectro de RMN ^1H do [RuSdmap], em CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

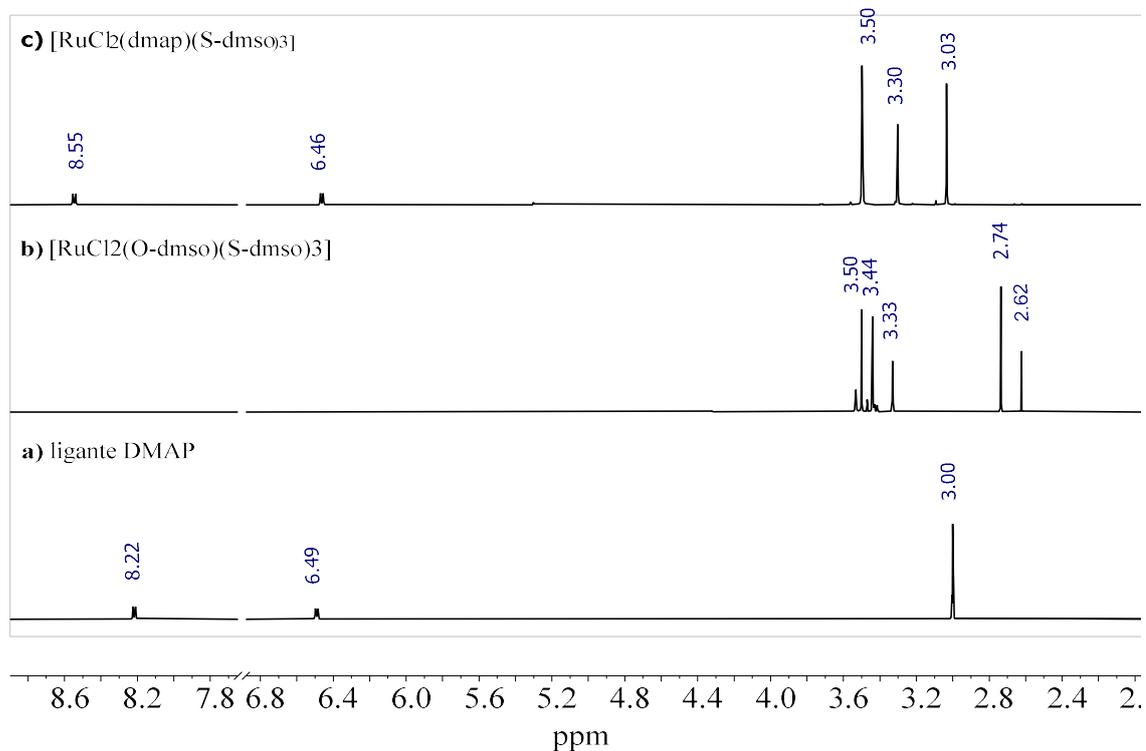


Fonte: Autoria própria.

A formação preferencial com disposição *fac*-S-dmsso e *cis*-Cl é resultado dos fatores eletrônicos, onde ocorre um efeito sinérgico entre os ligantes Cl (doador- π) e S-dmsso (receptor- π) *trans*-posicionados.

A Figura 12 apresenta os espectros do ligante DMAP, do complexo precursor e do [RuSdmap]. Comparativamente, o complexo precursor apresenta sinais singletos em 3,50, 3,44 e 3,33 ppm. Esses sinais são atribuídos aos prótons em S-dmsso, e um singlete em 2,74 ppm referente aos hidrogênios em O-dmsso.

Figura 12 - Espectros de RMN ^1H de a) DMAP livre, b) $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsso})(\text{S-dmsso})_3]$ e c) $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsso})_3]$, em CDCl_3 a 25°C .

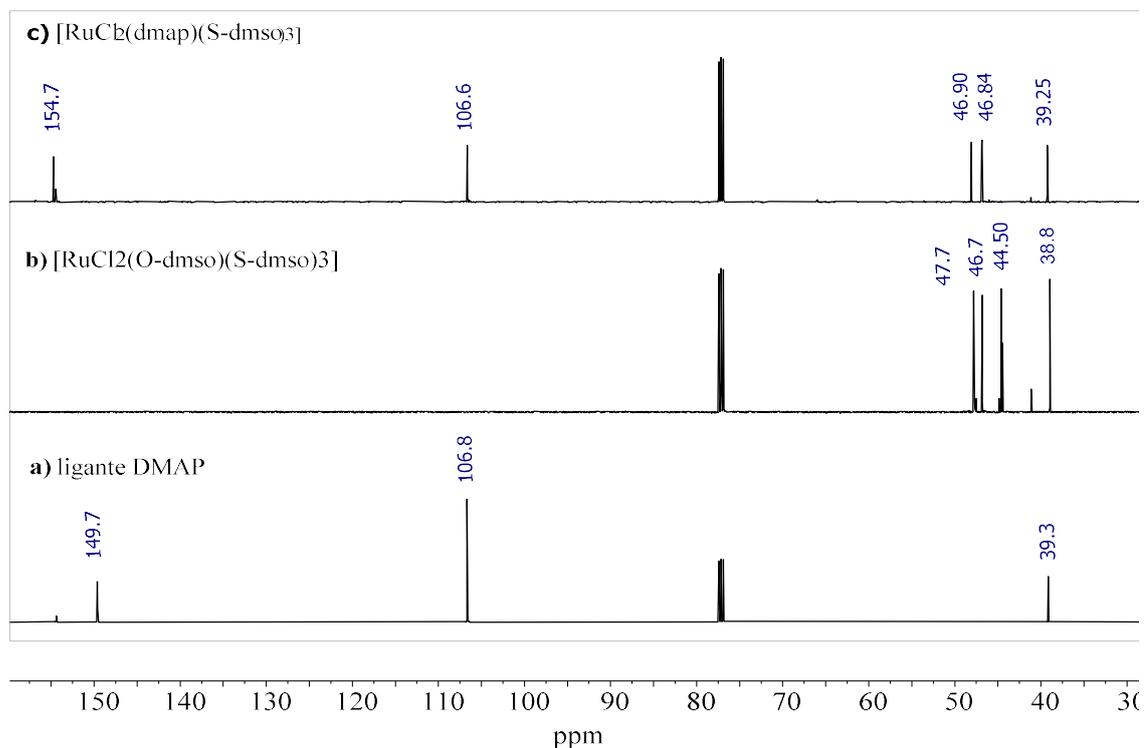


Fonte: Autoria própria.

Os espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ são apresentados na Figura 13. No espectro de $[\text{RuSdmap}]$, a ausência de sinal em 38,8 ppm, referente ao O-dmsso, confirma que a coordenação do ligante dmsso ocorreu apenas como Ru–Sdmsso.

Os sinais em 46,84 e 46,90 ppm são atribuídos aos carbonos *trans*-posicionados aos íons cloretos e o sinal em 48,07 ppm ao carbono do dmsso *trans*-posicionado a amina. Sinais referentes aos carbonos metílicos no grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ do ligante DMAP coordenado são observados em 39,25 ppm. Os picos para os carbonos do anel piridínico estão em 154,7 (*orto*), 106,6 (*meta*) e 154,4 (*para*) ppm.

Figura 13 - Espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de a) amina DMAP livre, b) complexo $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsso})(\text{S-dmsso})_3]$ e c) complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsso})_3]$, em CDCl_3 a 25°C .

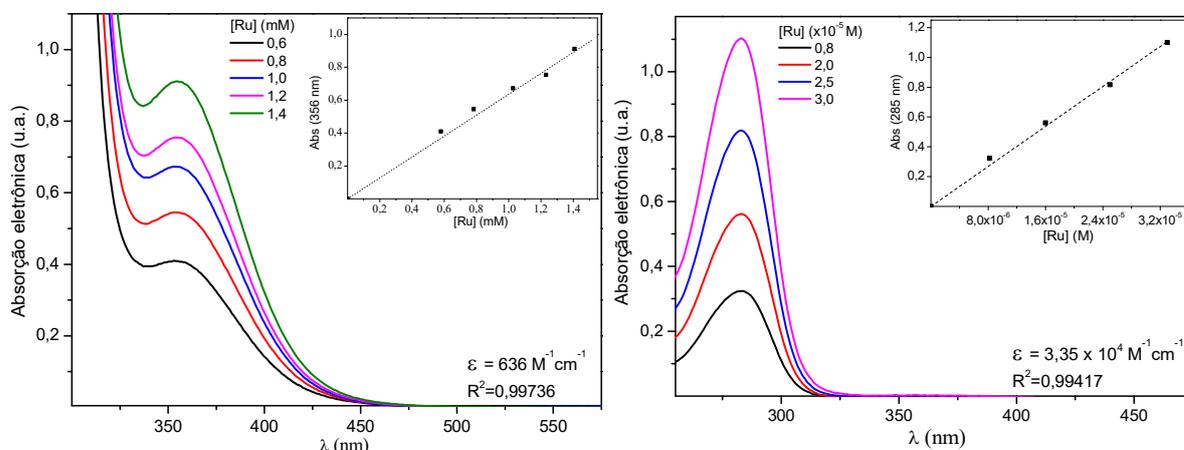


Fonte: Autoria própria.

Espectros de absorção eletrônica na região do UV-vis são apresentados na Figura 14. O coeficiente de absorvidade molar e estabilidade do complexo $[\text{RuSdmap}]$ foram determinados. Considerando a intensidade e a região espectral, a banda de absorção centrada em 356 nm ($\epsilon = 640 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) resulta da transição associada a transferência de carga metal ligante ($d\text{Ru} \rightarrow \pi^* \text{dmsso}$).

A banda centrada em 285 nm ($\epsilon = 1,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída a transição interna no ligante DMAP ($\pi \rightarrow \pi^*$). Estas observações são similares com a caracterização de complexos com conformação *fac* para os ligantes S-dmsso, do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{L})]$, onde L= piridinas substituídas. (ALESSIO et al., 1988)

Figura 14 - Espectros na região UV-vis do complexo [RuSdmap] em CH_2Cl_2 a 25 °C, em função das concentrações de soluções independentes. Inserção gráfica para determinação da absorptividade molar (ϵ) para as bandas de absorção em 356 e 285 nm.



Fonte: Autoria própria.

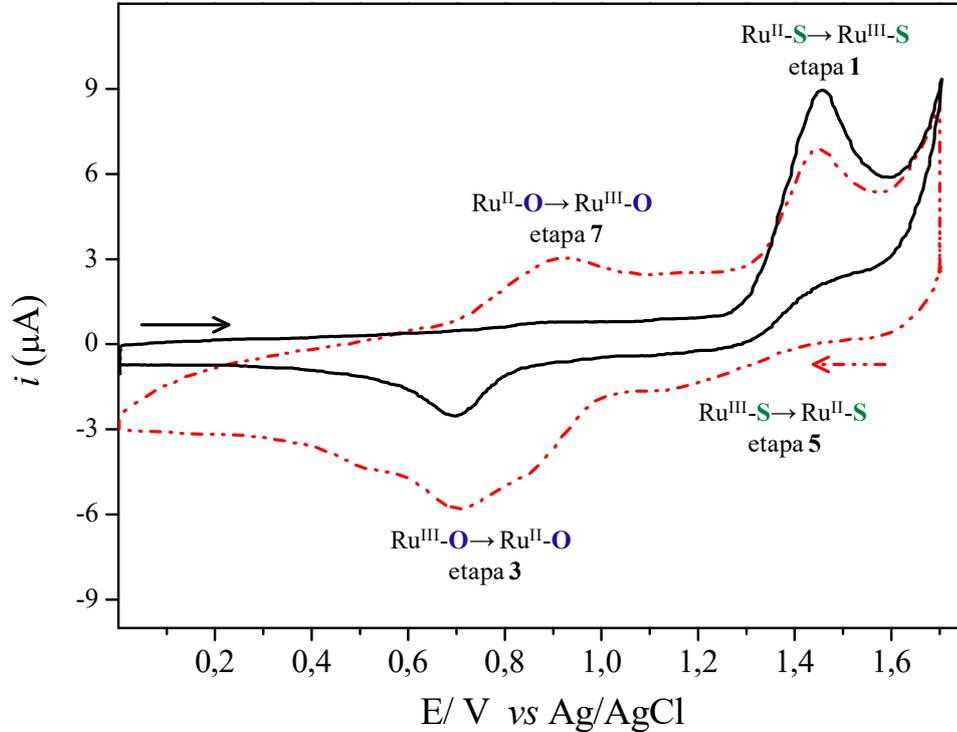
O complexo [RuSdmap] é solúvel nos solventes CH_2Cl_2 , CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ e H_2O . Não houve variação espectral da solução do complexo em CH_2Cl_2 , sob atmosfera inerte ou na presença de oxigênio por 100 min. Assim, considerando a solubilidade em diferentes solventes, esse complexo pode ser interessante como pré-catalisador em reações de ROMP, particularmente para aplicações em meio aquoso.

4.1.1 Estudo da isomerização eletroquímica S-dmso \rightarrow O-dmsso

A mudança no estado de oxidação do metal pode alterar a afinidade relativa metal-ligante dos diferentes sítios de ligação no complexo. Isômeros de ligação podem ser obtidos de maneira dinâmica na voltametria cíclica (VC), em função dos processos de isomerização ou substituição de ligantes do complexo em estudo. (TOMA; ROCHA, 2001)

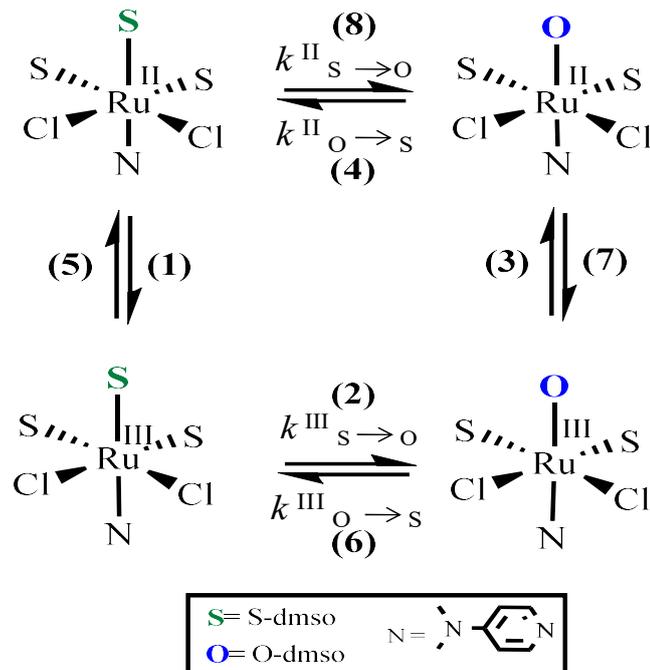
A seguir é descrita a investigação desses processos com o complexo [RuSdmap]. Os voltamogramas adquiridos são apresentados na Figura 15, o esquema relacionando as etapas eletroquímicas e químicas é apresentado na Figura 16. A Tabela 2 resume os valores obtidos nesta parte do estudo.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos da solução de [RuSdmap] em CH₂Cl₂-TBAH (0,1 mol L⁻¹) a 100 mV s⁻¹ a 25 °C; varredura no sentido anódico ($E_{ini} = 0$ V, linha sólida) e sentido catódico após tempo de equilíbrio de 60 s ($E_{ini} = +1,7$ V, linha tracejada). A numeração está associada às espécies no esquema da Figura 16.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Esquema dos processos químico e eletroquímicos para complexo [RuSdmap].



Fonte: Autoria própria.

Iniciando a varredura em $E_{ini} = 0$ V, o processo de oxidação $Ru^{II}(S) \rightarrow Ru^{III}(S)$ tem pico em $E_{pa1} = +1,43$ V (etapa 1, Figura 16). Esse processo é irreversível devido à isomerização química de um ligante S-dmso gerando $Ru^{III}(O)$ na etapa 2 (Figura 13). O centro Ru^{III} no complexo tem mais afinidade em ligar-se ao átomo de oxigênio em O-dmso. (ESPINOZA et al., 2019)

No sentido inverso, o processo de redução $Ru^{III}(O) \rightarrow Ru^{II}(O)$ ocorre em $E_{pc2} = +0,71$ V (etapa 3, Figura 16). A espécie Ru^{II} isomeriza de O-dmso para S-dmso gerando $Ru^{II}-S$ (etapa 4, Figura 16). Nas condições de estudo, o tempo de vida da espécie $Ru^{III}-S$ é mais curto do que o tempo de aquisição da voltametria. Assim, o pico de sua redução $Ru^{III}(S) \rightarrow Ru^{II}(S)$ não é definido no voltamograma iniciando em $E_{ini} = 0$ V (etapa 5, Figura 16).

Iniciando a varredura em $E_{ini} = +1,7$ V, após repouso de 60 s nesse potencial, observa-se o voltamograma na Figura12, linha tracejada. O processo de redução $Ru^{III}(O) \rightarrow Ru^{II}(O)$ ocorre em $E_{pc2} = +0,71$ V. No sentido inverso, um pico anódico é observado em $E_{pa2} = +0,85$ V, referente oxidação $Ru^{II}(O) \rightarrow Ru^{III}(O)$ (etapa 7, Figura 16).

Tabela 2 – Processos químicos e eletroquímicos para o estudo com o complexo [RuSdmap].

| Etapa | Processo | Potencial (V) | Direção inicial (V) |
|-------|----------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | oxidação $Ru^{II}(S) \rightarrow Ru^{III}(S)$ | $E_{pa1} = +1,43$ | $E_{ini} = 0$ Catódica |
| 2 | isomerização $Ru^{III}(S) \rightarrow Ru^{III}(O)$ | | |
| 3 | redução $Ru^{III}(O) \rightarrow Ru^{II}(O)$ | $E_{pc2} = +0,71$ | $E_{ini} = 0$ Catódica |
| 4 | isomerização $Ru^{II}(O) \rightarrow Ru^{II}(S)$ | | |
| 5 | redução $Ru^{III}(S) \rightarrow Ru^{II}(S)$ | | |
| 6 | isomerização $Ru^{III}(O) \rightarrow Ru^{III}(S)$ | | |
| 7 | oxidação $Ru^{II}(O) \rightarrow Ru^{III}(O)$ | $E_{pa2} = +0,85$ | $E_{ini} = +1,7$ Anódica* |
| 8 | isomerização $Ru^{II}(S) \rightarrow Ru^{II}(O)$ | | |

* tempo de equilíbrio = 60 s.

Fonte: Autoria própria.

O E_{pa1} é 600 mV maior do que o E_{pa2} (Tabela 2). Essa diferença nos valores de E_{pa} se deve ao fato do ligante dmso, quando coordenado S-dmso, ter caráter retirador eletrônico mais forte do que quando O-dmso, fazendo com que o estado de oxidação Ru^{III} seja mais acessível quando S-dmso foi isomerizado para O-dmso no complexo de rutênio. Este comportamento também é observado em complexos onde

a isomerização ocorre apenas para um ligante dmsu, sugerindo que este é o caso do complexo em estudo. (FERRER et al., 2016)

O valor alto (>1 V) de potencial redox é associado à ocorrência de retrodoação- π em $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{S-dmsu}$ que estabiliza o orbital HOMO no complexo no estado fundamental. Como comparativo, no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CF}_3\text{-pz-H})(\text{S-dmsu})_3]$, o efeito retirador- π é fortalecido pela delocalização eletrônica do substituinte $-\text{CF}_3$ sobre o anel piridina, resultando em um valor de $E_{\text{pa}} = +1,7$ V. (FERRER et al., 2016)

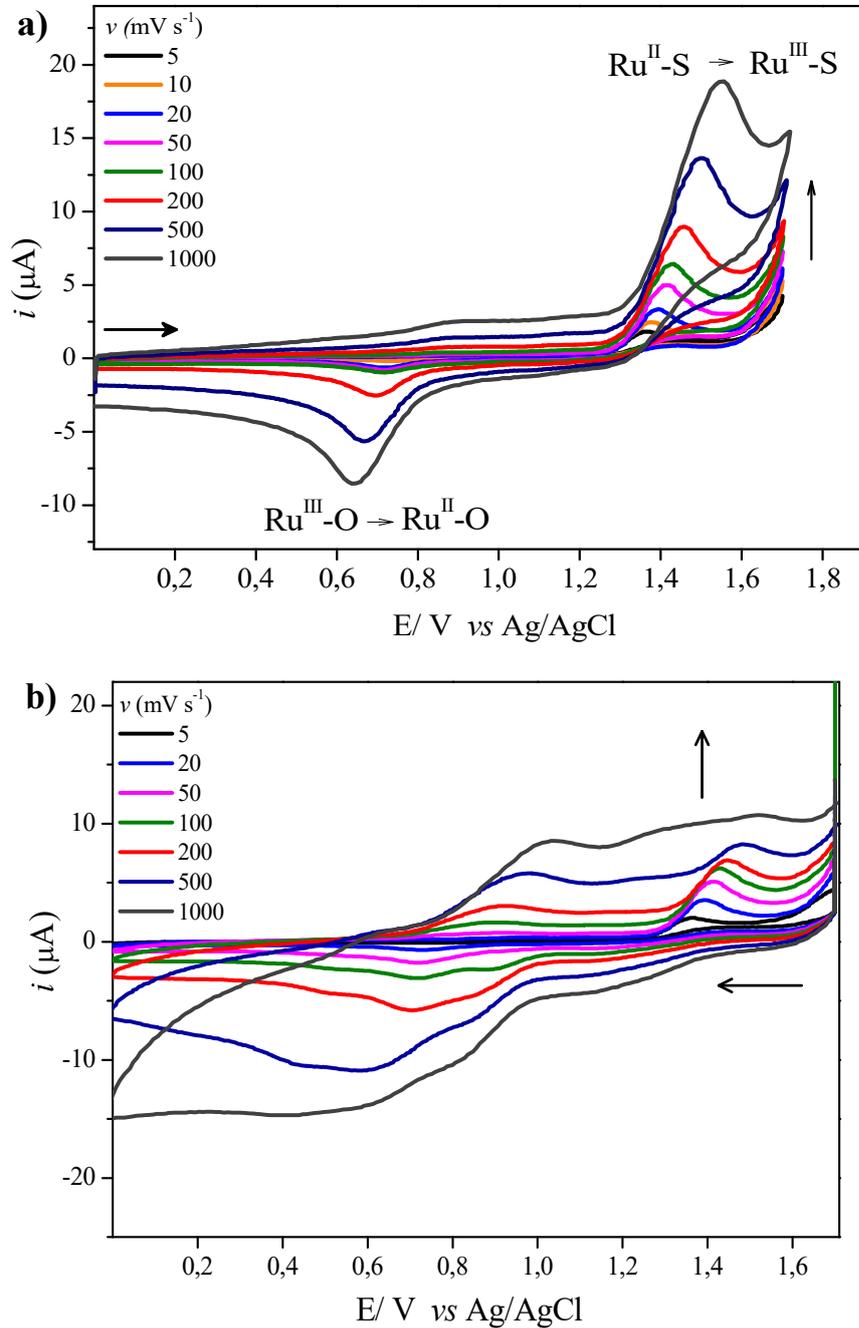
4.1.2 Determinação dos valores de E_{pc} e $E_{1/2}$ em processo irreversível

O tempo de vida da espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Sdmsu}$ é mais curto do que os tempos de aquisição da voltametria na direção anódica, resultando em irreversibilidade. (TOMA; ROCHA, 2001) A perda desse pico catódico impede a determinação do potencial de meia onda ($E_{1/2}$), o qual seria a melhor representação experimental para valores de $E^{(0)}$. A descrição em detalhes para determinação de $E^{(0)}$, usando o método de Espinoza, (ESPINOZA et al., 2019) os voltamogramas cíclicos e equações são apresentados a seguir.

Inicialmente os voltamogramas cíclicos foram adquiridos em diferentes velocidades de varredura (5 a 1000 mV s^{-1}), iniciando em $E_{\text{ini}} = 0$ V e com $E_{\text{ini}} = +1,7$ V (Figura 17).

Aplicando a 1ª e 2ª derivadas nesses voltamogramas é possível determinar potenciais eletroquímicos para esses sistemas irreversíveis (Figura 18). Nas curvas das derivadas (Figura 18), para relações sinal-ruído muito baixas, os dados foram tratados (*smoothed*) usando o algoritmo de *Savitzky-Golay* de 4ª ordem no software *OriginPro 8.5*.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos da solução de [RuSdmap] em CH_2Cl_2 -TBAH (0,1M): iniciando em **a)** $E_{\text{ini}}=0$ V ou **b)** $E_{\text{ini}}=+ 1,7$ V com tempo de equilíbrio de 60 s, a velocidades de varredura 5 e 1000 mV s^{-1} e corrente de fundo 50 μA .

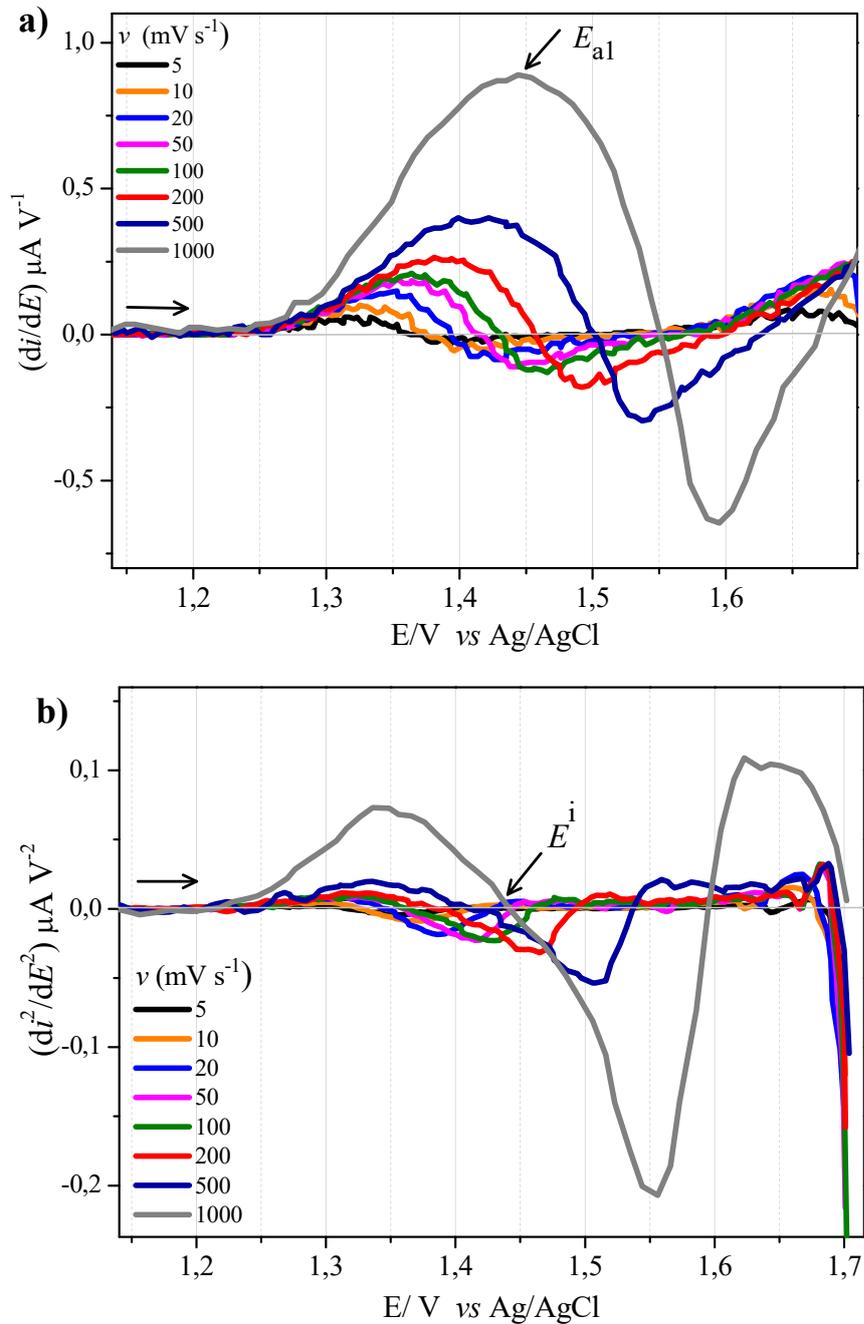


Fonte: Autoria própria.

Para oxidação, o valor de E_{a1} é determinado quando o potencial no gráfico da 1ª derivada assume o valor de zero, $\partial i/\partial E = 0$ (Figura 18.a). No gráfico da 2ª derivada, quando $\partial^2 i/\partial E^2 = 0$, o ponto de inflexão do voltamograma determina o valor de $E^{(i)}$ (Figura 18.b). Como o $E_{1/2}$ não está acessível, o potencial do ponto de

inflexão apresenta a melhor estimativa para $E^{(0)}$, a partir dos voltamogramas cíclicos com comportamento irreversível.

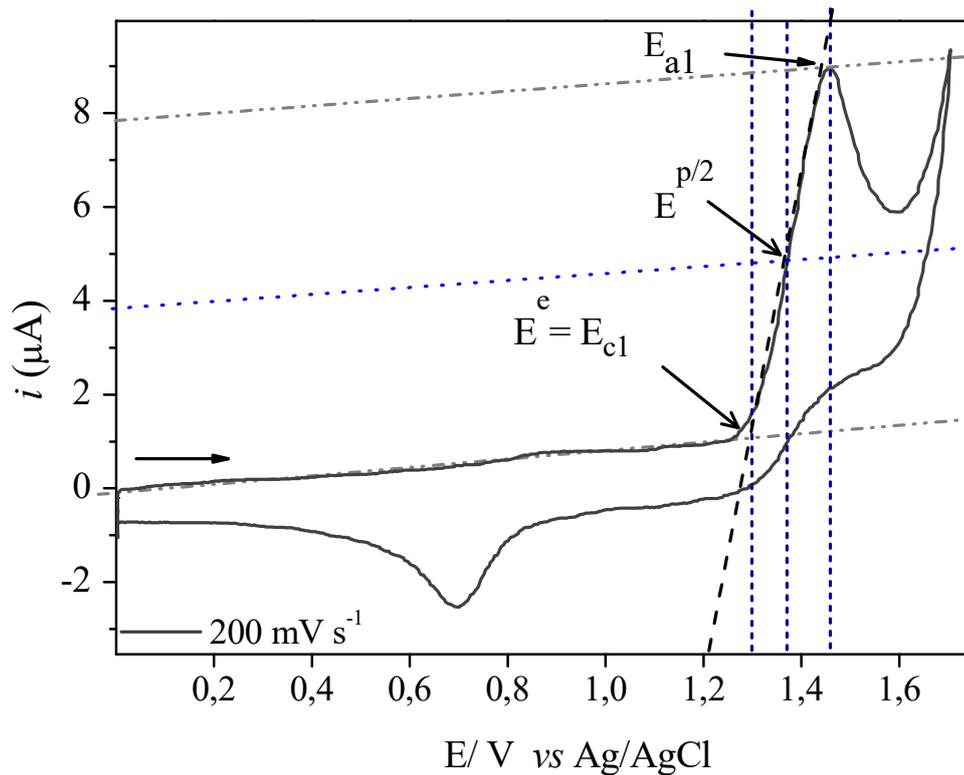
Figura 18 - **a)** Primeira e **b)** segunda derivadas dos voltamogramas da Figura 17.a Demonstração da obtenção dos valores de E_a e $E^{(0)}$ obtidos a partir da onda anódica; [RuSdmap] em CH_2Cl_2 -TBAH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria.

Valores de E_{pc1} geralmente são determinados usando os potenciais de borda (*edge potentials*; $E^{(e)}$), os quais são estimativas dos pontos onde as assíntotas cruzam as linhas de base (Figura 19). O valor de $E^{(e)}$ representa o potencial da primeira corrente faradaica detectável.

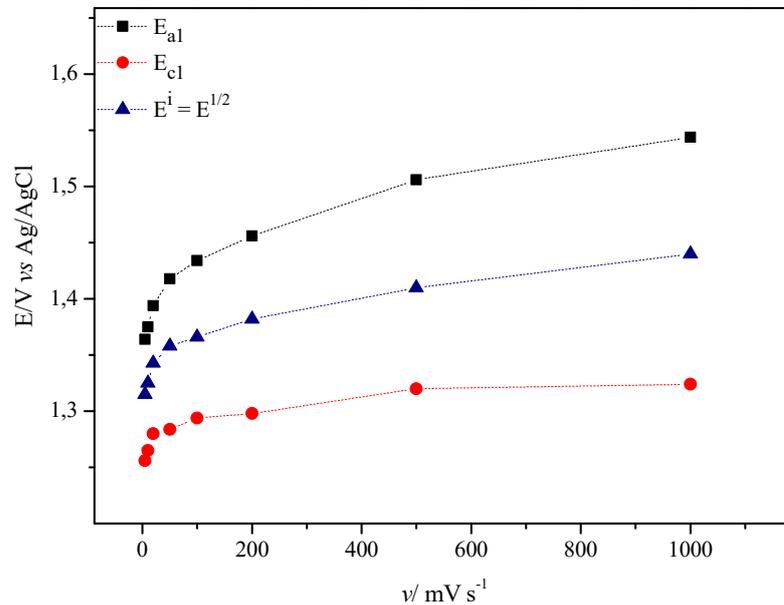
Figura 19 - Voltamograma cíclico da solução de [RuSdmap] em CH_2Cl_2 -TBAH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 200 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Demonstração da obtenção dos valores de E_{c1} (potencial do pico catódico) obtidos a partir da onda anódica.



Fonte: Autoria própria.

A variação dos valores dos potenciais E_{pc} , E_{pa} e $E_{1/2}$ é mais pronunciada a velocidades mais lentas ($\Delta E^{(i)} = 125 \text{ mV}$ de 5 a 200 mV s^{-1}) (Figura 20). Observa-se que a $\Delta E^{(i)}$ na faixa de 500 a 1000 mV s^{-1} é de 60 mV . Para oxidação reversível, a faixa que $E^{(i)}$ apresenta a menor dependência sobre a velocidade de varredura, os potenciais $E^{(i)}$ e $E_{1/2}$ são a melhor estimativa para $E^{(0)}$ para sistemas com comportamento irreversível. (ESPINOZA et al., 2019) Assim, estima-se que o valor de $E^{(0)}$ para o complexo [RuSdmap] é de $+1,41 \text{ V}$.

Figura 20 - Dependência dos potenciais eletroquímicos de [RuSdmap] sobre a velocidade de varredura, obtidos a partir da varredura na direção anódica em CH₂Cl₂.

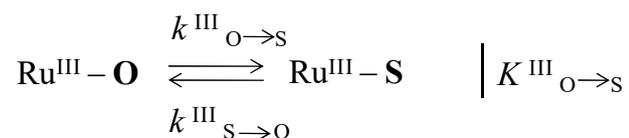


Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Determinação dos valores das constantes cinéticas

A velocidade de varredura influencia diretamente os valores das intensidades dos picos nos voltamogramas. Essa dependência promove informações sobre a participação de reações químicas acopladas a processos eletroquímicos, possibilitando a determinação das constantes de velocidade e equilíbrio. (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014; ROESER et al., 2013)

A seguir é descrito o estudo cinético da isomerização de ligação usando [RuSdmap] e correlacionando os voltamogramas adquiridos em diferentes velocidades de varredura na Figura 17. Seguindo o método descrito por Nicholson, (NICHOLSON; SHAIN, 1964) o equilíbrio de isomerização após a oxidação para Ru^{III} pode ser descrito como:



A constante de equilíbrio $K^{\text{III}}_{\text{O} \rightarrow \text{S}}$ para reação de isomerização de $k^{\text{III}}_{\text{O} \rightarrow \text{S}}/k^{\text{III}}_{\text{S} \rightarrow \text{O}}$, pode ser obtida a partir dos voltamogramas com $E_{\text{ini}} = +1,7 \text{ V}$ (Figura 17.b) e aplicando a Equação 1. (ROESER et al., 2013)

$$\frac{i_{c1}}{i_{c2}} = a \frac{1}{v} + K^{III}_{O \rightarrow S} \quad (1)$$

onde, i_c = intensidade do pico catódico (A);

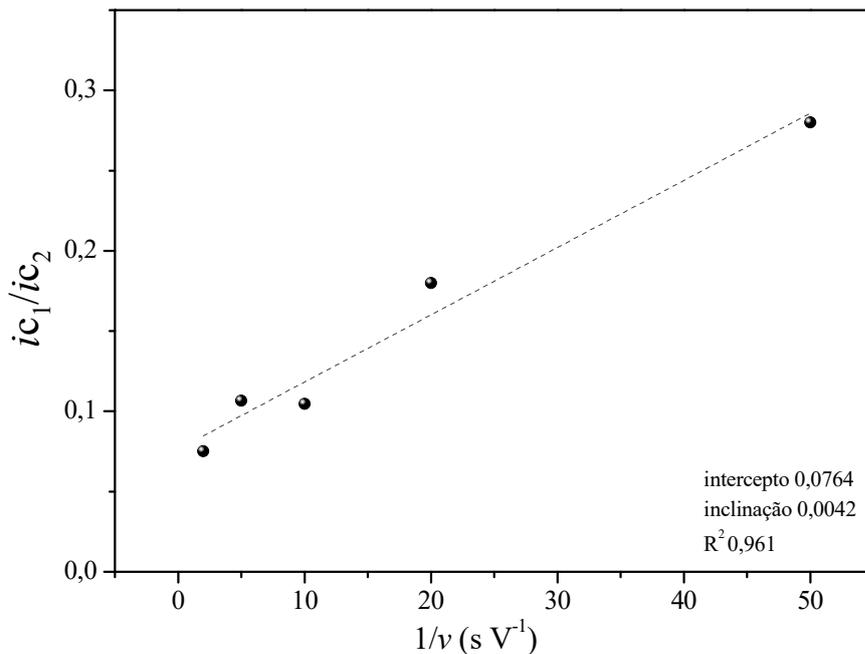
v = velocidade de varredura ($V s^{-1}$)

$K^{III}_{O \rightarrow S}$ = constante de equilíbrio;

$a = RT/nF$; $n = 1$; $F = 96485,33 \text{ s A mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$

O valor de i_c representa a intensidade do pico catódico no processo de redução do $Ru^{III}(S) \rightarrow Ru^{II}(S)$, enquanto o i_{c2} é referente ao $Ru^{III}(O) \rightarrow Ru^{II}(O)$. A partir do gráfico da razão i_{c1}/i_{c2} em função de $(1/v)$, na Figura 21, o valor do intercepto é o valor da $K^{III}_{O \rightarrow S} = 0,0764$.

Figura 21 - Gráfico do i_{c1}/i_{c2} em função de $1/v$, obtido a partir dos voltamogramas com $E_{ini} = +1,7 \text{ V}$ e ajuste linear com extrapolação $v \rightarrow \infty$ para obter $K^{III}_{O \rightarrow S}$.



Fonte: Autoria própria.

Considerando o valor de $K^{III}_{O \rightarrow S}$, os valores das constantes de isomerização foram calculados para uma reação química que sucede a transferência de um elétron. O valor de i_k representa a corrente do pico medido ($i_k = i_{c1}$). O i_d é a corrente difusional correspondente na ausência de reação química ($i_d = i_{a1}$). Os valores de i_k e i_d foram obtidos a partir dos voltamogramas com $E_{ini} = +1,7V$ e 0 V , respectivamente.

Aplicando a Equação 2, a constante cinética obtida para $k^{III}_{O \rightarrow S}$ é $0,022 \text{ s}^{-1}$ e para $k^{III}_{S \rightarrow O}$ é $0,12 \text{ s}^{-1}$.

$$I^{\frac{1}{2}} = (1 - 1,02 \times i) \left(\frac{(i \times 0,471 \times a^{\frac{1}{2}})}{K} \right) \quad (2)$$

onde, $I = k^{III}_{O \rightarrow S} + k^{III}_{S \rightarrow O}$; $i = i_k/i_d$;
 $a = nFv/RT$ e $K = K^{III}_{O \rightarrow S}$

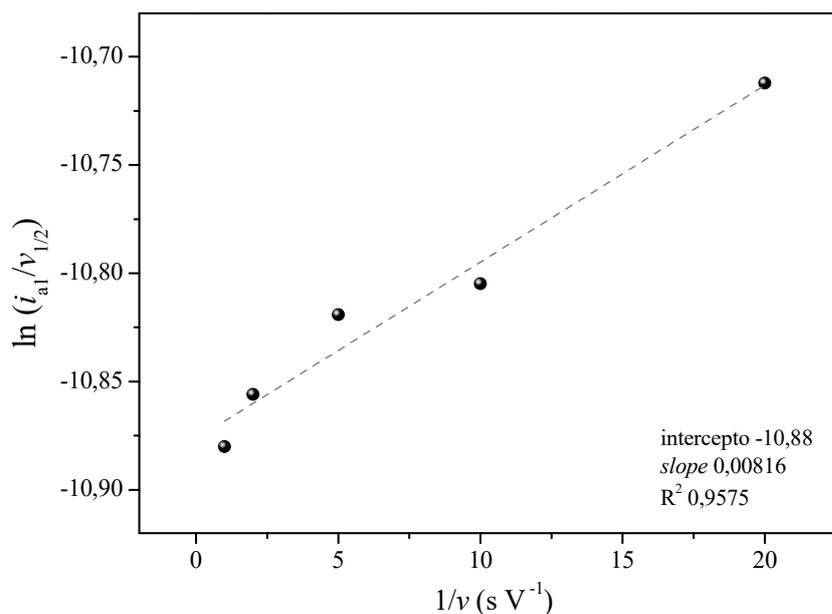
A partir do valor de $K^{III}_{O \rightarrow S}$ ($0,076$), assumindo que o potencial padrão $E^0 = E_{1/2}$, a Equação 3 é aplicada para calcular a constante de equilíbrio do processo referente a $K^{II}_{O \rightarrow S}$ no estado de oxidação Ru^{II} . Assim, o valor obtido para $K^{II}_{O \rightarrow S}$ é de $4,7 \times 10^9$.

$$K^{II} = K^{III} + e^{\frac{F}{RT}(E^{\circ}_{RuS} - E^{\circ}_{RuO})} \quad (3)$$

As constantes cinéticas de isomerização com Ru^{II} podem ser calculadas a partir da Equação 4. O coeficiente angular da curva no gráfico de $\ln(i_{a1}/v^{1/2})$ em função de $(1/v)$ resulta em $k^{II}_{O \rightarrow S}$ ($8,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e $k^{II}_{S \rightarrow O}$ ($1,7 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$) (Figura 22).

$$\ln(i_{a1}/\sqrt{v}) = k^{II}_{OS} \cdot \frac{1}{v} + b \quad (4)$$

Figura 22 - Gráfico de $\ln(i_{a1}/v_{1/2})$ em função de $1/v$ para obtenção de $k^{II}_{O \rightarrow S}$.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 3, os valores das constantes cinéticas e termodinâmicas obtidos nesse estudo eletroquímico do complexo [RuSdmap] em CH₂Cl₂ são resumidos. Os valores dessas constantes são consistentes com estudos análogos para complexos do tipo Ru-dmso com pirazol substituído (FERRER et al., 2016) e quelantes, (ROESER et al., 2013) bis-piridina substituídas. (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014)

Tabela 3 - Valores das constantes cinéticas e termodinâmicas obtidos para o estudos com [RuSdmap] a 25 °C em CH₂Cl₂; $E_{1/2}(S) = 1,41$ e $E_{1/2}(O) = 0,85$.

| $K_{O \rightarrow S}^{III}$ ($k_{O \rightarrow S}^{III}/k_{S \rightarrow O}^{III}$) | $k_{O \rightarrow S}^{III}$ (s ⁻¹) | $k_{S \rightarrow O}^{III}$ (s ⁻¹) | $K_{O \rightarrow S}^{II}$ ($k_{O \rightarrow S}^{II}/k_{S \rightarrow O}^{II}$) | $k_{O \rightarrow S}^{II}$ (s ⁻¹) | $k_{S \rightarrow O}^{II}$ (s ⁻¹) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0,076 | 0,022 | 0,12 | $4,7 \times 10^9$ | $8,2 \times 10^{-3}$ | $1,7 \times 10^{-12}$ |

Fonte: Autoria própria.

No estado de oxidação Ru^{III}, o valor de $k_{S \rightarrow O}^{III}$ (isomerização S para O-dmso) é cerca de 6 vezes maior que o valor de $k_{O \rightarrow S}^{III}$. Já no estado de oxidação Ru^{II}, a constante de velocidade $k_{O \rightarrow S}^{II}$ (isomerização de O para S) é da ordem de 10⁹ vezes maior que $k_{S \rightarrow O}^{II}$. Portanto, é comprovado que o equilíbrio é muito mais deslocado no sentido da ligação para formar Ru^{II}-S do que para formação de Ru^{II}-O.

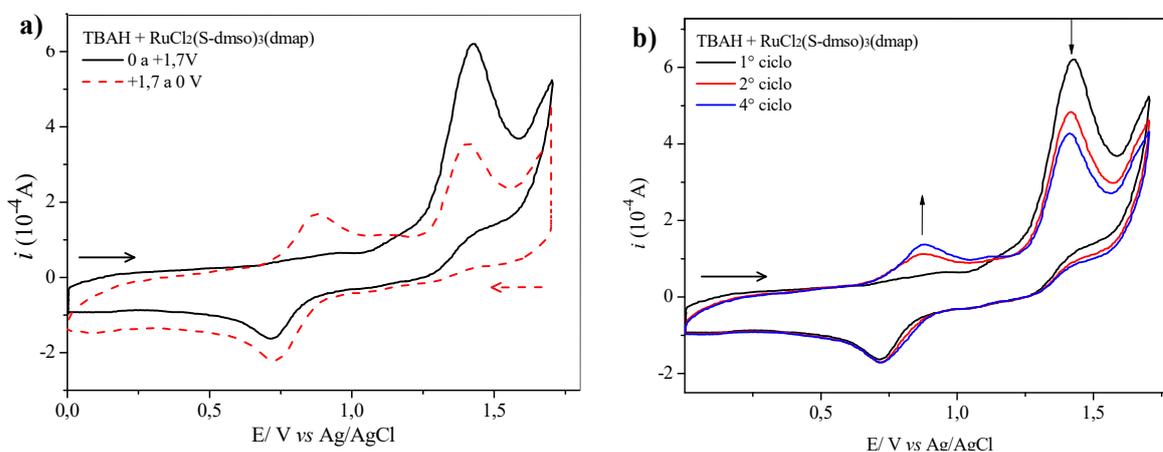
Já no estado de oxidação Ru^{III}, o valor de $K_{O \rightarrow S}^{III}$ mostra a preferência para formação do isômero de ligação Ru^{III}-Odmso. Isso corrobora com os voltamogramas da Figura 17. O complexo sofre isomerização completa Ru^{III}S → Ru^{III}O imediatamente após o processo de oxidação do Ru^{II}.

A coordenação do ligante dmso pelo átomo de oxigênio (O-dmso) é uma forma favorecida em complexos de Ru^{III}. Isto se deve ao considerável impedimento estéreo encontrado por três ligantes S-dmso em um arranjo facial (*fac*) coordenados ao íon Ru^{III} (menor que o íon Ru^{II}). Fatores eletrônicos também contribuem para essa isomerização. Na forma reduzida, complexos com centro metálico d⁶ são espécies consideradas fortes doadoras-π e exibem alta afinidade por ligantes receptores- π, tais como S-dmso, CO e moléculas N-heterocíclicas. (FERRER et al., 2016; TOMA; ROCHA, 2001)

4.1.4 Estudo em acetonitrila

O comportamento eletroquímico do complexo [RuSdmap] em solvente acetonitrila foi verificado. Como apresentado na Figura 23.a, assemelha-se ao exibido em solvente CH_2Cl_2 , com $E_{\text{ini}} = 0 \text{ V}$ ou $+1,7 \text{ V}$. Após cada ciclo no voltamograma cíclico, a intensidade do pico anódico ($E_{\text{pa}} = +1,43 \text{ V}$) diminui, enquanto o outro pico anódico em $+0,85 \text{ V}$ aumenta, típico indício de formação de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Odmso}$.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos (a) varredura em $E_{\text{ini}} = 0 \text{ V}$ (linha sólida) e $E_{\text{ini}} = +1,7 \text{ V}$ (linha tracejada) após tempo de equilíbrio de 60 s; (b) evolução dos voltamogramas do 1º ao 4º ciclo, $E_{\text{ini}} = 0 \text{ V}$; [RuSdmap] em $\text{CH}_3\text{CN-TBAH}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $0,2 \text{ V s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, corrente de fundo de $100 \mu\text{A}$.



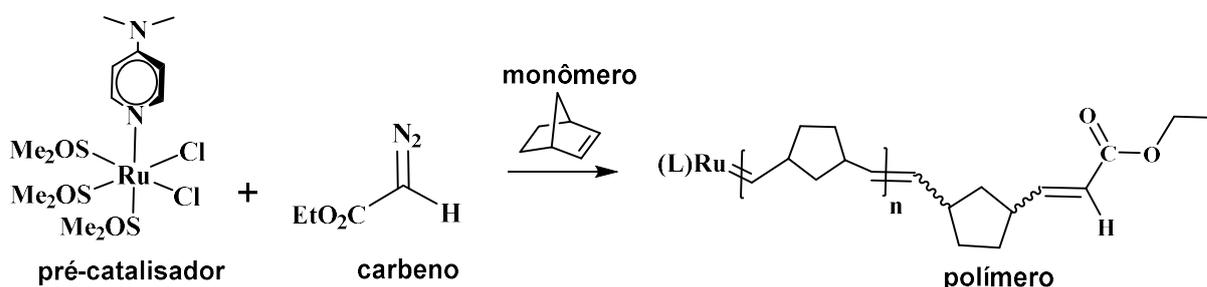
Fonte: Autoria própria.

Processos de substituição de ligante dmsu por solvente com caráter coordenante já foram reportados para outros complexos do tipo Ru-dmsu. (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014) Devido à semelhança observada em ambos os solventes, pode ser sugerido que não ocorre substituição de ligante dmsu pelo CH_3CN , ou seja, a esfera de coordenação é mantida.

4.2 Atividade catalítica em reação de polimerização

Reações de ROMP de NBE foram realizadas empregando o complexo [RuSdmap] como pré-catalisador. O etil diazo acetato (EDA) foi adicionado para atuar como fonte carbeno iniciador (Figura 24). A influência de cada componente envolvido nesse sistema reacional foi investigada, a fim de definir as melhores condições de reação de polimerização,

Figura 24 – Esquema para reação de ROMP de NBE com o pré-catalisador [RuSdmap] e EDA como fonte carbeno iniciador.



Fonte: A autoria própria.

4.2.1 ROMP de NBE - Análise gravimétrica dos polímeros

A Tabela 4 apresenta os resultados para as reações conduzidas com diferentes razões de [NBE]/[Ru], a 25 °C. Estes polímeros foram precipitados com adição de metanol, secos a vácuo e pesados para determinação dos rendimentos gravimetricamente.

Tabela 4 - Valores de M_n , IPD e rendimento para reações de ROMP de NBE com [RuSdmap], [EDA]/[Ru] = 5, em CHCl_3 a 25 °C por 25 minutos.

| Entrada | [NBE]/[Ru] | M_n ($\times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) | IPD | Rendimento (%) |
|---------|------------|-----------------------------------------------|-----|-------------------|
| 1 | 5000 | 1,6 | 3,5 | 5 |
| 2 | 3000 | 2,3 | 3,6 | 27 |
| 3 | 500 | 5,1 | 3,3 | 36 |

Fonte: A autoria própria.

Em todas as polimerizações ocorreu gelificação da mistura reacional. Em concentrações maiores de monômero, a viscosidade do meio muda mais rapidamente. Aumentando razão de [NBE]/[Ru], os valores de massa molar

numérica média (M_n) e de rendimento diminuíram (Tabela 4). O índice de polidispersividade (IPD) se manteve em média 3,5. É de se esperar que a gelificação e perda da mobilidade resultem, então, em menores valores de rendimento de polímero.

4.2.2 ROMP de NBE – Análise com coleta de alíquotas

Além da análise gravimétrica, coleta de alíquotas das polimerizações foram conduzidas com $[NBE]/[EDA]/[Ru]= 5000/5/1$, em $CHCl_3$ (3 mL) a 25 °C. A mistura reacional foi mantida sob agitação e alíquotas foram coletadas em determinados tempos de reação. O EVE foi adicionado logo em seguida para terminar a reação.

A Tabela 5 apresenta os valores de M_n e IPD. Os valores de M_n aumentam de 5 a 20 minutos. Em 25 minutos, devido à gelificação do meio, o polímero foi precipitado com metanol, dissolvido em clorofórmio e analisado por SEC. O aumento da viscosidade do meio diminui a mobilidade e também pode viabilizar processos de transferência de cadeia, os quais resultam em maiores valores de IPD.

Tabela 5 - Valores de M_n e IPD em função do tempo de reação da ROMP com $[NBE]/[EDA]/[Ru]= 5000/5/1$, em $CHCl_3$ a 25 °C.

| tempo (minutos) | M_n ($\times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) | IPD |
|--------------------|-----------------------------------------------|-----|
| 0 ^a | - | - |
| 5 | 3,4 | 1,8 |
| 10 | 6,0 | 1,4 |
| 15 | 6,1 | 1,6 |
| 20 | 16 | 1,4 |
| 25 ^b | 3,3 | 2,9 |

Notas: ^a mistura de vários sinais, valores não determinados; ^b precipitado e solubilizado.
Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Análise dos polímeros gerados nos estudos cinéticos

Os polímeros obtidos nos experimentos dos estudos cinéticos (Seção 4.3.5) foram analisados por SEC. Os valores de M_n e IPD para as polimerizações conduzidas a diferentes temperaturas de reação são apresentados na Tabela 6.

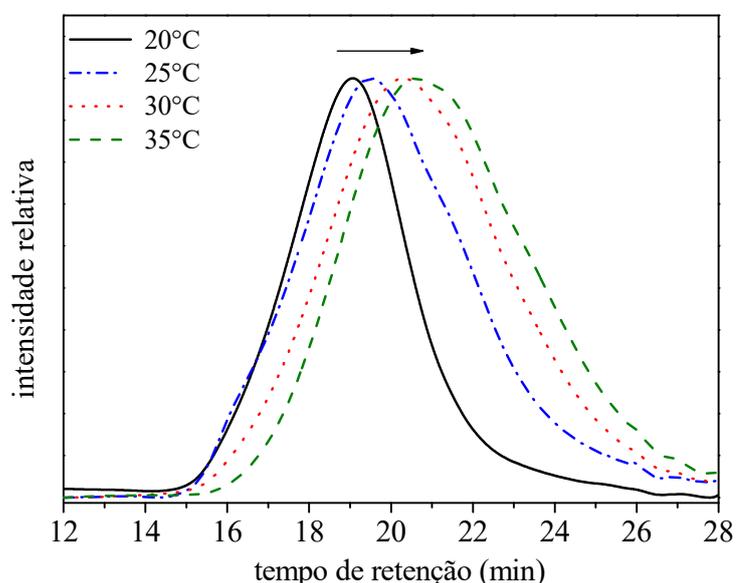
Tabela 6 - Influência da temperatura de reação sobre os valores de M_n e IPD na ROMP de NBE com [RuSdmap]; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 60/5/1, em CHCl_3 .

| Entrada | T (°C) | M_n ($\times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) | IPD |
|---------|--------|--------------------------------------------|-----|
| 1 | 20 | 3,9 | 3,6 |
| 2 | 25 | 2,1 | 5,4 |
| 3 | 30 | 0,73 | 9,3 |
| 4 | 35 | 0,53 | 8,8 |

Fonte: Autoria própria.

O aumento da temperatura resulta no deslocamento das curvas cromatográficas para maiores tempos de retenção, diminuição nos valores de M_n e aumento do IPD (Figura 26, Tabela 6). Temperaturas elevadas, geralmente, aumentam a reatividade do catalisador e reações secundárias podem proceder, o que poderia explicar os altos valores de IPD a 35 °C. A 20 °C é possível obter polímeros com maior valor de M_n e menor valor de IPD em uma velocidade de polimerização mais lenta.

Figura 25 - Cromatogramas obtidos da ROMP de NBE com [RuSdmap]; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 60/5/1, em CHCl_3 .



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da ROMP com diferentes razões de [NBE]/[Ru] são apresentados na Tabela 7. Diferente dos resultados obtidos na Tabela 4, aqui não ocorreu gelificação do meio. Dessa forma, o aumento na concentração de NBE resulta em menor IPD e maior valor de M_n dos polímeros (Tabela 7). A extensão da

cadeia é favorecida na ROMP com maior concentração de monômero por provocar aumento do encontro entre espécies ativas e moléculas de monômero. (LEROUX et al., 2015)

Tabela 7 - Influência da razão [NBE]/[Ru] sobre os valores de M_n , IPD e conversão para ROMP de NBE. [Ru] = 3 mM, [EDA]/[Ru] = 5, CHCl_3 a 25 °C por 50 minutos de reação.

| Entrada | [NBE]/[Ru] | M_n ($\times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) | IPD |
|---------|------------|-----------------------------------------------|-----|
| 1 | 60 | 2,1 | 5,4 |
| 2 | 120 | 3,6 | 4,0 |
| 3 | 245 | 3,3 | 2,8 |

Fonte: Autoria própria.

Os polímeros obtidos na ROMP com diferentes razões [EDA]/[Ru] e [RuSdmap] fixa também apresentaram M_n da ordem de 10^4 g mol^{-1} e IPD elevado (Tabela 8). Para razão [EDA]/[Ru]=1, o período de indução é ineficiente e a baixa concentração de espécie metal-carbeno formada resulta em cadeias polidispersas.

Tabela 8 - Influência da razão [EDA]/[Ru] nos valores de M_n , IPD e conversão para ROMP com [RuSdmap]; [NBE]/[Ru] = 60/1, em CHCl_3 a 25 °C.

| Entrada | [EDA]/[Ru] | M_n ($\times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) | IPD |
|---------|------------|-----------------------------------------------|-----|
| 1 | 1 | 0,5 | 13 |
| 2 | 3 | 1,9 | 6,2 |
| 3 | 5 | 2,1 | 5,4 |
| 4 | 9 | 1,3 | 6,4 |
| 5 | 11 | 0,1 | 5,0 |

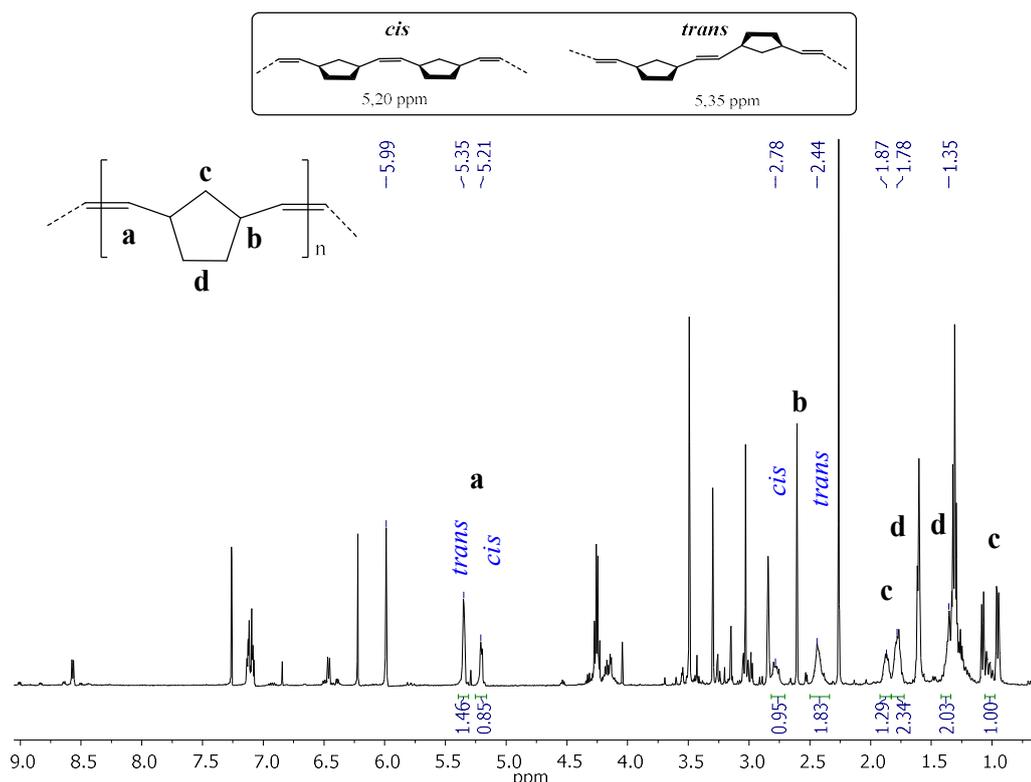
Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Estereoquímica do polinorborneno

A reação de ROMP pode produzir polímeros com microestrutura específica e com propriedades bem definidas. O maior teor de duplas ligações *cis*, por exemplo, é tipicamente associado com menor temperatura de fusão e transição vítrea de polímeros, resultando em velocidade de cristalização do polímero, característica interessante para indústria de materiais poliméricos. (IVIN; MOL, 1997)

A razão entre as duplas ligações *cis/trans* do polinorborneno (pNBE) foi determinada a partir dos sinais dos prótons olefínicos em 5,20 e 5,35 ppm (*cis* e *trans* CH=CH, respectivamente). Um típico espectro de RMN ^1H do pNBE e a atribuição dos seus sinais são apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H e atribuição dos sinais dos isômeros *cis/trans* do polinorborneno.*



*Amostra do pNBE reprecipitado obtido na reação de ROMP com $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 35/5/1$ em CDCl_3 a 25°C por 23 min.

Fonte: Autoria própria.

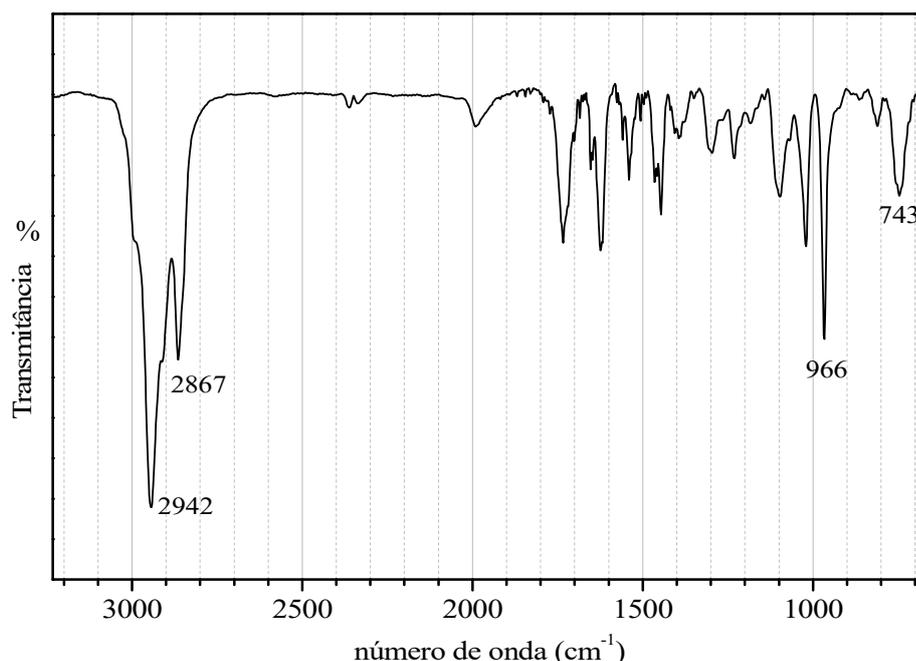
Os resultados para os polímeros obtidos nas seções anteriores mostraram que a proporção *cis/trans* é de aproximadamente 40/60. Estes valores foram independentes da variação das razões de monômero, EDA, catalisador ou temperatura da reação de polimerização. Comparativamente, para sistemas catalíticos com ligante N-heterocíclico (NHC) quelado ao centro metálico (Ru-NHC), a seletividade *cis* é de 96 %. Essa alta seletividade é atribuída ao impedimento estéreo exercido pelo NHC sobre a ligação lateral rutênio-ciclo na reação de ROMP. (KEITZ; FEDOROV; GRUBBS, 2012)

Para o sistema com o complexo [RuSdmap], sugere-se que a rotação do carbeno (ligação Ru-carbeno) não é impedida e, desta forma, nenhum sítio do catalisador seria favorecido para a inserção do monômero, resultando em valores próximos de *cis* e *trans* pNBE.

4.2.5 Caracterização do polinorborneno por FTIR

A conversão de um grupo funcional reativo específico e formação da cadeia polimérica podem ser verificadas pelas bandas vibracionais características em cada região do espectro de FTIR. Na Figura 27, o espectro de ATR-FTIR da amostra de pNBE reprecipitado é mostrado.

Figura 27 - Espectro de ATR-FTIR do pNBE. Destaque para as bandas características da formação do polímero.



*Amostra do pNBE reprecipitado obtido na reação de ROMP com [NBE]/[EDA]/[Ru]= 35/5/1 em CDCl₃ a 25 °C por 23 min.

Fonte: Autoria própria.

Nesse espectro, não são observadas as bandas vibracionais referentes ao estiramento C-H nos átomos de carbono insaturado (3100 cm⁻¹) e dos carbonos saturados (2968 e 2871 cm⁻¹) do monômero. As bandas destacadas em 2942 e 2867 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos (ν_{as} e ν_s) do C-H dos carbonos saturados no polímero. Ainda, as bandas das ligações *trans*-CH=CH (966 cm⁻¹) e *cis*-CH=CH

(743 cm^{-1}) entre as unidades monoméricas confirmam a formação da cadeia polimérica. (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017)

4.3 Estudo cinético das reações de ROMP de NBE com [RuSdmap]

A cinética da reação de ROMP de NBE com [RuSdmap] foi investigada por RMN ^1H , como descrito no item 3.4.6. Com o objetivo de investigar os possíveis subprodutos gerados nas reações de ROMP, experimentos controle foram monitorados a 25 °C por 1 hora. Não foi observada variação dos espectros na ausência de EDA para razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 20$ ou na ausência de [RuSdmap] para mistura de EDA com NBE ou DMAP com dmso ou na ausência de [RuSdmap] para mistura de DMAP com EDA.

Na ausência de NBE, no experimento usando razão $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5$, a reação entre EDA e [RuSdmap] rendeu quantitativamente os dímeros dietilmaleato (DEM) e dietilfumarato (DEF). Assim, assume-se que o monômero deve ser primeiramente adicionado à solução com complexo, a fim de evitar ou minimizar reações de dimerização do EDA.

A reação do pré-catalisador [RuSdmap] com EDA gera evolução espontânea de N_2 , mesmo a temperatura ambiente (Figura 28). Essa rápida reação com EDA resulta na espécie metal-carbeno. Diferentes tentativas para isolar este produto não foram bem-sucedidas.

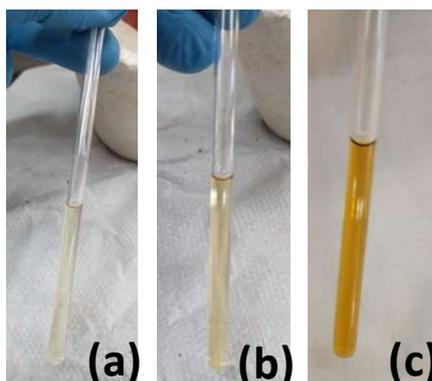
Figura 28 - Fotografia do tubo de RMN com mistura reacional de [RuSdmap] após adição EDA e evolução de N_2 , em destaque no retângulo azul; $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10$ a 25 °C.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 29 são apresentadas as fotografias do tubo de RMN com a reação de ROMP, e a mudança da mistura reacional pode ser observada nas etapas com: a) solução de NBE em CDCl_3 com *o*-xileno e $[\text{RuSdmap}]$; b) após adição do EDA e c) final da reação.

Figura 29 - Fotografias do tubo de reação nas etapas **a)** solução de NBE em CDCl_3 com *o*-xileno e $[\text{RuSdmap}]$; **b)** após adição do EDA e **c)** final da reação.



Fonte: Autoria própria.

4.3.1 Determinação da conversão de monômero por RMN ^1H

A Figura 30 apresenta a sequência de espectros de RMN ^1H para um típico experimento de ROMP de NBE com $[\text{RuSdmap}]$. Os sinais foram monitorados em função do tempo de reação. Os prótons olefínicos na cadeia polimérica são observados em 5,35 ppm (*cis* pNBE) e 5,20 ppm (*trans* pNBE), na Figura 30.b. (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017). O desaparecimento do sinal em 5,99 ppm, referente aos prótons dos carbonos $\text{CH}=\text{CH}$ do NBE, foi escolhido para monitoramento devido a não sobreposição com outros sinais ao longo da reação. A integração dos picos foi obtida em relação à área do sinal do padrão interno *o*-xileno (s, 6H, 2,24 ppm; Figura 7).

Assumindo que $A_t = [\text{M}]_t/[\text{IS}]$ e $A_0 = [\text{M}]_0/[\text{IS}]$ são as razões de monômero/padrão interno em um dado tempo t e t_0 , respectivamente, tem-se que:

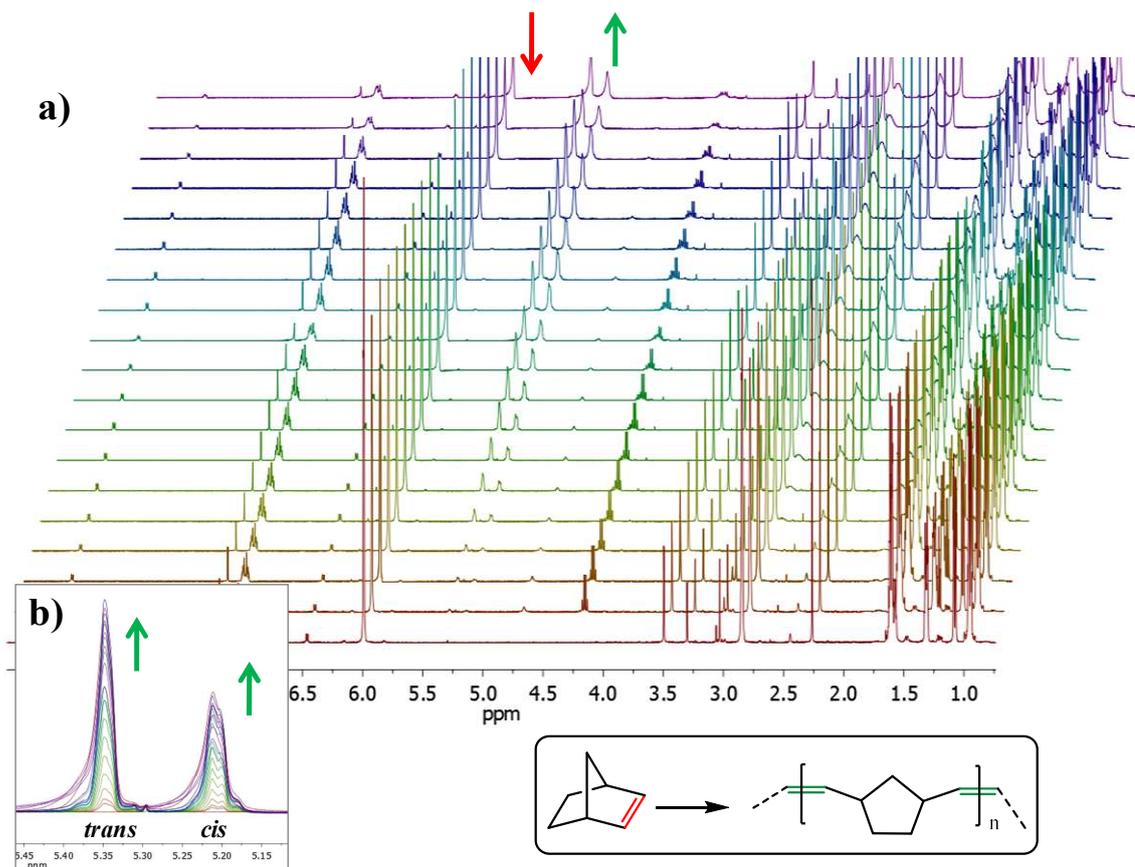
$$\frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} = \frac{A_t}{A_0} \quad (5)$$

A conversão de monômero é relativa à referência e qualquer erro na determinação de A_0 (razão monômero/IS) se propaga para todos os valores de conversão, independentemente da precisão de A_t . (COLOMBANI et al., 2011)

O consumo de monômero durante a reação foi expresso pela Equação 6. A conversão de monômero é α , $[M]_0$ e $[M]_t$ representam as áreas dos picos dos prótons ligados aos carbonos insaturados do NBE no tempo zero ($t = 0$, na solução de monômero inicial sem adição de EDA) e a um tempo t .

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (6)$$

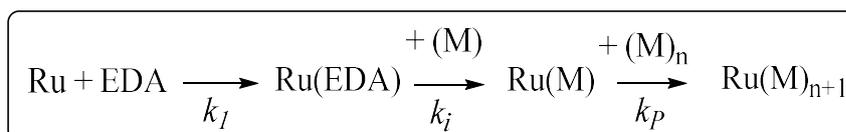
Figura 30 - a) Espectros de RMN ^1H obtidos para ROMP de NBE com $[\text{RuSdmap}]$ em CDCl_3 , $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}]=60/5/1$ em função do tempo de reação e b) destaque para formação dos isômeros *trans* e *cis*-pNBE.



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, o mecanismo de polimerização foi investigado, levando em consideração o trabalho reportado por Tomazetti *et al.*. Os autores descreveram um estudo cinético de ROMP com complexos hexacoordenados do tipo [RuCl₂(amina)(PPh₃)₂]. (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017) O mecanismo global de polimerização considerado envolve as etapas de indução (k_I), iniciação (k_i) e propagação da polimerização (k_p), como descrito na Figura 31.

Figura 31 – Esquema do mecanismo reacional de polimerização, onde M é o monômero, Ru é o pré-catalisador e EDA é a fonte carbeno.



Fonte: Adaptado de (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017).

Na etapa de indução ou ativação do pré-catalisador, a espécie ativa Ru-carbeno é gerada *in situ* em uma velocidade R_1 . O valor de k_I é a constante relacionada à reação do complexo [RuSdmap] com EDA, definida na Equação 7.

$$R_1 = k_I [\text{Ru}][\text{EDA}] \quad (7)$$

Na etapa de iniciação, a espécie ativa, {Ru(EDA)}, reage com a primeira unidade de monômero formando a espécie {Ru(M)} em uma velocidade de R_i , descrita na Equação 8.

$$R_i = k_i [\text{Ru(EDA)}][\text{M}] \quad (8)$$

Para considerações cinéticas, moléculas de espécie ativa, monômero NBE e polímero pNBE são representadas como [RuM], [M] e [P], respectivamente. A reação de [RuM] com mais unidades de monômero para produzir a cadeia polimérica (P) é representada como $\text{RuM} + \text{M} \rightarrow \text{P}$. (BENVENUTA-TAPIA *et al.*, 2018; LIMWANICH *et al.*, 2016; MARTÍN *et al.*, 2011)

Na etapa de propagação, o complexo [RuM] com mais unidades de monômero e a velocidade de propagação, R_p , pode ser representada na Equação 9:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k [M][RuM]_0^n \quad (9)$$

onde, da/dt é a velocidade de polimerização (R_p),

k é a constante de velocidade de polimerização,

$[M]$ é a concentração de NBE,

$[RuM]_0$ é a concentração de iniciador inicial,

n é a ordem de reação em relação à concentração de iniciador.

A Equação 9 pode ser simplificada combinando os valores da constante k e $[RuM]_0$ resultando na constante de velocidade aparente de polimerização (Equação 10), onde $k_{app} = k [RuM]_0^n$.

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = k_{app} [M] \quad (10)$$

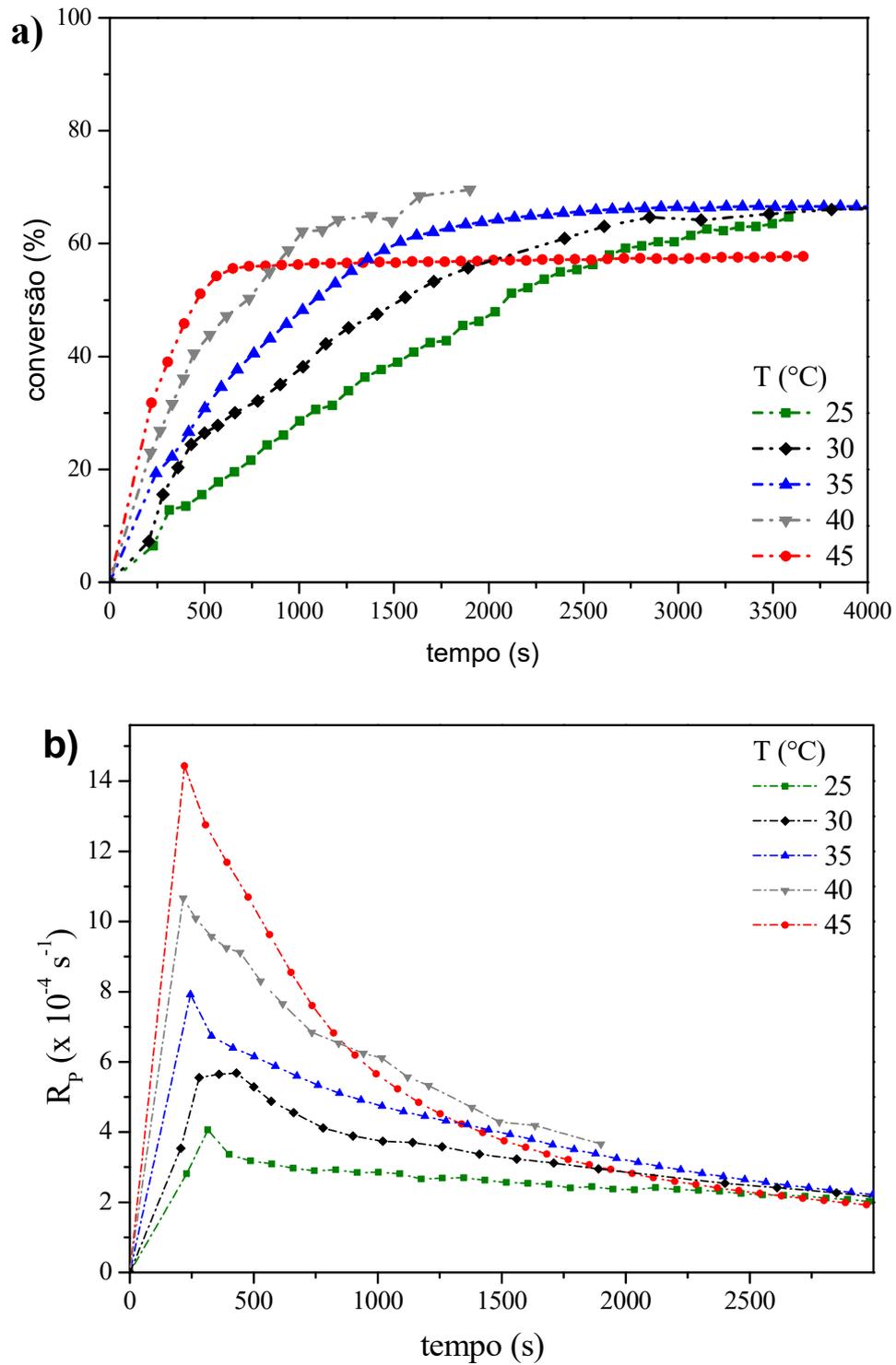
A seguir, são discutidas as influências da temperatura de reação, variação das razões de $[NBE]/[Ru]$ e $[EDA]/[Ru]$ para ROMP de NBE com $[RuSdmap]$.

4.3.2 Influência da temperatura na reação de ROMP

O estudo variando a temperatura de reação foi realizado a fim de avaliar sua influência como parâmetro operando na reação de ROMP. Na Figura 32, são apresentados os valores de conversão e as curvas de taxa de polimerização (R_p) calculadas em função do tempo de reação de polimerização. Não são observados períodos de inibição ou indução significativos na faixa de temperatura estudada (Figura 32.a).

Como esperado, a velocidade da polimerização aumenta com a temperatura de reação (Figura 32.b). A diminuição de R_p em função do tempo pode ser atribuída à diminuição da concentração de monômero e iniciador. A R_p é proporcional a concentração do catalisador, uma vez que a taxa de consumo de monômero é maior quanto mais espécies ativas no meio, e conseqüentemente, maiores valores de R_p serão atingidos.

Figura 32 - Efeito da temperatura de ROMP na **a)** conversão de monômero e **b)** velocidade de polimerização (R_p) em função do tempo de reação; com $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$, em $CDCl_3$.



Fonte: Autoria própria.

Em conversões altas, as moléculas das espécies propagantes podem participar de processos de desativação devido às limitações de difusão.

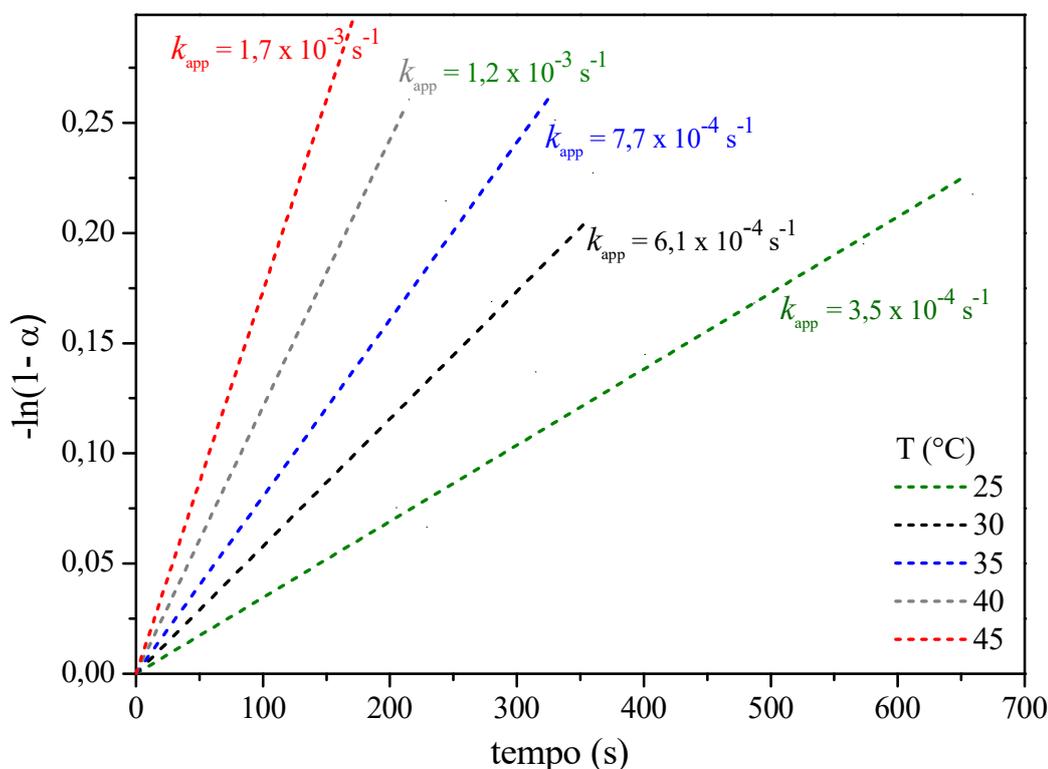
(LIMWANICH et al., 2016) Assumindo-se que a menores valores de conversão (aproximadamente 25%) limitações difusionais e reações de terminação possam ser ignoradas, uma velocidade de polimerização é obtida com dependência linear da conversão de monômero em função do tempo.

Empregando o modelo de reação de pseudo primeira-ordem, a concentração de monômero é substituída pelo termo $(1 - \alpha)$. (LIMWANICH et al., 2016) Integrando a Equação 10, a equação de velocidade de primeira ordem é expressa na Equação 11.

$$-\ln(1 - \alpha) = k_{app} t \quad (11)$$

O valor de k_{app} pode ser determinado a partir do coeficiente angular do ajuste linear dos gráficos de $-\ln(1-\alpha)$ em função do tempo, na Figura 33. Os coeficientes de correlação obtidos são de $R^2 = 0,99$.

Figura 33 - Gráficos de velocidade de primeira-ordem para determinação da constante de velocidade cinética aparente, k_{app} , da reação de ROMP de NBE com [RuSdmap], [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em $CDCl_3$.



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de ativação, E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger foram determinados para esse processo. A partir dos valores de k_{app} e sua dependência com a temperatura de reação, o gráfico da Figura 34 pode ser usado para determinar a Energia de ativação (E_a), segundo a equação de Arrhenius (Equação 12)

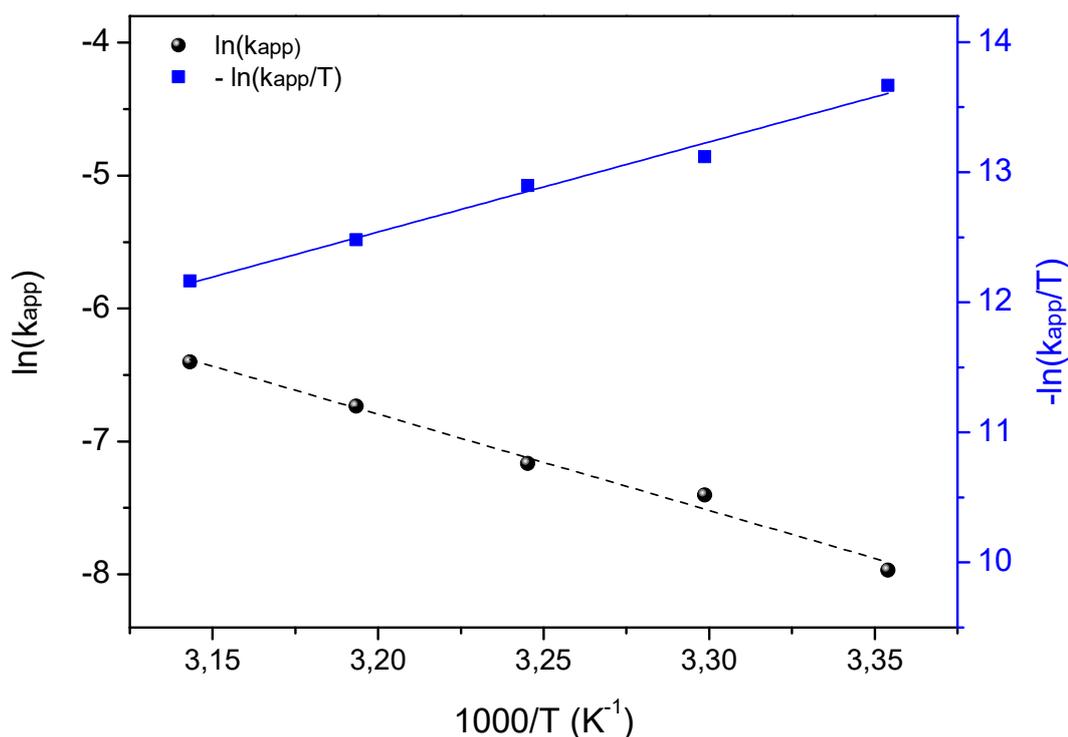
$$\ln(k_{app}) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (12)$$

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = temperatura (K) da reação.

, Os dados seguem uma relação linear, com $R^2 = 0,99$ (coeficiente angular de 7231) e a energia de ativação calculada é de 60 kJ mol^{-1} .

Figura 34 - Gráfico de Arrhenius ($\ln(k_{app})$ versus $1/T$); gráfico de Eyring ($-\ln(k_{app}/T)$ em função de $1/T$). Estimativa da energia de ativação e parâmetros termodinâmicos do estado de transição para reação de ROMP; $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$, em CDCl_3 .



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros termodinâmicos do estado de transição, entropia de ativação (ΔS^\ddagger) e entalpia de ativação (ΔH^\ddagger), foram determinados aplicando a equação de Eyring (Equação 13).

$$\ln \frac{k_{app}}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (13)$$

onde k_{app} = constante de velocidade cinética aparente de polimerização,

k_B = constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$),

h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

Da Figura 34, $-\ln(k_{app}/T)$ em função de $1000/T$, o valor de ΔH^\ddagger pode ser calculado a partir do coeficiente angular. Os gráficos apresentam comportamento linear com $R^2 > 0,98$ e $\Delta H^\ddagger = 58 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor de ΔS^\ddagger , calculado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir da Equação 12 é de $-116 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A barreira de ativação (ΔG^\ddagger) calculada para este processo foi de 93 kJ mol^{-1} a 298 K . O valor de E_a é comparável com valores determinados para reações de ROMP, entre 21 e 80 kJ mol^{-1} , sendo que a maioria apresenta valores no final dessa faixa. Um exemplo é a ROMP de NBE em THF usando catalisador de molibdênio, onde ΔH^\ddagger é 42 kJ mol^{-1} , e ΔS^\ddagger é $-80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$. (HOLLAND et al., 2003)

O valor de ΔS^\ddagger é negativo e suporta a proposta de mecanismo associativo, como esperado para uma etapa bimolecular. Este valor negativo ainda pode refletir a restrição do movimento dos reagentes em relação ao estado de transição durante a polimerização, o qual permite uma maior flexibilidade do complexo ativado e o progresso da reação no tempo. (BENVENUTA-TAPIA et al., 2018)

A reação do tipo SN_2 conduz a uma diminuição na entropia translacional do sistema. (LODGE; MUTHUKUMAR, 1996) Quando N monômeros são combinados para formar uma cadeia polimérica linear, a entropia translacional do sistema é reduzida. Já a entropia associada com uma única molécula aumenta devido ao aumento do número de diferentes conformações que a cadeia pode assumir, por exemplo, confôrmeros *gauche* e *trans*. As mudanças conformacionais em nível local são dependentes da natureza química dos átomos ou grupos substituintes. (LODGE; MUTHUKUMAR, 1996)

O aumento da temperatura de reação resulta no aumento da reatividade do catalisador e, frequentemente, no aumento da atividade em metátese secundária. Portanto, as reações de polimerização seguintes foram conduzidas a temperatura

branda (25 °C), a fim de minimizar reações laterais não desejadas, além da conveniência experimental de se trabalhar a temperatura ambiente.

4.3.3 Influência da razão [monômero]/[Ru] na reação de ROMP

A polimerização de NBE por [RuSdmap] foi acompanhada por RMN ^1H , monitorando a concentração de monômero em função do tempo. O catalisador reage com excesso de NBE e a propagação será *pseudo* primeira-ordem em relação à concentração de monômero. A Tabela 9 mostra os valores das constantes de velocidade observadas (k_{obs}), as quais aumentam com a concentração de monômero.

Tabela 9 - Constante de velocidade de primeira ordem observada para ROMP de NBE com [RuSdmap] e [EDA]/[Ru] = 5 a 25 °C, em CDCl_3 .

| Entrada | [Ru] (mmol L ⁻¹) | [NBE]/[Ru] | [NBE] (mol L ⁻¹) | k_{obs} ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) |
|---------|---------------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | 10 | 50 | 0,6 | 8,5 |
| 2 | | 35 | 0,4 | 7,7 |
| 3 | | 25 | 0,3 | 6,6 |
| 4 | | 10 | 0,1 | 6,4 |
| 5 | 5 | 50 | 0,3 | 4,8 |
| 6 | | 10 | 0,05 | 4,3 |

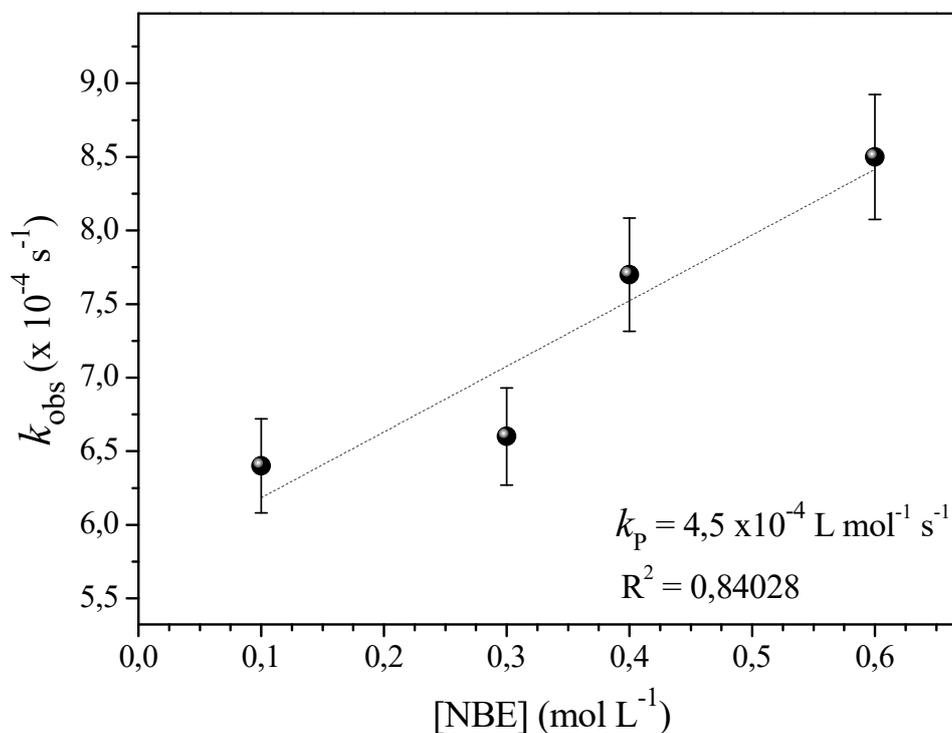
Fonte: Autoria própria.

A velocidade de polimerização também é proporcional à concentração do catalisador, uma vez que quanto mais espécies ativas no meio, maior o consumo de monômero no tempo. (PENG et al., 2013) Vale ressaltar que, diminuindo a concentração de complexo [RuSdmap], com razão [NBE]/[Ru] = 50, o valor de k_{obs} decresce de $8,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Tabela 9; entrada 1 e 5), indicando que a reação também é primeira ordem em NBE e segunda ordem total.

Na Figura 35, a partir do ajuste linear do gráfico de k_{obs} em função da [NBE], o valor de k_{P} para a ROMP de NBE com [RuSdmap] é de $4,5 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esse resultado é semelhante ao observado para o estudo com os pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{N})(\text{PPh}_3)_2]$, onde N = pip (piperidina) ou pyr (pirrolidina) iniciados com EDA *in situ*. Os valores de k_{P} são $2,4 \times 10^{-4}$ e $4,5 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente

para esses amino complexos com pip e pyr. (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017)

Figura 35 - Gráfico de k_{obs} em função da [NBE] para reação de ROMP de NBE com [RuSdmap]; [EDA]/[Ru]= 5/1 a 25 °C, em CDCl_3 . Inserção do ajuste linear para determinação do valor de k_p .



Fonte: Autoria própria.

4.3.4 Influência da razão [carbeno]/[Ru] na reação de ROMP

As reações de polimerização de NBE com diferentes razões de [EDA]/[RuSdmap] também foram acompanhadas por RMN ¹H. Os valores de k_{obs} (em NBE) foram obtidos a partir do consumo de NBE em função do tempo de reação, como descrito anteriormente, e são apresentados na Tabela 10.

Os valores de k_{obs} decrescem com maiores razões de [EDA]/[Ru]. Uma das causas é a competição entre NBE e EDA pelo sítio de coordenação na espécie [Ru-carbeno] formada inicialmente, dificultando que a polimerização ocorra.

Tabela 10 – Valores de k_{obs} em função da [EDA] da reação de ROMP com [RuSdmap] a 25 °C, em $CDCl_3$; [NBE]/[Ru] = 50, [Ru] = 5 mmol L⁻¹.

| Entrada | [EDA]/[Ru] | [EDA] (mmol L ⁻¹) | k_{obs} ($\times 10^{-4}$ s ⁻¹) |
|---------|------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 | 3 | 15 | 4,4 |
| 2 | 5 | 25 | 4,8 |
| 3 | 8 | 40 | 2,6 |
| 4 | 12 | 60 | 1,4 |

Fonte: Autoria própria.

4.3.5 Estudo cinético por espectrofotometria UV-vis

Em sistemas catalíticos do tipo Grubbs–Hoveyda, a reação do metal-carbeno com o monômero é comumente monitorada pelo desaparecimento de bandas de transferência de carga (MLCT) e resultam em informações sobre o processo de iniciação do catalisador. (GRIFFITHS; KEISTER; DIVER, 2016; THIEL et al., 2012)

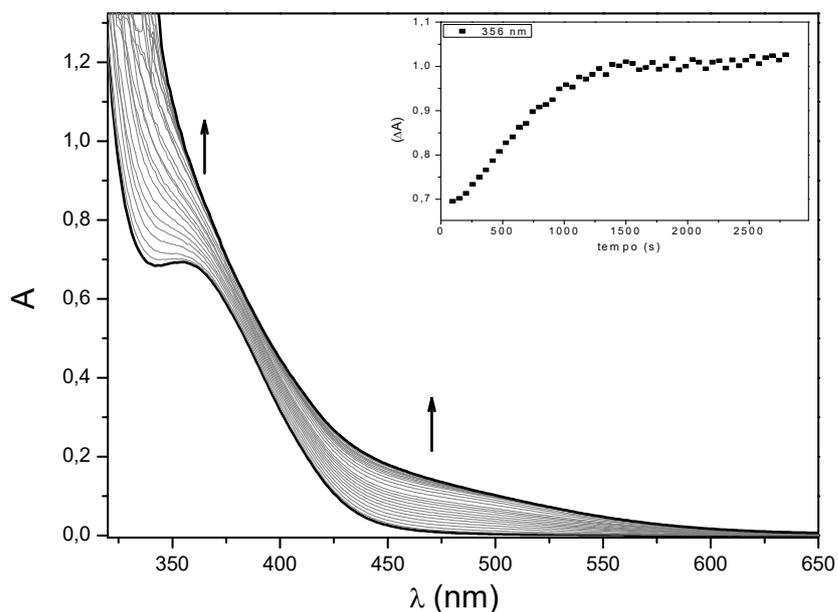
Aqui, a polimerização de NBE foi avaliada por espectrofotometria UV-vis. A Figura 36 apresenta um típico conjunto de espectros obtidos na ROMP de NBE, onde o tempo de reação inicia-se quando o EDA é adicionado à solução do complexo com monômero. A absorvância em 356 nm, característica do complexo [RuSdmap] foi monitorada e, a partir do gráfico de $-\ln(A/A_0)$ em função do tempo, obtém-se os valores de k_{obs} .

As constantes de velocidade de iniciação foram calculadas considerando a Equação 14, onde R_i é a velocidade de iniciação e [Ru] é a concentração de [RuSdamp] no tempo t. (BENVENUTA-TAPIA et al., 2018; HOLLAND et al., 2003)

$$R_i = k_i [Ru] \quad (14)$$

Assumindo que a dissociação de ligante dmsu é a etapa limitante do processo de iniciação mediante as condições de saturação usadas. A velocidade de iniciação foi independente da concentração de monômero inicial, como apresentado na Figura 37.

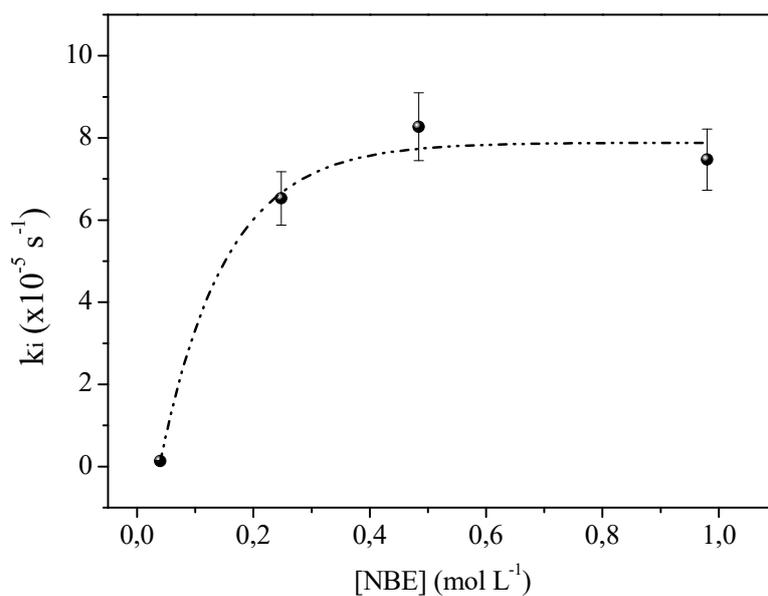
Figura 36 - Evolução espectral para reação de ROMP de NBE com [RuSdmap] [NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1, em CHCl_3 a 25 °C. Inserção da variação de absorvância em 356 nm em função do tempo de reação.



Fonte: Autoria própria.

O valor de k_p/k_t determinado para a ROMP de NBE com [RuSdmap] a 25 °C é de aproximadamente 10. Esse valor de razão alto de k_p/k_t é consistente com a velocidade de iniciação mais lento que a propagação resultando em valores altos de distribuição de massa molar (IPD >1,5).

Figura 37 - Valores de k_i em função da [NBE] obtidos para ROMP de NBE com [RuSdmap]. [EDA]/[Ru] = 5 a 25 °C, em CHCl_3 . Dados obtidos em 356 nm.

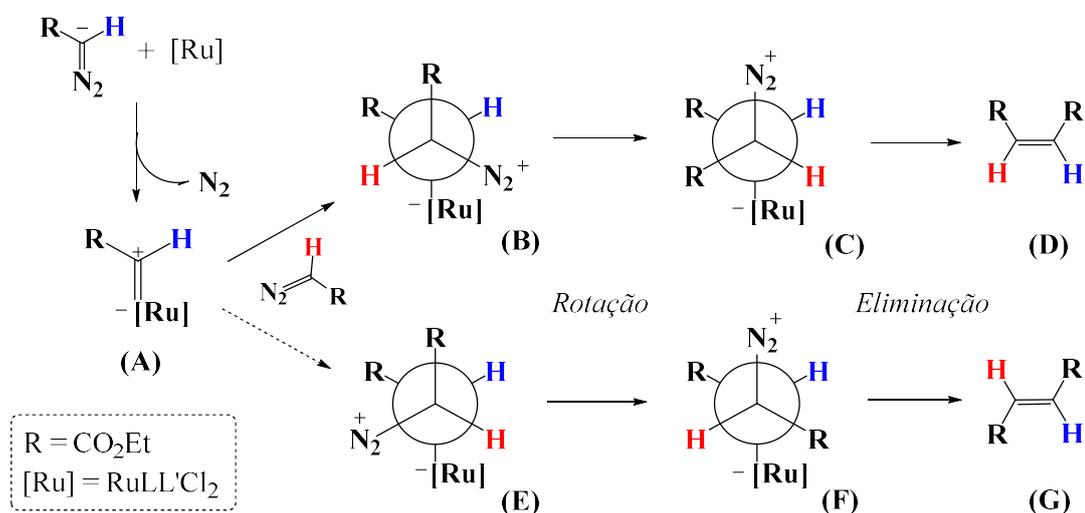


Fonte: Autoria própria.

4.4 Reação de dimerização do etil diazo acetato

O EDA é um reagente ambifílico, pois o carbono do grupo diazo tem carga negativa parcial e assim reage como nucleófilo. (ZHANG et al., 2016) Na presença de complexo [RuSdmap], o EDA se coordena por este carbono ao orbital *d* vazio do metal, gera a espécie metal-carbeno e elimina $N_{2(g)}$ (Figura 38). O átomo de carbono, deficiente em elétrons na espécie **A**, passa por um ataque nucleofílico por outra molécula de EDA, elimina o segundo N_2 e rende uma dupla ligação. Assim, os produtos dietil maleato (DEM) e dietil fumarato (DEF) são formados.

Figura 38 - Seletividade na dimerização de EDA catalisada pelo complexo [RuSdmap], onde L= S-dmso e L'= dmap.



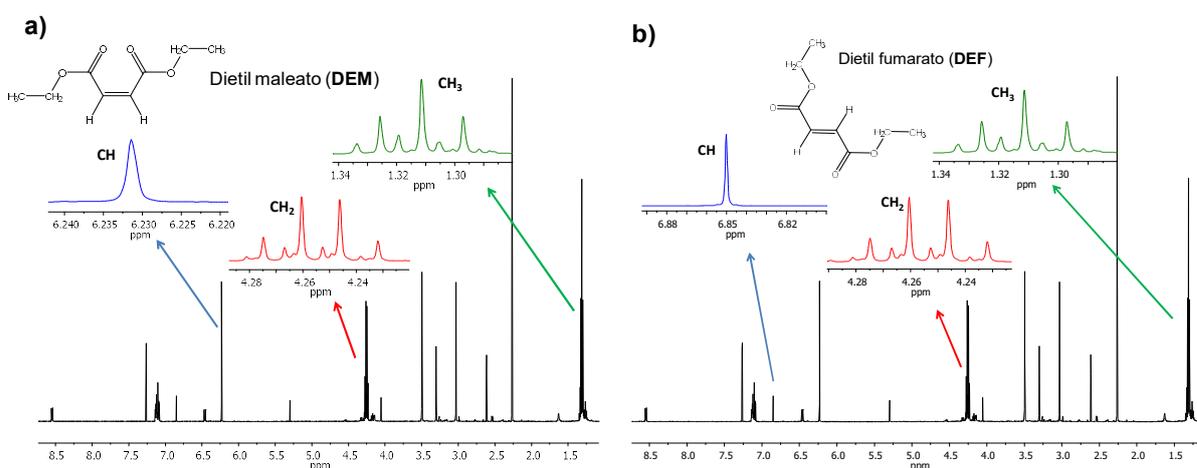
Fonte: Adaptado de (HODGSON; ANGRISH, 2007).

Nas reações de homoacoplamento do EDA, a formação de isômero *cis* como produto principal tem sido interpretada com base nos efeitos eletrônicos e estéreo. (HODGSON; ANGRISH, 2007) Como ilustrado na Figura 38, o ataque nucleofílico do EDA no metal-carbeno (Figura 38.A) procederá preferencialmente via um conformero intermediário, onde as eliminações por impedimento estéreo são minimizadas. Note que o átomo de H, ao invés de N_2^+ , está localizado na posição mais impedida entre as porções éster e catalisador (Figura 38.B). Enquanto isso, as cargas opostas no diazônio (N_2^+) e no metal ($Ru^-LL'Cl_2$) se estabilizam. A rotação e subsequente eliminação *trans* gera preferencialmente a espécie *cis*-olefina (D), o DEM.

A dimerização do carbeno é observada como uma reação secundária não desejada durante a polimerização em sistemas onde a espécie catalítica metal-carbeno é gerada *in situ*. (GRABAN; LEMKE, 2002) Carbenos do tipo Ru-ester são considerados espécies instáveis, mas são iniciadores ativos durante a metátese de olefinas. (HODGSON; ANGRISH, 2007) Isso pode explicar a habilidade do complexo [RuSdmap], após reagir com EDA, catalisar reações de dimerização e metátese no mesmo frasco reacional.

Na Figura 39 são apresentados os espectros do dietil maleato (DEM) (Figura 39.a) e do dietil fumarato (DEF). Nos espectros de RMN ^1H , **DEM**, δ : 1,31 (t, 3H), 4,25 (q, 2H) e 6,23 (s, 1H) e **DEF**, δ : 1,32 (t, 3H), 4,26 (q, 2H) e 6,85 (s, 1H). (CAILLER et al., 2021)

Figura 39 - Atribuição dos sinais de RMN ^1H **a)** dietil maleato (DEM) e **b)** dietil fumarato (DEF) obtidos na reação de [RuSdmap] com EDA, em CDCl_3 a 25 °C; [EDA]/[Ru] = 5.



Fonte: Autoria própria.

4.4.1 Atividade catalítica na dimerização

A seletividade catalítica do complexo [RuSdmap] nas reações de polimerização e dimerização do EDA, no mesmo frasco reacional, foi monitorada por RMN ^1H . Nas condições estudadas, o próton ligado ao carbono diretamente coordenado ao metal na espécie metal-carbeno ($\text{Ru}=\text{CHR}$) ou na porção carbeno da extremidade da cadeia polimérica, não puderam ser quantificadas em experimentos típicos de ROMP. Assim, os valores dos sinais de $-\text{CH}$ no EDA (4,75 ppm) e nos

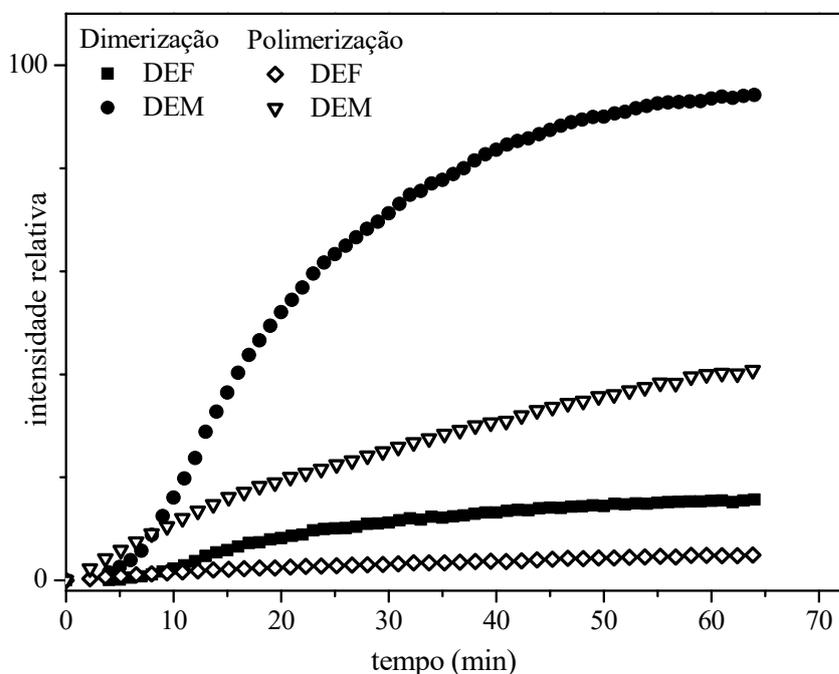
dímeros DEM (6,23 ppm) e DEF (6,85 ppm) foram utilizados para estimar o consumo de EDA nesse estudo. Considerando que para formar uma molécula de dímero são necessárias duas moléculas de EDA (Equação 15) e que a quantidade de EDA adicionado que não gerou dímero foi consumida na reação de polimerização (Equação 16), tem-se:

$$\text{Dímero formado} = (\text{DEM} + \text{DEF}) = 2 \times \text{EDA} = \text{EDA}_{\text{dímero}} \quad (15)$$

$$\text{EDA consumido} - \text{EDA}_{\text{dímero}} = \text{EDA}_{\text{pNBE}} \quad (16)$$

Na ausência de monômero, DEM e DEF foram obtidos quantitativamente na reação do complexo [RuSdmap] com EDA (Figura 40; curvas para dimerização). Quando a reação foi conduzida com monômero ([NBE]/[EDA]/[Ru]=10/5/1), embora os dímeros sejam formados, a adição de NBE reprimiu a dimerização e preferencialmente EDA foi consumido na reação de polimerização (Figura 40; curvas para polimerização).

Figura 40 - Evolução das intensidades relativas dos dímeros DEM e DEF em função do tempo de reação obtidos nas reações de dimerização ([EDA]/[Ru] = 5) (símbolo preenchido) e polimerização ([NBE]/[EDA]/[Ru]= 10/5/1) (símbolo vazio); CDCl_3 a 25 °C.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 11, apresenta os resultados dos experimentos com razão $[NBE]/[Ru]= 10$. Quando todo EDA reagiu ($[EDA] = 0$), estima-se que metade do EDA adicionado foi consumido para gerar DEM e DEF ($EDA_{d\u00edmero}$). Em maiores temperaturas, o consumo total de EDA \u00e9 acelerado, passando de 98 minutos, na rea\u00e7\u00e3o a 25 \u00b0C, para 8 minutos a 45 \u00b0C. Observa-se que a varia\u00e7\u00e3o da temperatura de rea\u00e7\u00e3o n\u00e3o influenciou significativamente na raz\u00e3o do consumo de EDA entre $[EDA_{d\u00edmero}]/[EDA_{pNBE}]$.

Tabela 11 - Consumo de EDA para forma\u00e7\u00e3o de d\u00edmeros e pol\u00edmero e raz\u00e3o DEM/DEF a diferentes temperaturas de rea\u00e7\u00e3o; $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$, em $CDCl_3$.

| Entrada | T (\u00b0C) | tempo ^a (minutos) | Consumo de EDA (%) | | Raz\u00e3o DEM:DEF | DEM (%) |
|---------|----------------|---------------------------------|---------------------|--------------|-----------------------|------------|
| | | | $EDA_{d\u00edmero}$ | EDA_{pNBE} | | |
| 1 | 25 | 98 | 43 | 57 | 7,7:1 | 89 |
| 2 | 30 | 55 | 48 | 52 | 6,7:1 | 87 |
| 3 | 35 | 27 | 42 | 58 | 6,2:1 | 86 |
| 4 | 40 | 16 | 50 | 50 | 4,9:1 | 83 |
| 5 | 45 | 8 | 46 | 54 | 4,4:1 | 81 |

^a $[EDA] = 0$

Fonte: Autoria pr\u00f3pria.

Em todos os experimentos, a forma\u00e7\u00e3o do d\u00edmero *cis* (DEM) \u00e9 majorit\u00e1ria (Tabela 11). Experimento a 80 \u00b0C mostrou que DEF pode ser obtido com 71 % em compara\u00e7\u00e3o com 29 % de DEM. A temperatura mais elevada, espera-se que a liberdade de rota\u00e7\u00e3o na esfera de coordena\u00e7\u00e3o facilite a forma\u00e7\u00e3o do is\u00f4mero *trans* (DEF).

De acordo com a raz\u00e3o $[EDA_{d\u00edmero}]/[EDA_{pNBE}]$ na Tabela 12, os experimentos variando as raz\u00f5es de $[EDA]/[Ru]$ e $[NBE]/[Ru]$ tamb\u00e9m resultam na forma\u00e7\u00e3o preferencial de pNBE (EDA_{pNBE}) em rela\u00e7\u00e3o aos d\u00edmeros ($EDA_{d\u00edmero}$). Em maiores concentra\u00e7\u00f5es de mon\u00f4mero ou $[EDA]$ baixa, a dimeriza\u00e7\u00e3o \u00e9 reprimida (entrada 3 e 5, Tabela 12). Nesses experimentos, a forma\u00e7\u00e3o de is\u00f4mero DEM \u00e9 majorit\u00e1ria, obtendo-se aproximadamente 90 % de DEM.

Tabela 12 - Consumo de EDA para formação de pNBE e dímeros nas reações variando as razões de [NBE]/[Ru] e [EDA]/[Ru], em CDCl_3 a 25°C em 23 minutos.

| Entrada | [EDA]/[Ru] | [NBE]/[Ru] | Consumo de EDA (%) | | Razão DEM:DEF |
|---------|------------|------------|------------------------------|----------------------------|------------------|
| | | | $\text{EDA}_{\text{dimero}}$ | EDA_{pNBE} | |
| 1 | 5 | 10 | 43 | 57 | 9,9:1 |
| 2 | 5 | 20 | 29 | 71 | 8,4:1 |
| 3 | 5 | 26 | 32 | 68 | 10:1 |
| 4 | 10 | 45 | 28 | 72 | 7,9:1 |
| 5 | 2 | 45 | 20 | 80 | 7,4:1 |

Fonte: Autoria própria.

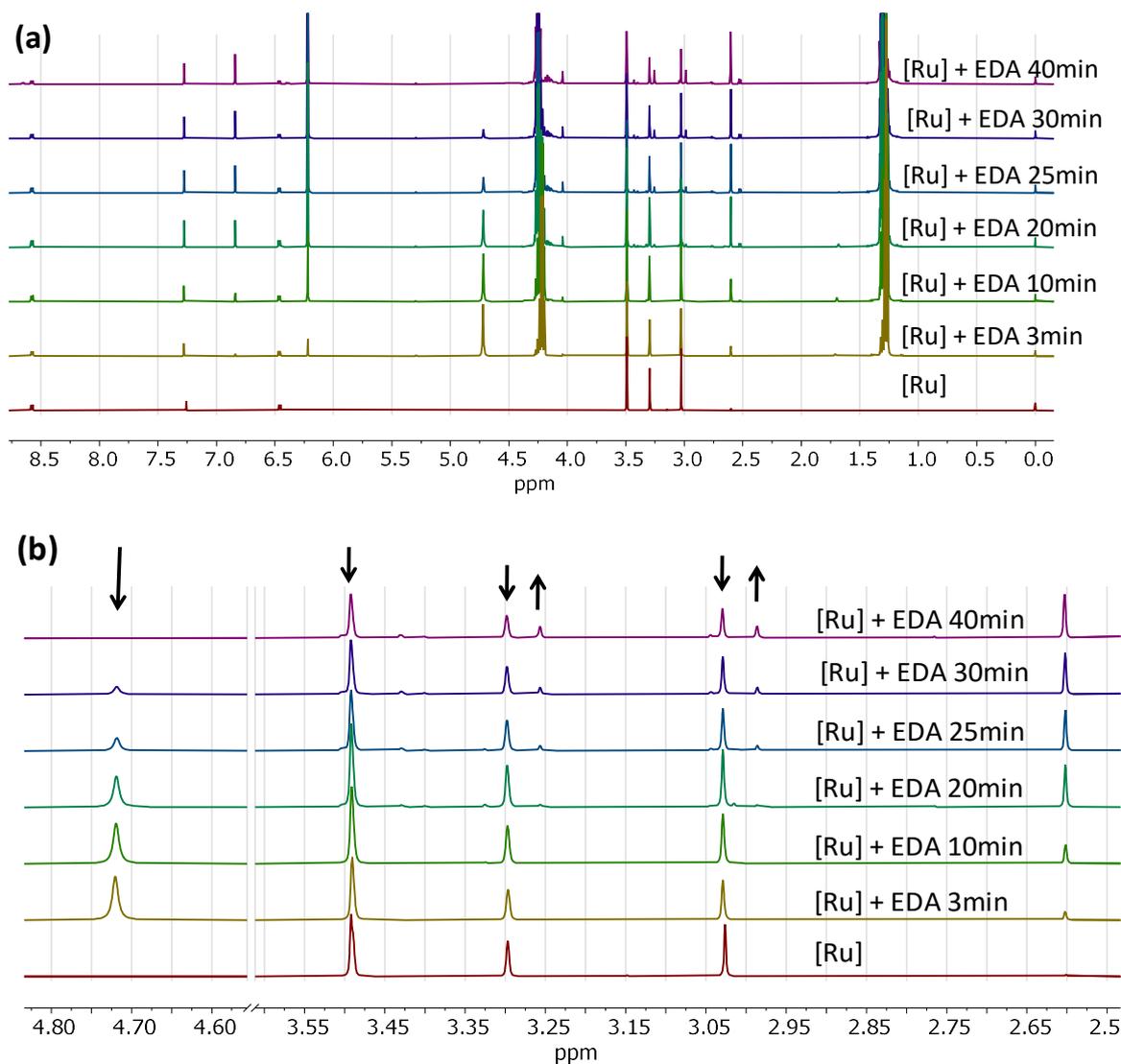
4.5 Monitoramento da reação de ROMP por RMN ^1H

Com o objetivo de explorar o mecanismo reacional, uma investigação da evolução dos sinais nos espectros de RMN ^1H , para reação de [RuSdmap] com EDA e com NBE foram conduzidas. O comportamento dinâmico dos ligantes DMAP e S-dmso é fortemente influenciado pela combinação dos fatores eletrônicos, estéreos e interações eletrostáticas com os ligantes adjacentes. Os espectros se tornam complexos devido à possível formação de isômeros.

Inicialmente, o estudo foi realizado com a reação de [RuSdmap] com EDA, na ausência de monômero e os espectros são apresentados na Figura 41.a. O primeiro espectro, indicado por [Ru], é referente à solução do complexo [RuSdmap] em CDCl_3 . Após adição de EDA, os espectros foram adquiridos em diferentes tempos de reação. São indicados, por exemplo, como [Ru]+EDA 3 min, quando o espectro foi adquirido após 3 minutos do início da reação.

Algumas mudanças relevantes nos espectros são indicadas por setas na Figura 41.b. O pico em 4,75 ppm (-CH do EDA) desaparece, enquanto o sinal do dmso livre (2,62 ppm) aumenta. Os sinais dos ligantes S-dmso coordenados (3,50, 3,30 e 3,03 ppm) diminuíram à medida que novos sinais são observados em 2,98 e 3,26 ppm.

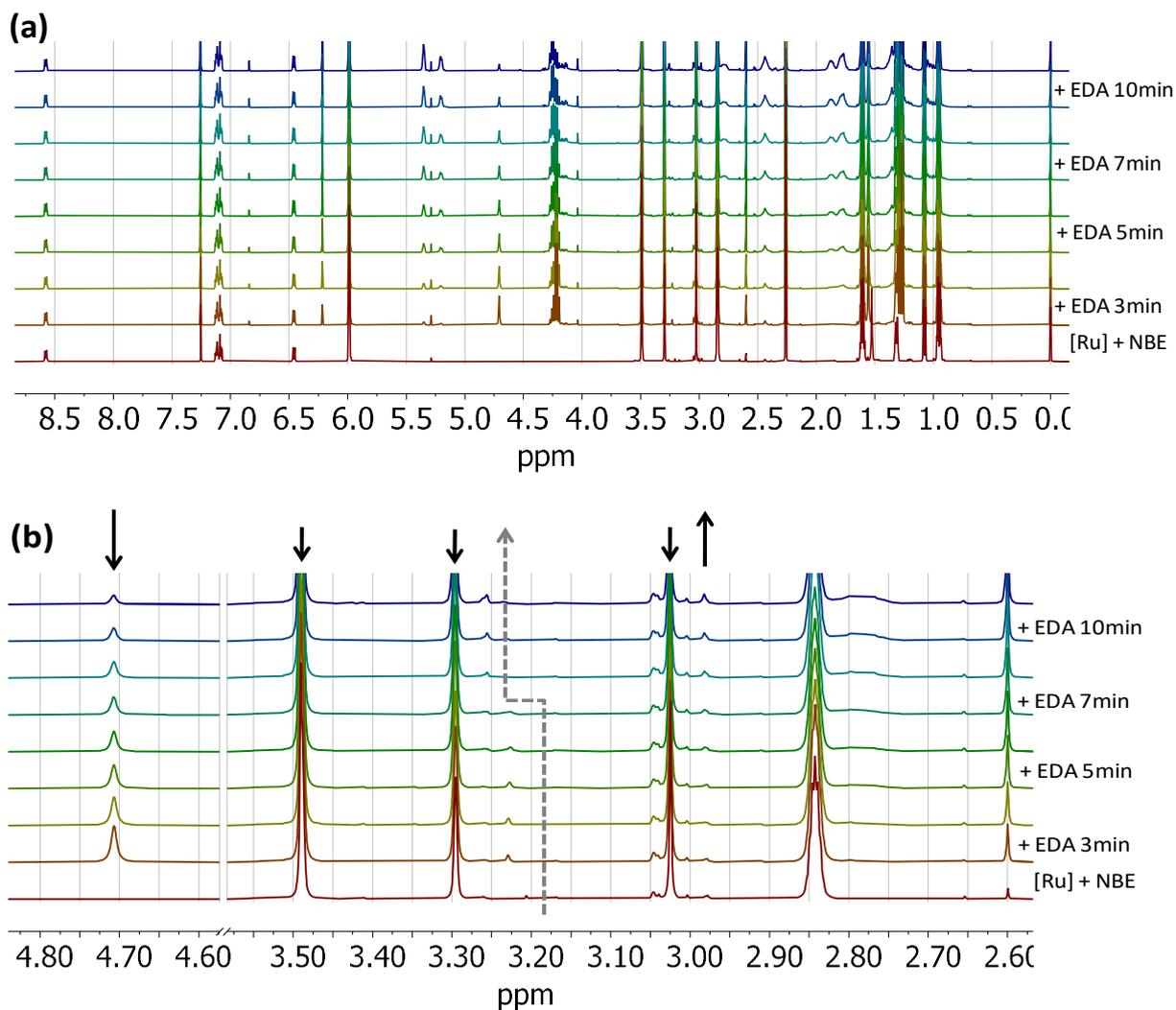
Figura 41 - Espectros de RMN ^1H para reação de $[\text{RuSdmap}]$ com EDA. **a)** todo espectro e **b)** destaque para desenvolvimento dos sinais de dmso quando a espécie metal-carbeno é formada. $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5$ em CDCl_3 a 25°C .



Fonte: Autoria própria.

Análogo ao primeiro experimento de $[\text{RuSdmap}]$ com EDA, aqui foi adicionado monômero e os espectros da reação de polimerização, $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10/5/1$ são apresentados na Figura 42.a. Uma correlação entre o perfil dos espectros de RMN e os deslocamento dos sinais na região dos prótons dos ligantes dmso e amina, pode fornecer relevantes informações sobre as mudanças na esfera de coordenação do complexo e a interação da cadeia polimérica com os ligantes ancilares.

Figura 42 - Espectros de RMN ^1H para reação de ROMP de NBE, **a)** todo espectro e **b)** destaque para região dos sinais de dmsso durante a reação $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}]=10/5/1$, em CDCl_3 a 25°C .



Fonte: Autoria própria.

A Figura 42.b destaca a região dos espectros característica das ressonâncias dos ligantes S-dmsso. Semelhantes aos deslocamentos no experimento de $[\text{RuSdmap}]$ com EDA, os sinais em 2,98 e 3,26 ppm estão presentes em ambos experimentos. Estes podem ser tentativamente atribuídos a espécie $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_2(\text{dmap})(=\text{CHCO}_2\text{Et})]$. O sinal em 3,23 ppm, surgiu quando um ligante dmsso foi substituído pelo NBE no centro metálico, gerando a espécie $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})(\text{dmap})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})_x]$.

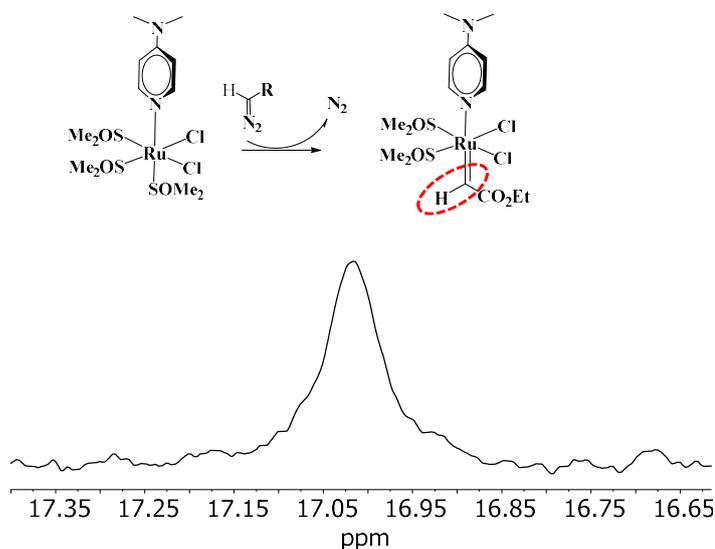
No decorrer da reação, o sinal em 3,26 ppm apareceu (Figura 42.b). A seta mostra a evolução do sinal em 3,23 ppm, o qual poderia ser a espécie metal-carbeno após reagir com NBE. O sinal em 3,26 ppm seria da espécie após a

recoordenação de um dmso em solução, formando a espécie com 2 ligantes dmso. Essa proposta será discutida em maiores detalhes na Seção 4.8.1. Como observado nos experimentos de polimerização acompanhados por RMN, nem todo monômero é consumido, nem todo DMAP é deslocado/consumido na reação. Sinais em 2,98 e 3,26 ppm permaneceram nos espectros como indício das espécies não iniciadas.

4.6 Formação do metal-carbeno

Em busca de informações complementares para o mecanismo de reação, a solução reacional de [RuSdmap] com EDA, em CDCl_3 , foi analisada por RMN ^1H (Figura 43). Embora o complexo carbeno não tenha sido isolado, um singlete alargado foi observado em $\delta^{\text{H}}_{\alpha}$ 17,03, o qual foi atribuído ao próton metilênico, característico do carbeno complexo gerado *in situ*, como destacado na Figura 43.

Figura 43 - Região do espectro de RMN ^1H para reação de [RuSdmap] com EDA; [EDA]/[Ru] = 5, em CDCl_3 .



Fonte: Autoria própria.

Embora a espécie metal-carbeno não tenha sido isolada, alguns estudos também usam espectros de RMN ^1H como evidência para sua formação. Um exemplo é o complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})(=\text{CHCO}_2\text{Et})]$, onde N = 3,5-Me₂pip ou pip. Os sinais tripletos em 17,4 ppm ($^3J^{\text{HP}} = 11,5$ Hz) e em 17,5 ppm ($^3J^{\text{HP}} = 10,0$ Hz) respectivamente, são atribuídos ao próton metilênico (Ru=CHR), quando acoplado a dois átomos de fósforo do ligante PPh₃. (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014)

Analogamente, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2]$, onde R= Me ou Et, foram isolados e são observados com deslocamentos em $\delta^1\text{H} = 18$. (SCHWAB; GRUBBS; ZILLER, 1996)

Em estudo teórico, aliado a resultados experimentais, (FERNANDES et al., 2015) mostrou que, após a coordenação do carbeno ao metal, o complexo hexacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})(=\text{CHCO}_2\text{Et})]$ é obtido em solução. Na reação de polimerização, um dos ligantes PPh_3 deixa a esfera de coordenação gerando a espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{N})(=\text{CHCO}_2\text{Et})]$, antes da coordenação do monômero. (FERNANDES et al., 2015) Aqui, análoga a essa proposta mecanística, a substituição de ligante dmsO pelo NBE na esfera de coordenação do Ru-carbeno, poderia então resultar na espécie $[\text{RuCl}_2(\text{S})(\text{N})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})]$ para ROMP.

4.6.1 Análise por espectrometria de massas

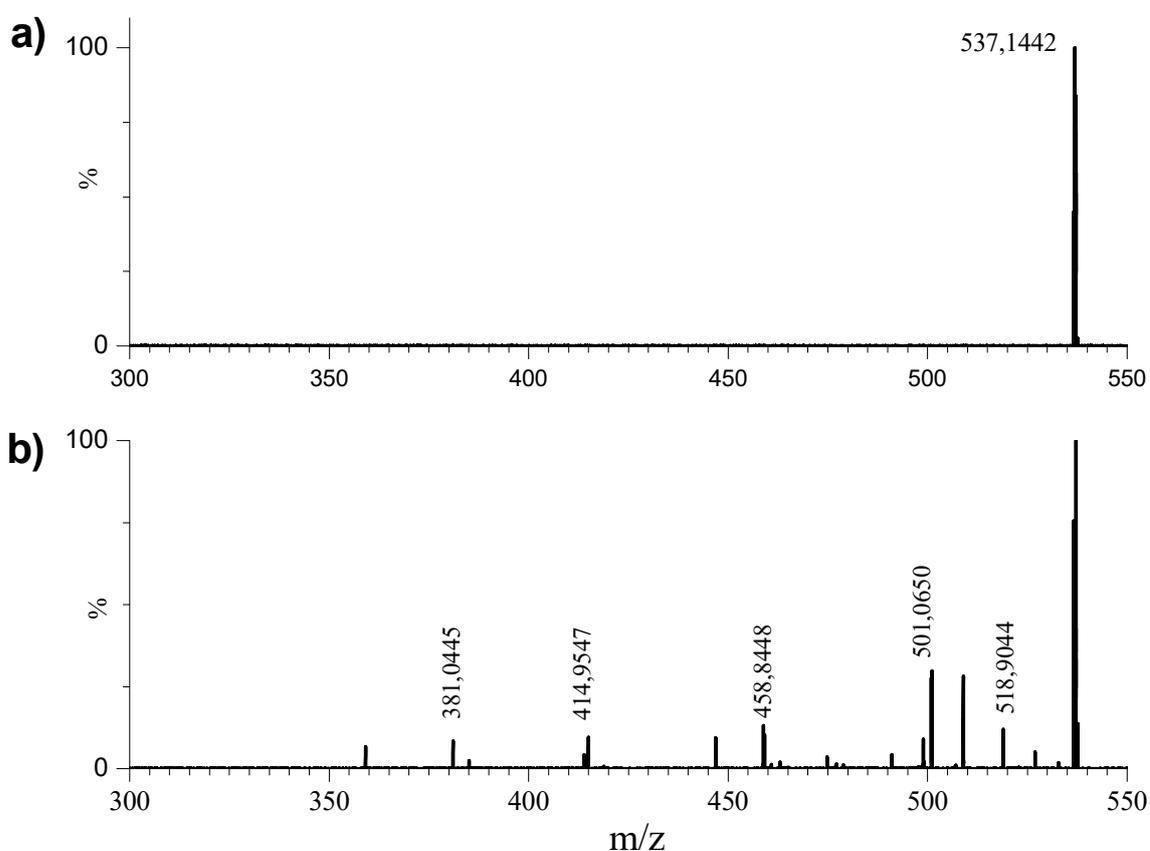
Diversos grupos de pesquisa têm aplicado técnicas de ESI-MS para estudar intermediários de reações instáveis em solução, mas podem ser selecionados e estudados na fase gasosa devido ao tempo de vida. (NELSON et al., 2014; WANG et al., 2009)

Vale lembrar que a ionização por *electrospray* gera íons e, portanto, as espécies formadas em fase gasosa podem ser diferentes das presentes em solução. (MEHARA; ROITHOVÁ, 2020) Por exemplo, o complexo $[\text{RuSdmap}]$ catalisa a reação de ROMP na forma de complexo neutro, enquanto no ESI-MS as espécies ionizadas foram detectadas por causa da perda de um ligante cloreto ($-\text{Cl}$) ou decorrente da protonação.

Nesta seção, a mistura reacional de $[\text{RuSdmap}]$ com EDA foi analisada por espectrometria de massas para identificar os possíveis intermediários em fase gasosa. O espectro de massas obtido no modo positivo é apresentado na Figura 44.a. Comparando as Figuras 9 e 44.a, é possível observar que os valores de massas moleculares e perfil de cluster isotópico são diferentes nos espectros do complexo $[\text{RuSdmap}]$ e do produto da reação com EDA.

Os espectros ESI-MS/MS do íon 537,1442 m/z são apresentados na Figura 44.b e um esquema com a fragmentação proposta segue na Figura 45. O espectro de massas apresenta o pico do íon molecular para massa da espécie protonada $[M+H]^+$ em 537,1442 m/z ($C_{15}H_{29}Cl_2N_2O_4RuS_2$), atribuído a espécie carbeno complexo $[RuCl_2(S)_2(N)(=CHCO_2Et)]H^+$.

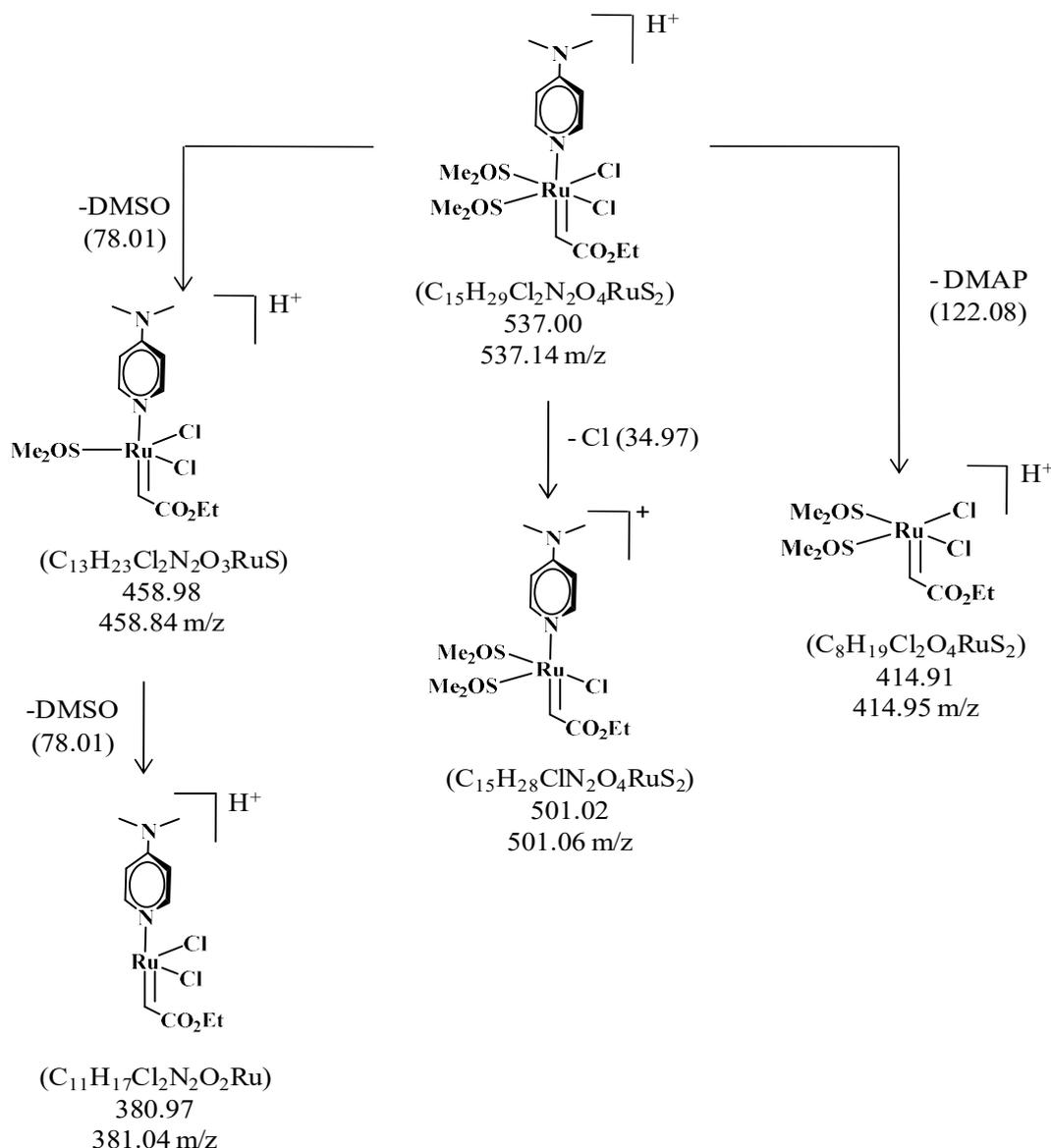
Figura 44 - Espectros de massas obtido da solução reacional de [RuSdmap] com EDA em metanol. **a)** ESI/MS em varredura completa no modo positivo (4 kV), região isotópica do íon 537 m/z **b)** espectro dos produtos de fragmentação de 537 m/z usando CID, 20 eV.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a fragmentação proposta na Figura 45, é possível atribuir um fragmento $[M - Cl]^+$ em 501,06 m/z quando o metal-carbeno perde um íon cloreto. Baseado no perfil isotópico, a formação do íon $[M-dmso]^+$ em 458,84 m/z ($C_{13}H_{23}Cl_2N_2O_3RuS$) e $[M-dmso-dmso]^+$ em 381,04 m/z ($C_{11}H_{17}Cl_2N_2O_2Ru$), quando o metal-carbeno perde um ou dois ligantes dmso, respectivamente. Quando o complexo perde o ligante neutro DMAP, o pico observado tem 414,95 m/z para a espécie $[M-DMAP]H^+$ ($C_8H_{19}Cl_2O_4RuS_2$).

Figura 45 - Proposta de padrão de fragmentação proposto para $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{dmsO})_2(=\text{CHCO}_2\text{Et})]$, a partir dos resultados da Figura 44.b.



Fonte: Autoria própria.

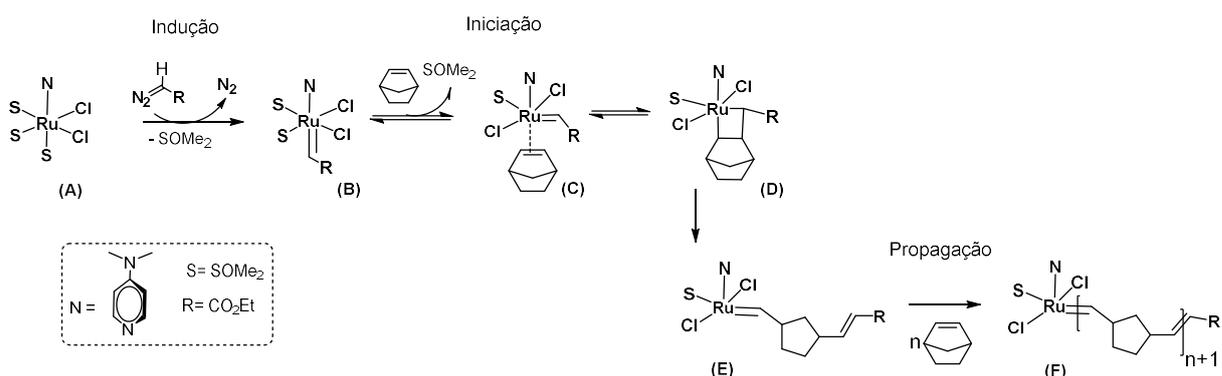
4.7 Investigação e proposta de mecanismo de reação

Uma proposta para o ciclo catalítico, usando amino complexo $[\text{RuSdmap}]$ na ROMP de NBE, foi elaborada com base nas observações experimentais e na literatura com sistemas catalíticos similares. (FERNANDES et al., 2015; SANTANA; CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010)

Na Figura 46, a estereoquímica dos ligantes no centro metálico não é indicada. As espécies pentacoordenadas são representadas como pirâmide de base

quadrada (PBQ), mas pode haver isômero na forma bipirâmide trigonal (BPT). Existem diferentes geometrias possíveis. A exata distribuição dos ligantes ao redor do centro metálico permanece elusiva, uma vez que os resultados atuais não provêm evidências suficientes para suportar ou contradizer qualquer uma das possibilidades.

Figura 46 – Ilustração do esquema proposto de ciclo catalítico para a ROMP de NBE usando o complexo [RuSdmap] como pré-catalisador.



Fonte: Autoria própria.

O complexo [RuSdmap] é uma espécie 18 e⁻ (espécie **A**; Figura 46), o que implica na descoordenação de pelo menos um dos ligantes para que ocorra a reação de ROMP. Na etapa de indução, a espécie **A** reage com EDA para gerar a espécie metal-carbena. A ativação do pré-catalisador poderia suceder quando o carbeno substitui um ligante S-dmso ou a amina na esfera de coordenação do metal. Nos espectros de RMN ¹H para os experimentos de ROMP, após adição de EDA, o sinal de dmso livre aumenta e o sinal de amina descoordenada não é observado. Por causa da sua menor basicidade e menor caráter doador eletrônico, o S-dmso é labilizado preferencialmente em relação à amina, formando a espécie **B**.

Na espécie **B**, dois ligantes S–dmso estão *trans*-posicionados aos cloretos estabilizando o complexo devido ao efeito *trans* cooperativo Cl–Ru–Sdmso. Essa estabilização no complexo pode dificultar a quebra da ligação do rutênio com S–dmso e conseqüentemente, a substituição por NBE na etapa de iniciação, diminuindo a reatividade do complexo na polimerização.

A reação ocorre a partir do complexo metal-carbeno. Na etapa de iniciação da polimerização (Figura 45), a espécie **B** reage com monômero e outro ligante dmsó é labilizado, resultando na espécie **C**.

Para que a reação proceda, é necessário que o carbeno e a olefina estejam *cis*-posicionadas, levando a adição [2+2], e seguindo para um ciclometalobutano (espécie **D**), de acordo com o mecanismo de Chauvin. (CHAUVIN, 2006) O centro metálico recebe carga a partir da molécula de dimetilpiperidina e transfere para os orbitais π^* do norborneno. Este efeito enfraquece a ligação C=C do NBE e ativa a olefina para ROMP. Esse intermediário passa por cicloversão e forma a primeira unidade monomérica (espécie **E**).

A reação seguinte de propagação ocorre pela reação de NBE com a nova espécie metal-carbeno (**E**), formando novamente o ciclometalobutano e crescendo a cadeia polimérica (**F**) pela mesma sequência da etapa de iniciação.

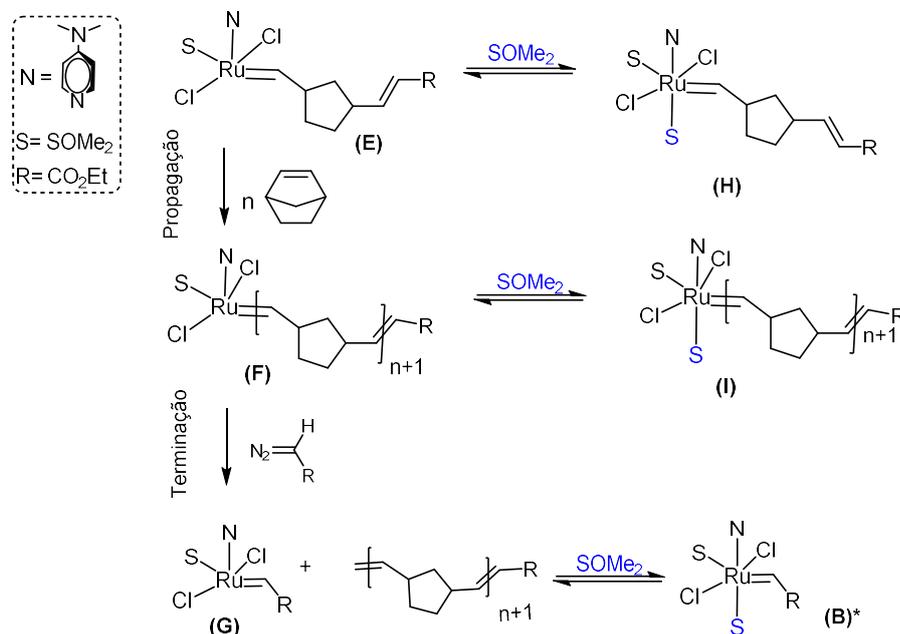
4.8 Reações secundárias

4.8.1 Reações de terminação

Em sistemas catalíticos do tipo $[\text{Ru}(\text{X})_2\text{L}(\text{PR}_3)=\text{CHR}]$, onde X= haletos, durante a reação de polimerização, a olefina labilizada pode se recoordenar ao metal resultando em uma baixa atividade catalítica na polimerização de ciclooctadieno. (SANFORD; LOVE; GRUBBS, 2001) Analogamente, o ligante dmsó liberado na ROMP com $[\text{RuSdmap}]$, poderia se recoordenar ao centro metálico e competir com a inserção do NBE na etapa de iniciação e propagação. Assim, uma das hipóteses para este sistema é que a espécie ativa poderia conduzir poucos ciclos catalíticos antes de ser sequestrada pelo dmsó livre.

A Figura 47 apresenta as etapas de terminação propostas quando dmsó livre é recoordenado às espécies (**E-G**) durante a reação de ROMP. As espécies (**H**) e (**I**) podem ser formadas, dificultando que este complexo retorne ao ciclo catalítico de metátese de olefina. A espécie (**G**) pode ser rapidamente sequestrada pelo dmsó livre gerando, assim, uma nova espécie metal-carbeno (**B**).

Figura 47 - Esquema proposto para rotas de terminação quando ligante dmso se recoordena nas espécies **E-G**.



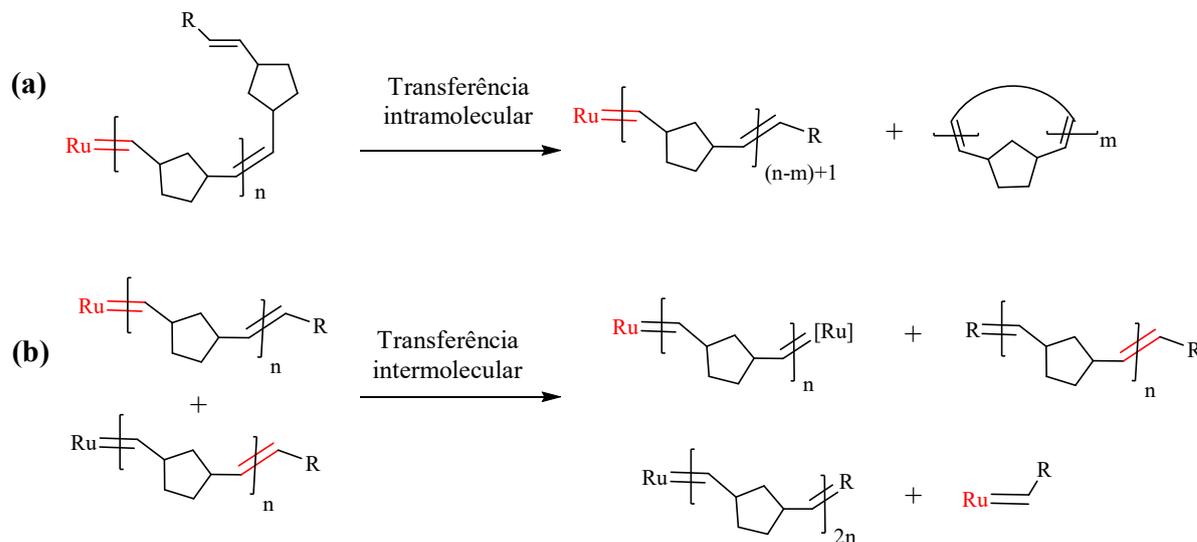
Fonte: Autoria própria.

4.8.2 Reações de Transferência de cadeia

Outras reações secundárias incluem transferência de cadeia inter- e intramolecular e são representadas na Figura 48. Transferência de cadeia intramolecular (*backbiting*) pode competir com o crescimento da cadeia e eliminar uma parte da cadeia por produzir um macrociclo (Figura 48.a) Enquanto a transferência intermolecular leva à troca de grupos nas extremidades da cadeia (Figura 48.b).

Essas reações são comumente observadas na ROMP de cicloolefinas não substituídas, devido à falta de impedimento estereo que protegeria as duplas ligações internas na cadeia polimérica. Essas reações secundárias de transferência de cadeia resultam no aumento da polidispersividade do produto polimérico, e poderiam também ser relacionadas aos valores altos de IPD reportados nesse trabalho.

Figura 48 – Esquema proposto para as reações de transferência de cadeia em reações de ROMP usando o complexo [RuSdmap].



Fonte: Autoria própria.

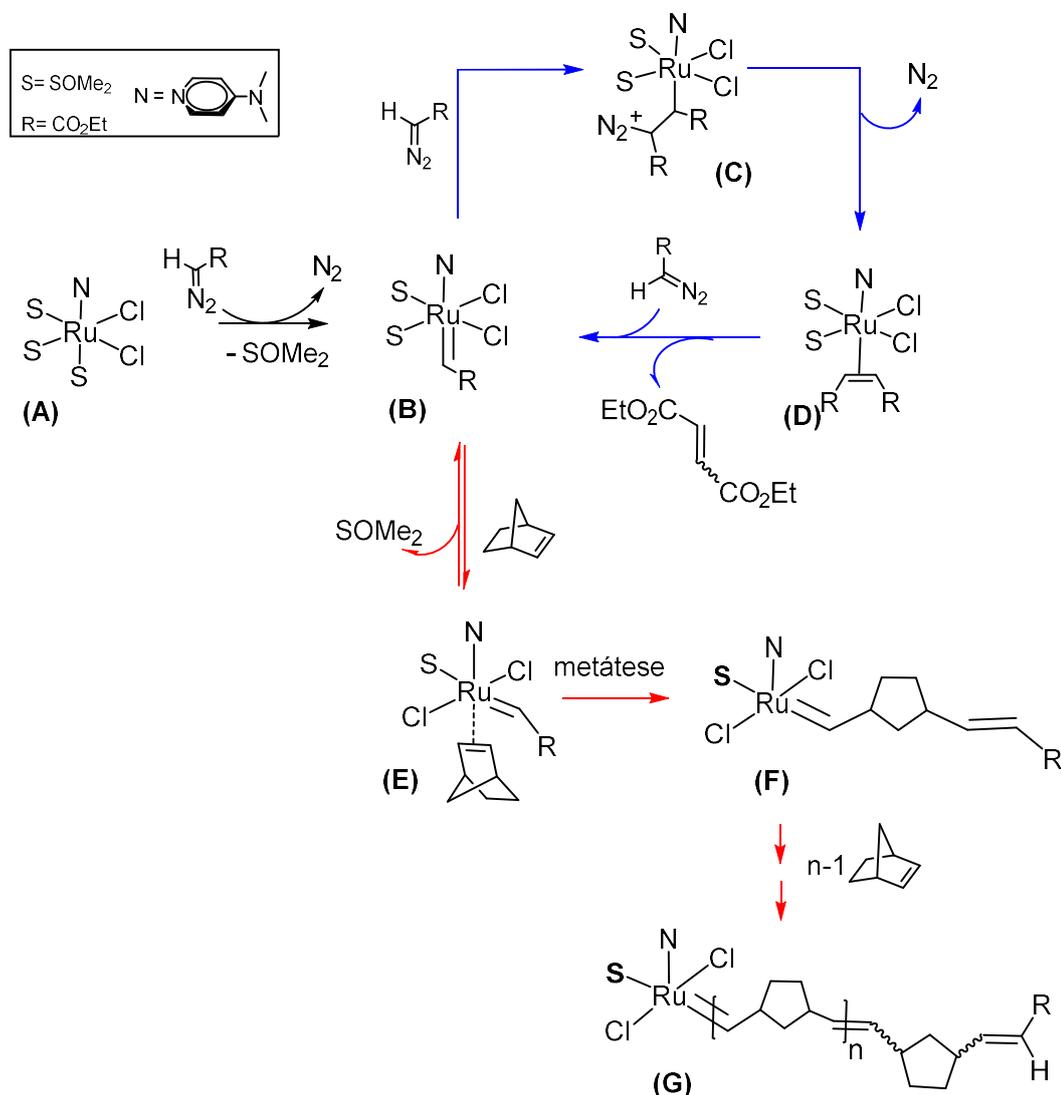
4.8.3 Seletividade do [RuSdmap] na dimerização EDA ou polimerização

A partir do ciclo catalítico proposto na Figura 46, em baixas concentrações de monômero, a espécie metal-carbeno pode participar também da reação competitiva de homoacoplamento do carbeno. Embora informações adicionais sejam necessárias, na Figura 49 é proposto um ciclo catalítico, onde reações de dimerização e polimerização ocorrem no mesmo frasco reacional.

A partir do pré-catalisador **(A)**, um ligante dmsO é substituído pelo EDA e forma a espécie **(B)**, como proposto anteriormente. Esta espécie metal-carbeno pode participar de ambos os processos, o de dimerização e o de polimerização. Na rota de polimerização, o centro metálico fica retido na cadeia polimérica, enquanto na reação de homoacoplamento, espera-se que o centro metálico participe de vários ciclos, a menos que entre na rota de polimerização ou sofra decomposição. Assim:

- i.* EDA reage com **(A)** para gerar um novo Ru-carbeno **(B)**
- ii.* EDA reage com Ru-carbeno **(B)** formando **(C-D)**
- iii.* Ru-carbeno **(B)** pode ser consumido na ROMP **(B→G)** ou na dimerização **(B→D)**.

Figura 49 – Esquema do ciclo catalítico proposto para a ROMP de NBE e reação de dimerização do EDA usando o complexo [RuSdmap].

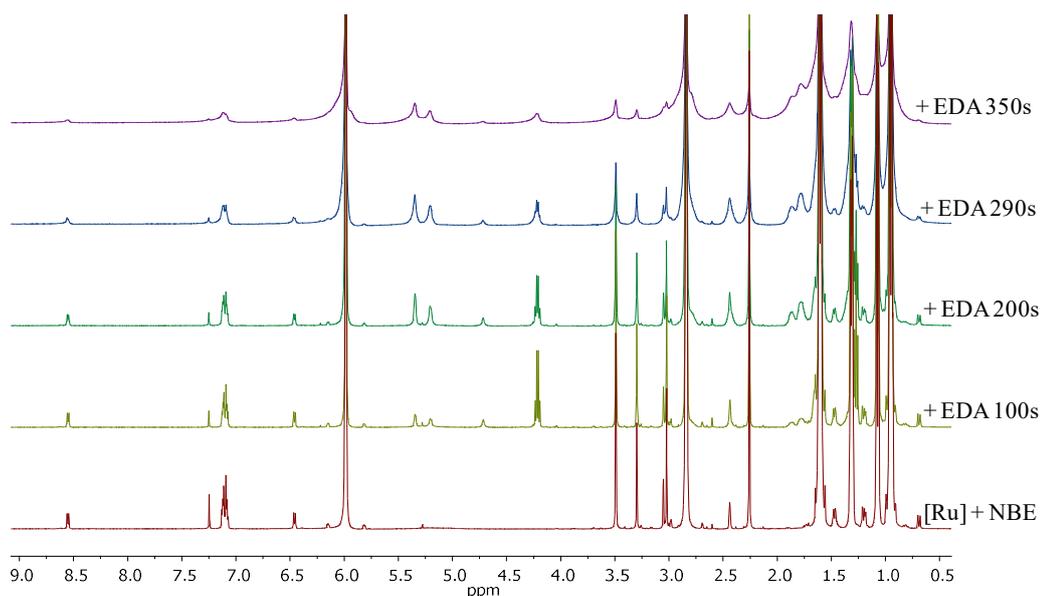


Nota: As setas em azul são indicativos para ciclo de dimerização e as setas em vermelho são para rota de polimerização. Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados experimentais da Seção 4.4.1, a ROMP é favorecida em relação à dimerização. Assim, mesmo que a espécie Ru-carbeno (espécie **B**) reaja com uma segunda molécula de EDA, a rota que prevalece é a da polimerização para formação de **E-G**, onde a espécie **(B)** reagirá com NBE. Todo o processo de dimerização requer apenas um sítio de coordenação no complexo, enquanto na polimerização a espécie catalítica é pentacoordenada. Por isso, sugere-se que as espécies ativas nos dois processos sejam diferentes. (ZHANG et al., 2016)

A Figura 50 apresenta o conjunto de espectros da reação com $[NBE]/[EDA]/[Ru]=100/5$, onde sinais dos dímeros DEM ou DEF não são observado. Como era de se esperar, a dimerização do EDA pode ser limitada quando as reações são realizadas com maior excesso de monômero, nesse caso $[NBE]/[Ru]= 100$.

Figura 50 - Evolução dos sinais nos espectros de RMN 1H para reação de ROMP com $[NBE]/[EDA]/[Ru]= 100/5/1$ em $CDCl_3$ a $25\text{ }^\circ C$.



Fonte: Autoria própria.

Assim, a seletividade do catalisador pode ser modulada em função da razão de $[NBE]/[Ru]$ ou $[EDA]/[Ru]$. Os resultados demonstraram a versatilidade do complexo $[RuSdmap]$ em atuar na síntese de polímeros e de dímeros carbenos. Em estudos futuros, esse complexo poderá ser explorado como um eficiente catalisador para o homoacoplamento de EDA, gerando seletivamente o dímero dietil maleato (DEM), a depender das condições reacionais.

4.9 Atividade catalítica na presença de sal NBu_4ClO_4

Com o objetivo de otimizar os resultados para ROMP, a reação foi investigada na presença de perclorato de tetrabutilamônio (NBu_4ClO_4). Este sal já mostrou bons resultados em estudos para ativação de complexos que atuam como pré-catalisadores. (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014; SANTANA;

CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010) Na ausência de catalisador e presença apenas do sal, não há evidência de polimerização.

As polimerizações foram conduzidas com $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/5/1$, em $CHCl_3$ (3 mL) a 25 °C e adição de 25 equivalentes de sal em relação ao catalisador. O complexo $[RuSdmap]$ foi adicionado à solução de NBu_4ClO_4 em $CHCl_3$, mantido sob agitação por 10 minutos e depois transferido para solução com NBE. A reação tem início com adição de EDA e termina com a precipitação do polímero com MeOH. A Tabela 13 mostra o resultado desse experimento.

Nas polimerizações de 5 a 15 minutos os valores de rendimento, M_n e conversão de monômero aumentam. Comparativamente, na presença de sal NBu_4ClO_4 , a ROMP de NBE rendeu polímero com maiores rendimentos, e valores de IPD e M_n similares aos reportados sem adição de sal, da ordem de 10^4 g mol^{-1} .

Tabela 13 – Resultados para ROMP de NBE com adição de NBu_4ClO_4 , $[NBE]/[EDA]/[NBu_4ClO_4]/[Ru] = 5000/5/25/1$ em $CHCl_3$ a 25 °C.

| Entrada | tempo (min) | Rendimento (%) | M_n (10^4 g mol^{-1}) | IPD |
|---------|-------------|----------------|-------------------------------------|-----|
| 1 | 5 | 21 | 3,3 | 5,4 |
| 2 | 10 | 25 | 4,8 | 3,6 |
| 3 | 15 | 30 | 7,2 | 4,5 |

Fonte: Autoria própria.

Para sistemas do tipo $[RuCl_2(S-dmso)_2(X-py)_2]$, com $X = H$ (1), 4- $CONH_2$ (2), ou 3- $CONH_2$ (3), a adição de NBu_4ClO_4 na ROMP de NBE, resultou em melhores valores de IPD (1,35 – 1,86) e maiores rendimentos de poliNBE com o complexo (3). (CARVALHO; FERRAZ; LIMA-NETO, 2014) Este mesmo comportamento foi discutido para o complexo *fac*- $[RuCl_2(O-dmso)(S-dmso)_3]$. (SANTANA; CARVALHO JR.; LIMA-NETO, 2010) Esta melhoria foi atribuída à interação eletrostática entre cátions NBu_4^{4+} com o átomo de oxigênio do ligante dmso por par iônico. Esta interação facilitaria a dissociação de ligante dmso nos complexos, auxiliando no período de indução e iniciação.

Há casos onde a adição de sal não tem efeito benéfico tão pronunciado e embora a velocidade de iniciação aumente, a propagação também aumenta. (DUNBAR et al., 2009; PENG et al., 2013) Aqui, o sal pode interagir também com os

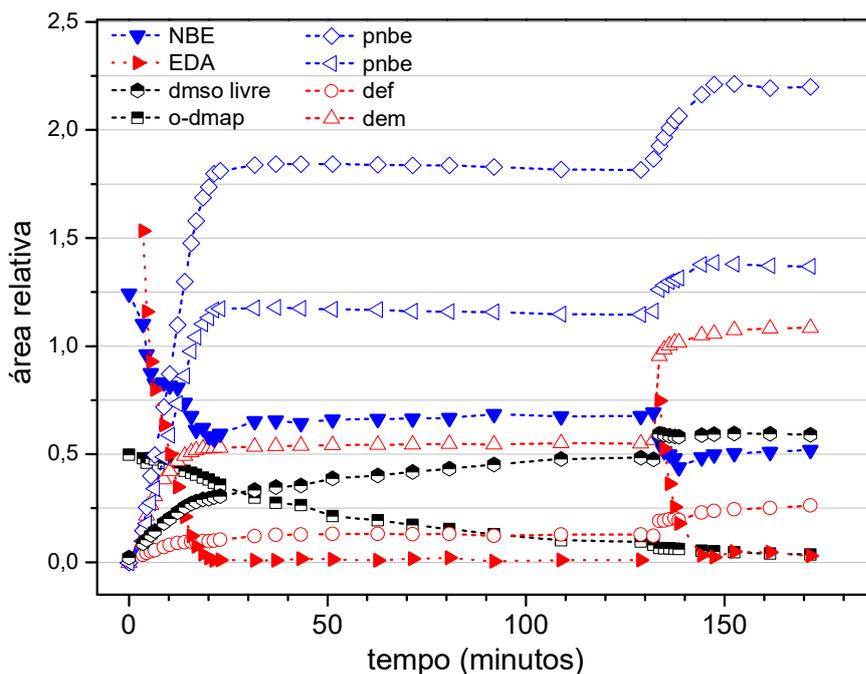
ligantes dmso em solução, dificultando uma possível recoordenação ao centro metálico e competição com novas unidades de monômero pelo sítio de coordenação. Assim, um aumento na propagação também é esperado acontecer e os resultados não diferem tanto dos obtidos sem o sal.

4.10 Atividade catalítica após adição de NBE e EDA ao meio reacional

Retomando a discussão da Seção 4.3.2, nas reações de polimerização conduzidas na investigação cinética, foi observado que a evolução das curvas de conversão cessam após consumo do EDA (Figura 32.a). Com o objetivo de investigar a sequência de reações e favorecer o aumento da conversão da polimerização, nesta seção, a reação *in situ* foi acompanhada adicionando mais monômero e fonte carbeno à mistura reacional.

Nessa investigação, o progresso da reação de ROMP ($[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$) foi monitorado até que a conversão de NBE e formação de pNBE atingisse o platô de conversão (40 minutos). Na segunda etapa do experimento, Figura 51, mais EDA foi adicionada a essa mesma mistura reacional. A conversão de NBE passou de 48 % para 60 %.

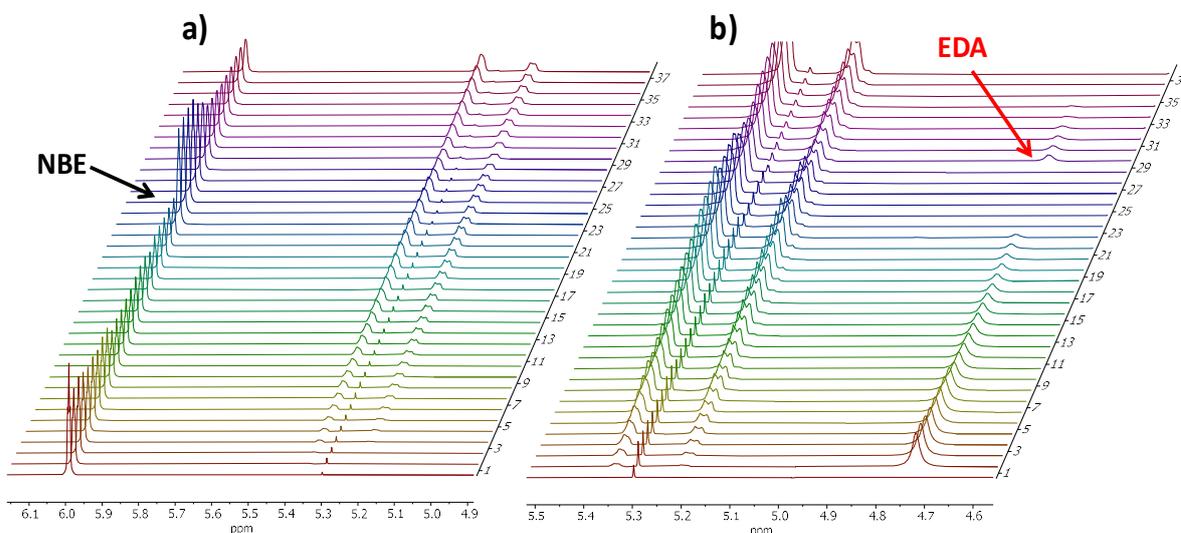
Figura 51 - Perfil reacional gerado a partir da ROMP de NBE por RMN 1H monitorando a adição de EDA em sequência.



Fonte: Autoria própria.

Um segundo experimento foi conduzido e o progresso da reação de ROMP ($[NBE]/[EDA]/[Ru] = 10/5/1$) foi monitorado por RMN 1H . A figura 52.a. apresenta o conjunto de espectros obtidos para reação e destaca o conjunto de espectros após adição de NBE (etapa II) e mais EDA (etapa III). A Figura 52.b apresenta a evolução dos sinais das principais espécies para essa discussão.

Figura 52 - Espectros de RMN 1H obtidos para ROMP de NBE monitorando a adição em sequência de monômero (NBE) e fonte carbeno (EDA). Destaques para melhor visualização das regiões com do **a) NBE** e **b) EDA**.



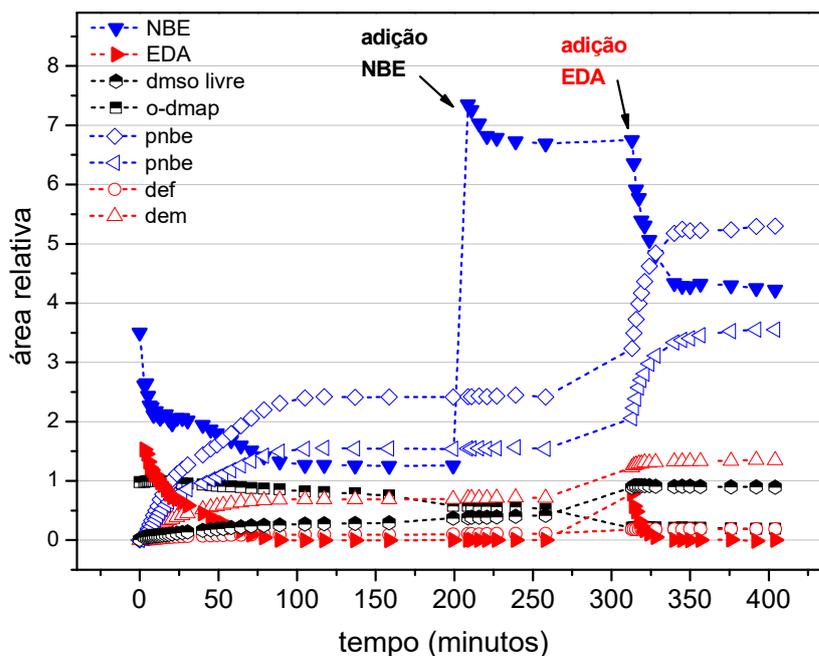
Nota: Etapa (I) espectros 1-23; Etapa (II) 24-29; Etapa (III) 30-38.
Fonte: Autoria própria.

Na etapa I, a conversão de monômero cessa em 150 minutos (Figura 53). Em seguida, buscou-se determinar se a polimerização atinge o equilíbrio entre polímero e monômero por causa da baixa concentração de NBE no meio. Foram adicionados 20 equivalentes de NBE ao sistema (etapa II) e quando a conversão cessou, estimou-se que o rendimento aumenta apenas 8 %. Na etapa (III), a adição de EDA resultou no aumento da conversão de 40 para 61 %, em relação ao monômero total adicionado.

Como pode ser observado na Figuras 53, o consumo de EDA foi completo em ambas as adições. A conversão de NBE, pNBE e dímeros cessou em aproximadamente 100 minutos. Quando NBE foi adicionado, ocorreu consumo de monômero, mas não formação significativa de polímero. Somada a essa evidência, vale ressaltar que o consumo de DMAP e aumento de dmsolivre no meio, são

indícios da formação de mais espécies iniciadas ($[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{dmap})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})]$), por isso NBE foi consumido, mas pNBE não foi formado nesta etapa.

Figura 53 - Evolução dos sinais dos espectros de RMN ^1H da Figura 51 para reação de ROMP com adição de NBE e EDA.



Fonte: Autoria própria.

No início da reação apenas uma porção de catalisador é iniciada para formar as cadeias poliméricas crescentes e quando EDA é adicionado mais espécies ativas são geradas, resultando no aumento do sinal de dmsO livre, o que pode ser associado com a substituição de S-dmsO por EDA.

A partir deste estudo é significativo observar a viabilidade em aumentar o rendimento com adição em sequência. Os resultados mostram que a adição de EDA à mistura reacional é uma boa estratégia para aumentar o rendimento da reação. Além disso, a adição de mais EDA à reação não diminui a velocidade de polimerização, diferentemente dos experimentos onde razões altas de $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ podem desativar o catalisador.

5 CONCLUSÕES

O complexo *fac*-[RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃], inédito na literatura, foi sintetizado por rota simples e com alto grau de pureza. Em estudos eletroquímicos, mediante oxidação para Ru^{III}, ocorre isomerização de um ligante S-dmso para O-dmso. Os voltamogramas dependentes da velocidade de varredura permitiram estimar as velocidades de isomerização e constantes de equilíbrio termodinâmico. Estes valores evidenciam a predominância do complexo [Ru-dmso] na forma O-dmso quando o metal está Ru^{III}.

O novo complexo [RuCl₂(dmap)(S-dmso)₃] foi aplicado como pré-catalisador, EDA como fonte carbeno e NBE como monômero na reação de ROMP. As conversões de monômero alcançam 70 % e apesar do baixo controle dos valores de IPD, os polímeros possuem valores de M_n da ordem de 10⁴ g mol⁻¹.

Estudos por RMN ¹H *in situ* mostraram que a ROMP em baixas concentrações de monômero compete com a reação de dimerização do EDA. O complexo mostrou-se mais seletivo para reações de metátese e, na ausência de NBE, é um catalisador efetivo para síntese do isômero DEM. Reações conduzidas com maior excesso de substrato ([NBE]/[Ru] > 100) limitam a formação dos produtos da dimerização do EDA.

Em baixas razões de monômero, a reação atinge o equilíbrio entre NBE e pNBE, e a conversão de NBE cessa. Excesso de EDA pode envenenar o catalisador, enquanto o experimento com adição em sequência aumenta a conversão da ROMP. A adição de sal NBu₄ClO₄ melhora os rendimentos, mas os valores de IPD e M_n são semelhantes aos obtidos na ausência de sal. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da velocidade na etapa de iniciação, pois auxilia a labilização de dmso, bem como acelerar a propagação, pois o sal interage com dmso livre em solução, o qual poderia ser competitivo com o monômero.

A espécie Ru-carbeno foi observada no RMN ¹H em δ^H 17 em solução, e a fragmentação da espécie [RuCl₂(=CHCO₂Et)(dmap)(dmso)₂] foi conferida por ESI-MS. O mecanismo proposto mostra que a primeira etapa gera a espécie metal-

carbeno pela reação de [RuSdmap] com EDA. Monômero se liga ao Ru e é ativado pela DMAP *trans*-posicionada, formando o ciclometalobutano. Após cicloreversão, esta nova espécie metal-carbeno reage com mais unidade de monômero e a cadeia polimérica cresce.

O valor alto da razão de $k_p/k_i = 10$, determinado para a ROMP de NBE com [RuSdmap] a 25 °C é consistente com a velocidade de iniciação baixa e a limitado controle na ROMP que resulta em valores altos de IPD (IPD >1,5). No complexo [RuSdmap], devido aos fatores eletrônicos, um efeito sinérgico entre os ligantes Cl (doador- σ/π) e S-dmso (receptor- π) *trans*-posicionados pode estabilizar dois eixos Cl-Ru-Sdmso no complexo. A iniciação lenta pode ser resultado da necessidade de substituição do segundo ligante dmso pelo monômero na etapa de iniciação da polimerização.

O catalisador, segundo o mecanismo proposto nesse trabalho, intercala entre uma conformação pentacoordenada (16 elétrons) e hexacoordenada (18 elétrons) com a coordenação da olefina. Essa proposta corrobora com os resultados obtidos. Conforme a cadeia polimérica cresce, o impedimento estérico na espécie hexacoordenada aumenta consideravelmente, inviabilizando a aproximação de novas moléculas de monômero ao centro metálico.

Finalmente, este estudo buscou contribuir no desenvolvimento de síntese e caracterização de novo amino complexo de Ru-dmso e na interpretação das reações com novos pré-catalisadores para catálise.

Este trabalho pode ser usado em estudos futuros e contribuições importantes podem ser obtidas nessa linha de pesquisa. Algumas sugestões para trabalhos futuros são isolar o metal-carbeno e comparativamente investigar a atividade catalítica comparada ao gerado *in situ*; usar agentes externos, tais como ácido fosfórico, um eficiente agente sequestrador para dmso em solução; aplicar o complexo [RuSdmap] como catalisador em reações de dimerização de carbenos e em outros tipos de reações de metátese, como CM de DDM, mediante ajuste das condições experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALESSIO, E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 104, n. 9, p. 4203–4242, 2004.
- ALESSIO, E. MESTRONI, G.; NARDIN, G.; ATTIA, W. M.; CALLIGARIS, M.; SAVA, Gianni; ZORZET, S. Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX₂(DMSO)₄; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 27, n. 23, p. 4099–4106, 1988.
- BENSON, S. W.; GOLDEN, D. M.; HAUGEN, G. R.; SHAW, R.; CRUICKSHANK, F. R.; RODGERS, A. S.; O'NEAL, H. E.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. **Chemical Reviews**, Washington, v. 69, n. 3, p. 279–324, 1969.
- BENVENUTA-TAPIA, J. J.; VIVALDO-LIMA, E.; TENORIO-LÓPEZ, J. A.; VARGAS-HERNÁNDEZ, M. L. A.; VÁZQUEZ-TORRES, H. Kinetic analysis of the RAFT copolymerization of styrene and maleic anhydride by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 667, p. 93–101, 2018.
- BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007.
- BORIM, P.; LIMA NETO, B. S.; GOI, B. E.; CARVALHO, V. P. Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalysts precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 456, p. 171–178, 2016.
- BRATSOS, I.; ALESSIO, E. The pivotal role of Ru-dmsso compounds in the discovery of well-behaved precursors. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2018, n. 26, p. 2996–3013, 2018.
- CALLER, L. P.; KROITOR, A. P.; MARTYNOV, A. G.; GORBUNOVA, Y. G.; SOROKIN, A. B. Selective carbene transfer to amines and olefins catalyzed by ruthenium phthalocyanine complexes with donor substituents. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 50, n. 6, p. 2023–2031, 2021.
- CALLIGARIS, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 153, p. 84–254, 1996.
- CALLIGARIS, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 248, n. 3–4, p. 351–375, 2004.
- CARDOSO, B. P.; ROYO, B.; CALHORDA, M. J. Preference for sulfoxide S- or O-bonding to 3d transition metals - DFT insights. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 792, p. 167–176, 2015.

CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA NETO, B. S. Electronic synergism in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 333, n. 1–2, p. 46–53, 2010.

CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA NETO, B. S. Influence of substituted pyridines in the chemical behavior of dimethyl sulfoxide ruthenium complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 418, p. 1–7, 2014.

CASEY, C. P.; BURKHARDT, T. J. Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 96, n. 25, p. 7808–7809, 1974.

CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 23, p. 3740–3747, 2006.

COLACINO, E.; MARTINEZ, J.; LAMATY, F. Preparation of NHC-ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 251, n. 5–6, p. 726–764, 2007.

COLOMBANI, O.; LANGELIER, O.; MARTWONG, E.; CASTIGNOLLES, P. Polymerization kinetics: monitoring monomer conversion using an internal standard and the key role of sample t_0 . **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 88, n. 1, p. 116–121, 2011.

CONNON, S. J.; BLECHERT, S. Recent developments in olefin cross-metathesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 42, n. 17, p. 1900–1923, 2003.

CRUZ, T. R.; SILVA, R. A. N.; MACHADO, A. E. H.; LIMANETO, B. S.; GOI, B. E.; P. CARVALHO, V. P. New dmso–ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands for the ring-opening metathesis of norbornene. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 43, n. 16, p. 6220–6227, 2019.

DAY, C. S.; FOGG, D. E. High-yield synthesis of a long-sought, labile ru-nhc complex and its application to the concise synthesis of second-generation olefin metathesis catalysts. **Organometallics**, Washington, v. 37, n. 24, p. 4551–4555, 2018.

DEMONCEAU, A.; STUMPF, A. W.; SAIVE, E.; NOELS, A. F. Novel ruthenium-based catalyst systems for the ring-opening metathesis polymerization of low-strain cyclic olefins. **Macromolecules**, Washington, v. 30, n. 11, p. 3127–3136, 1997.

DUNBAR, M. A.; BALOF, S. L.; LABEAUD, L. J.; YU, B.; LOWE, A. B.; VALENTE, E. J.; SCHANZ, H. J. Improved molecular weight control in ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reactions with ru-based olefin metathesis catalysts using n. donors and acid: a kinetic and mechanistic investigation. **Chemistry : A European Journal**, Weinheim, v. 15, n. 45, p. 12435–12446, 2009.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A. Practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

ESPINOZA, E. M.; CLARK, J. A.; SOLIMAN, J.; DERR, J. B.; MORALES, M.; VULLEV, V. I. Practical aspects of cyclic voltammetry: how to estimate reduction potentials when irreversibility prevails. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 166, n. 5, p. H3175–H3187, 2019.

EVANS, I. P.; SPENCER, A.; W. G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, Cambridge, n. 2, p. 204, 1973.

FERNANDES, H.; FILGUEIRAS, J. G.; AZEVEDO, E. R.; LIMA NETO, B. S. Real time monitoring by time-domain NMR of ring opening metathesis copolymerization of norbornene-based red palm olein monomer with norbornene. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 140, n. 2, p. 110048, 2020.

FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S.; HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 410, p. 58–65, 2015.

FERRER, Í.; FONTRONDONA, X.; RODRÍGUEZ, M.; ROMERO, I. Ru-dmso complexes containing azole-based ligands: synthesis, linkage isomerism and catalytic behaviour. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 45, n. 7, p. 3163–3174, 2016.

FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SÁ, J. L.; LIMA NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 39, n. 5, p. 4063–4069, 2015.

FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based metathesis initiators: development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 40, n. 17, p. 2895–2916, 2002.

FÜRSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 39, n. 17, p. 3012–3043, 2000.

GRABAN, E.; LEMKE, F. R. Stereoselective generation of Cis or trans olefins from the $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -catalyzed diazo coupling of thylidiazacetate. **Organometallics**, Washington, v. 21, n. 18, p. 3823–3826, 2002.

GRIFFITHS, J. R.; KEISTER, J. B.; DIVER, S. T. From resting state to the steady state: mechanistic studies of ene-yne metathesis promoted by the hoveyda complex. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 16, p. 5380–5391, 2016.

GRUBBS, R. H. The development of functional group tolerant romp catalysts. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, Philadelphia, v. 31, n. 11, p. 1829–1933, 1994.

GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 23, p. 3760–3765, 2006.

GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture 2005). **Advanced Synthesis & Catalysis**, Weinheim, v. 349, n. 1–2, p. 34–40, 2007.

GRUBBS, R. H.; WENZEL, A. G. **Handbook of metathesis**. Weinheim: Wiley, 2015.

HERISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. **Makromolekulare Chemi**, Paris, v. 141, n. 9, p. 161–176, 1970.

HIGMAN, C. S.; LUMMISS, J. A. M.; FOGG, D. E. Olefin metathesis at the dawn of implementation in pharmaceutical and specialty-chemicals manufacturing. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 55, n. 11, p. 3552–3565, 2016.

HODGSON, D. M.; ANGRISH, D. Highly chemo- and stereoselective intermolecular coupling of diazoacetates to give cis-olefins by using grubbs second-generation catalyst. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 13, n. 12, p. 3470–3479, 2007.

HOLLAND, M. G.; GRIFFITH, V. E.; FRANCE, M. B.; DESJARDINS, S. G. Kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of a 7-oxanorbornene derivative by Grubbs' catalyst. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 41, n. 13, p. 2125–2131, 2003.

HOLLAND, P. L. Distinctive reaction pathways at base metals in high-spin organometallic catalysts. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 48, n. 6, p. 1696–1702, 2015.

IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. San Diego: Elsevier, 1997.

JOHNS, A. M.; FIAMENGO, B. A.; HERRON, J. R.; BOURG, J. B.; DOPPIU, A.; KARCH, R.; PEDERSON, R. L. Cis -dichloro sulfoxide ligated ruthenium metathesis precatalysts. **Organometallics**, Washington, v. 38, n. 2, p. 218–222, 2019.

KATZ, T. J.; MCGINNIS, J. Mechanism of the olefin metathesis reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 97, n. 6, p. 1592–1594, 1975.

KEITZ, B. K.; FEDOROV, A.; GRUBBS, R. H. Cis-selective ring-opening metathesis polymerization with ruthenium catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 4, p. 2040–2043, 2012.

LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, C. The ROMP toolbox upgraded. **Polymer**, Oxford, v. 51, n. 14, p. 2927–2946, 2010.

LEROUX, F.; PASCUAL, S.; MONTEBAULT, V.; FONTAINE, L. 1,4-Polybutadienes with pendant hydroxyl functionalities by romp: synthetic and mechanistic insights. **Macromolecules**, Washington, v. 48, n. 12, p. 3843–3852, 2015.

LIMWANICH, W.; MEEPOWPAN, P.; KUNGWAN, N.; PUNYODOM, W. Kinetic and mechanistic investigation of the ring-opening polymerization of L-lactide initiated by nBu₃SnOnBu using ¹H-NMR. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Dordrecht, v. 119, n. 2, p. 381–392, 2016.

LODGE, T. P.; MUTHUKUMAR, M. Physical chemistry of polymers: entropy, interactions, and dynamics. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 100, n. 31, p. 13275–13292, 1996.

MARTÍN, C.; MOLINA, F.; ALVAREZ, E.; BELDERRAIN, T. R. Stable N-heterocyclic carbene (nhc)-palladium(0) complexes as active catalysts for olefin cyclopropanation reactions with ethyl diazoacetate. **Chemistry : A European Journal**, Weinheim, v. 17, n. 52, p. 14885–14895, 2011.

MARTINS, D. M.; MAIA, P. I. S.; CARVALHO JUNIOR, V. P.; LIMA NETO, B. S. Cooperative effects of aniline with dmso in ru ii complexes: tuning the reactivity for ring-opening metathesis polymerization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2019, n. 41, p. 4421–4426, 2019.

MASTERS, C. **Homogeneous transition-metal catalysis**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980.

MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization. Probing the electronic and steric aspects of cyclic and acyclic amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 259, n. 1–2, p. 286–291, 2006.

MEHARA, J.; ROITHOVÁ, J. Identifying reactive intermediates by mass spectrometry. **Chemical Science**, Cambridge, v. 11, n. 44, p. 11960–11972, 2020.

MÜLLER, D. S.; RAOUL, Y.; LE-NÔTRE, J.; BASLÉ, O.; MAUDUIT, M. In Situ generation of ru-based metathesis catalyst. a systematic study. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 4, p. 3511–3518, 2019.

NAGARKAR, A.; KILBINGER, A. F. M. Catalytic living ring-opening metathesis polymerization. **Nature chemistry**, Berlin, v. 7, n. 9, p. 718–23, 2015.

NELSON, D. J.; MANZINI, S.; URBINA-BLANCO, C. A.; NOLAN, S. P. Key processes in ruthenium-catalysed olefin metathesis. **Chemical Communications**, Washington, v. 50, n. 72, p. 10355, 2014.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Correction. theory of stationary electrode polarography. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, n. 7, p. 1212–1212, 1964.

NUBEL, P. O.; HUNT, C. L. A convenient catalyst system employing RuCl₃ or RuBr₃ for metathesis of acyclic olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 145, n. 1–2, p. 323–327, 1999.

OGBA, O. M.; WARNER, N. C.; O'LEARY, D. J.; GRUBBS, R. H. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 47, n. 12, p. 4510–4544, 2018.

PENG, Y.; DECATUR, J.; MEIER, M. A. R.; GROSS, R. A. Ring-opening metathesis polymerization of a naturally derived macrocyclic glycolipid. **Macromolecules**, Washington, v. 46, n. 9, p. 3293–3300, 2013.

PHILLIPS, J. H. Latest industrial uses of olefin metathesis. **Organometallic Chemistry in Industry**, Pasadena:Wiley, 2020. p. 259-282.

ROESER, S.; MAJI, S.; BENET-BUCHHOLZ, J. ; PONS, J. ; LLOBET, A. Synthesis, characterization, reactivity, and linkage isomerization of Ru(Cl)2(l)(dmsO)2 complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2013, n. 2, p. 232–240, 2013.

SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 374, n. 1–2, p. 194–200, 2010.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 123, n. 27, p. 6543–6554, 2001.

SANTANA, S. A. A.; CARVALHO JUNIOR., V. P.; LIMA NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 279–287, 2010.

SCHROCK, R. R. Multiple metal–carbon bonds for catalytic metathesis reactions (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Wheinheim, v. 45, n. 23, p. 3748–3759, 2006.

SCHROCK, R. R.; MURDZEK, J. S.; BAZAN, G. C.; ROBBINS, J.; DIMARE, M.; O'REGAN, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 112, n. 10, p. 3875–3886, 1990.

SCHWAB, P.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Synthesis and applications of $\text{rucl}_2(\text{chr}')(\text{pr } 3)_2$: the influence of the alkyldiene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 118, n. 1, p. 100–110, 1996.

SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 40–48, 1993.

SILVA, T. B.; MARTINS, D. M.; GOIS, P. D. S.; BORIM, P.; MAIA, P. I. S.; CARVALHO, V. P.; LIMA NETO, B. S. fac-[RuCl₂(DMSO-S)₃(n-butylamine)]: Synthesis, structural characterization and dual catalytic performance. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 112, p. 107749, 2020.

SIPOS, G.; DRINKEL, E. E.; DORTA, R. The emergence of sulfoxides as efficient ligands in transition metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 44, n. 11, p. 3834–3860, 2015.

SUNDARAGANESAN, N.; KALAICHELVAN, S.; MEGANATHAN, C.; JOSHUA, B. D.; CORNARD, J. FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF and DFT calculations of 4-N,N'-dimethylamino pyridine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Oxford, v. 71, n. 3, p. 898–906, 2008.

SUTTHASUPA, S.; SHIOTSUKI, M.; SANDA, F.. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. **Polymer Journal**, Londres, v. 42, n. 12, p. 905–915, 2010.

THIEL, V.; HENDANN, M.; WANNOWIUS, K. J.; PLENIO, H. On the mechanism of the initiation reaction in grubbs–hoveyda complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 2, p. 1104–1114, 2012.

TOLMAN, C. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 77, n. 3, p. 313–348, 1977.

TOMA, H. E.; ROCHA, R. C. Linkage isomerization reactions. **Croatica Chemica Acta**, Zagreb, v. 74, n. 3, p. 499–528, 2001.

TOMASEK, J.; SCHATZ, J. Olefin metathesis in aqueous media. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 9, p. 2317, 2013.

TOMAZETT, V. K.; SANTOS, W. G.; LIMA NETO, B. S. Infrared spectroscopy as an effective tool in ring-opening metathesis polymerization: monitoring the polymerization kinetics of norbornene with amine-based Ru catalysts in real time. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Dordrecht, v. 120, n. 2, p. 663–672, 2017.

TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The development of $\text{I}_2\text{x } 2\text{ru}=\text{chr}$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 34, n. 1, p. 18–29, 2001.

ULMAN, M.; BELDERRAIN, T. R.; GRUBBS, R. H. A series of ruthenium(II) ester-carbene complexes as olefin metathesis initiators: metathesis of acrylates.

Tetrahedron Letters, Oxford, v. 41, n. 24, p. 4689–4693, 2000.

WANG, H. Y.; YIM, W. L.; KLÜNER, T.; METZGER, J. O. ESIMS studies and calculations on alkali-metal adduct ions of ruthenium olefin metathesis catalysts and their catalytic activity in metathesis reactions. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 5, n. 41, p. 10948–10959, 2009.

ZHANG, Z.; YU, W.; WU, C.; WANG, C.; ZHANG, Y.; WANG, J. Reaction of diazo compounds with difluorocarbene: an efficient approach towards 1,1-difluoroolefins. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 55, n. 1, p. 273–277, 2016.

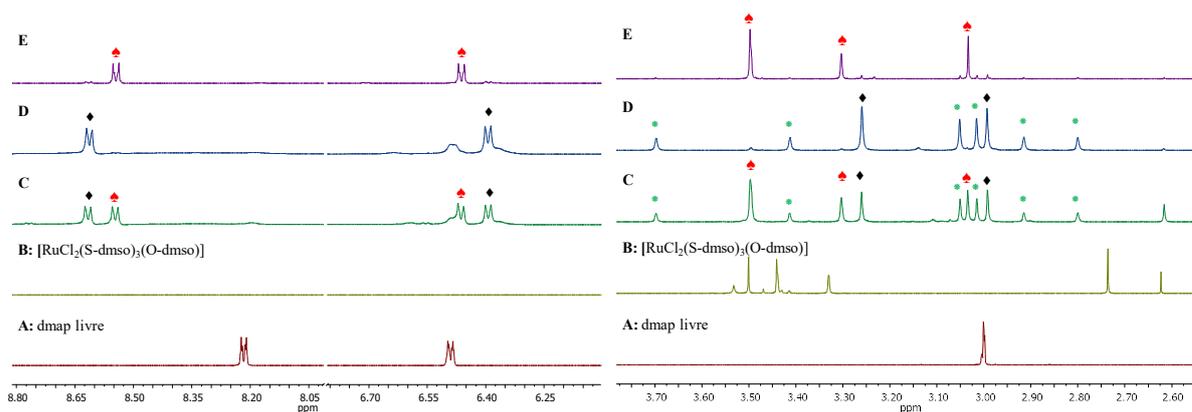
APÊNDICE A – OUTRAS SÍNTESES

Algumas rotas de síntese foram testadas variando a temperatura da reação e o excesso de ligante amina usado e são detalhados a seguir. Os espectros de RMN ^1H (Figura 54) mostram os dois complexos obtidos em solução.

A reação de *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsso})(\text{S-dmsso})_3]$ com 3 equivalentes DMAP, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ sob refluxo/2h, gera uma mistura dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsso})_3]$ (I) e $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})_2(\text{S-dmsso})_2]$ (II), numa razão de 2:1, respectivamente. Quando o excesso de amina foi de 6 equivalentes, o composto (II) foi majoritário (Figura 54.D). Espectro de RMN ^1H de II: 3,30 ppm (s, 12 H, S-dmsso); 8,62 ppm (d, 4H, *o*-dmap); 6,40 ppm (d, 4H, *m*-dmap); 2,99 ppm (s, 12 H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Na reação a temperatura ambiente, com excesso de 3 vezes de amina foi obtido o complexo (I) com 20% de rendimento. Assim, foi evidenciado a necessidade de usar uma maior concentração de amina nas reações a temperatura branda, como descrito no item 3.4.2 na obtenção exclusiva de *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsso})_3]$ com 85 % de rendimento (Figura 54.E)

Figura 54 - Espectros de RMN ^1H , em CDCl_3 a 25 °C de: (A) DMAP livre; (B) $[\text{RuCl}_2(\text{O-dmsso})(\text{S-dmsso})_3]$; e dos produtos obtidos em diferentes condições de síntese: (C) B com 3 DMAP, refluxo/2 h; (D) B com 6 DMAP, refluxo/2 h; (E) B com 6 DMAP, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ a 25 °C/2 h.



Notas: Símbolos referentes às espécies: (♦) *trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})_2(\text{S-dmsso})_2]$, (♠) *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmap})(\text{S-dmsso})_3]$ e (*) isômero do precursor (B).

Fonte: Autoria própria.

