



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Douglas Henrique Nunes Santos

Síntese de copolímeros pelo acoplamento da polimerização via adição e metátese de olefinas de norborneno por um catalisador heterobimetálico de Ni(II)/Ru(II)

São José do Rio Preto
2023

Douglas Henrique Nunes Santos

Síntese de copolímeros pelo acoplamento da polimerização via adição e metátese de olefinas de norborneno por um catalisador heterobimetálico de Ni(II)/Ru(II)

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Coorientador: Beatriz Eleutério Goi

São José do Rio Preto
2023

S237s	<p>Santos, Douglas Henrique Nunes</p> <p>Síntese de copolímeros pelo acoplamento da polimerização via adição e metátese de olefinas de norborneno por um catalisador heterobimetálico de Ni(II)/Ru(II) / Douglas Henrique Nunes Santos. --Presidente Prudente, 2023</p> <p>86 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior</p> <p>Coorientadora: Beatriz Eleutério Goi</p> <p>1. Complexo bimetálico. 2. ROMP. 3. Polimerização via adição. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Douglas Henrique Nunes Santos

Síntese de copolímeros pelo acoplamento da polimerização via adição e metátese de olefinas de norborneno por um catalisador heterobimetálico de Ni(II)/Ru(II)

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
UNESP – Presidente Prudente, SP
Orientador

Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas
UFG – Goiânia, GO

Prof. Dr. José Luiz Silva Sá
UESPI – Teresina, PI

São José do Rio Preto
24 de fevereiro de 2023

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha maior base desde o início e por me dar a sabedoria necessária para amar a ciência através da Química.

Em especial ao meu pai, Nilson Aureliano dos Santos, por me ensinar, por meio das dificuldades, a importância da persistência e jamais desistir.

A minha mãe, Érica Marcela Nunes, que tanto me deu força, apoio e o amor necessário para que os momentos de dificuldades fossem detalhes.

A minha segunda família LaCOM, que foram verdadeiros companheiros, meu coração agradece todo carinho e atenção.

Ao meu orientador, Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior, por todo suporte e conhecimento que me ajudou a construir durante este trabalho.

A minha coorientadora, Beatriz Eleutério Goi, que sempre foi presente e prontamente disposta a ajudar com seu enorme conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001*, à qual agradeço.

Ao programa de pós-graduação do IBILCE.

E ainda agradeço a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta nesse trabalho. Meu muito obrigado! Eterna gratidão.

*“Mas os livros que em nossa vida entraram
São como a radiação de um corpo negro
Apontando para a expansão do Universo
Porque a frase, o conceito, o enredo, o verso
(E, sem dúvida, sobretudo o verso)
É o que pode lançar mundos no mundo.”
(Caetano Veloso, 1997)*

RESUMO

Com a necessidade de novos materiais poliméricos que pudessem satisfazer os avanços das tecnologias, a busca por polímeros com propriedades e arquiteturas sofisticadas tem se tornando cada vez mais atrativa. O grande desafio da área de catalise é o desenvolvimento de catalisadores capazes de acoplar reações mecanisticamente distintas em um único sistema. Os catalisadores heterobimetálicos vem ganhando grande ascensão nos últimos anos devido sua alta seletividade e aumento da possibilidade de modulação desses complexos frente as reações de polimerização. Nesse trabalho foi desenvolvido um catalisador heterobimetálico de rutênio(II) e Níquel(II) com atividade em reações de polimerização de ROMP e adição utilizando o norborneno (NBE) como monômero. O composto inédito 4-bromofenil-biciclo[2,2,1]hept-5-ene-2-carboxilato (NBE-Aril-Br) foi sintetizado através da esterificação de Steglich e utilizado como ligante para perfazer a esfera de coordenação do centro de níquel. O complexo heterobimetálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})][(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aril-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complexo **3**) foi sintetizado a partir da reações entre os fragmentos $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Aril-NBE})\text{Br}]$ (Complexo **1**) e $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (Complexo **2**). As técnicas de UV-Vis, FTIR, RMN ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e voltametria cíclica foram utilizadas para a caracterização do ligante NBE-Aril-Br e dos complexos **1**, **2** e **3**. O complexo **3** foi avaliado como pré-catalisador para as polimerizações de abertura de anel via metátese (ROMP), as reações foram conduzidas em 25 e 50 °C usando uma razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 3 μL de EDA e um tempo de reação de 10 a 60 minutos. As melhores condições de reação proporcionadas por esse catalisador foi em 50 °C e 60 min. Por fim, Complexo **3** também foi avaliado em polimerização de NBE via adição, usando o metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, variando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ de 1000 a 3000 e a temperatura de 30 a 90 °C, fixando uma quantidade de 2,5 μmol do complexo bimetálico. Os resultados das polimerizações obtidas nas reações individuais indicaram uma bifuncionalidade do Complexo **3** em reações de polimerização de NBE via ROMP e via adição.

Palavras-chave: Complexo bimetálico. Catalisador bifuncional. ROMP. Polimerização via adição. Norborneno.

ABSTRACT

With the need for new polymeric materials that could experience advances in technology, the search for polymers with sophisticated properties and architectures has become increasingly attractive. The great challenge in the area of catalysis is the development of catalysts capable of coupling mechanistically different reactions in a single system. Heterobimetallic catalysts have gained great ascension in recent years due to their high selectivity and increased possibility of modulating these complexes in the face of polymerization reactions. In this work, a heterobimetallic catalyst of Ruthenium(II) and Nickel(II) was developed with activity in ROMP and addition polymerization reactions using norbornene (NBE) as monomer. The unpublished compound 4-bromophenyl-bicyclo[2,2,1]hept-5-ene-2-carboxylate (NBE-Aryl-Br) was synthesized through Steglich esterification and used as a linker to make the center direction sphere of nickel. The heterobimetallic complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})][(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aryl-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complex **3**) was synthesized from the reactions between fragments $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Aryl-NBE})\text{Br}]$ (Complex **1**) and $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})((4\text{-methylamino})\text{-piperidine})]$ (Complex **2**). UV-Vis, FTIR, ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{P}\{1\text{H}\}$ NMR and cyclic voltammetry techniques were used to characterize the NBE-Aryl-Br ligand and complexes **1**, **2** and **3**. Complex **3** was evaluated as a pre-catalyst for ring opening polymerizations via metathesis (ROMP), reactions were conducted at 25 and 50 °C using a molar ratio $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 3 μL of EDA and a reaction time of 10 to 60 minutes. The best reaction conditions provided by this catalyst were at 50°C and 60 min. Finally, Complex **3** was also evaluated in polymerization of NBE via addition, using methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst, varying the molar ratio $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ from 1000 to 3000 and the temperature from 30 to 90 °C, fixing an amount of 2.5 μmol of the bimetallic complex. The results of transient polymerizations in individual reactions indicated a bifunctionality of Complex **3** in NBE polymerization reactions via ROMP and via addition.

Keywords: Bimetallic complex. Bifunctional catalyst. ROMP. Polymerization via addition. Norbornene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ilustração esquemática da síntese do copolímero dibloco via ROMP e ATRP através do catalisador de rutênio em uma única etapa.....	14
Figura 2: Ilustração esquemática da polimerização por metátese via abertura de anel (ROMP).	16
Figura 3: Ilustração do mecanismo de polimerização por adição mediado por complexo metálico.	18
Figura 4: Ilustração do catalisador tipo 1 (ligação metal-metal) e catalisador tipo 2 (ligação metal-grupo funcional orgânico).	19
Figura 5: Proposta de trabalho para o acoplamento de dois mecanismos incompatíveis: ROMP e polimerização de adição.	22
Figura 6: Linha do tempo do Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais	24
Figura 7: Ilustração do NBE-Aril-Br, espécies monometálicas e complexo bimetálico planejado.....	30
Figura 8: Ilustração do mecanismo da esterificação de Steglich, adaptado para a síntese do NBE-Aril-Br.	31
Figura 9: Reação de formação do NBE-Aril-Br com um grupo haleto de arila.....	31
Figura 10: Reação de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	32
Figura 11: Reação de formação do complexo 1	33
Figura 12: Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})]_2$	33
Figura 13: Reação de formação do complexo 2	34
Figura 14: Ilustração esquemática da reação de desenvolvimento do complexo bimetálico de rutênio/níquel como catalisador multifuncional.	35
Figura 15: Espectro de FTIR do NBE-Aril-Br anterior a coluna cromatográfica.....	36
Figura 16: Ilustração do produto antes e após a coluna cromatográfica usando mistura de clorofórmio e hexano (4:1) como fase móvel e sílica em gel como fase estacionária.	37
Figura 17: Espectro de FTIR do NBE-Aril-Br após a coluna cromatográfica.....	38
Figura 18: Espectroscopia na região do infravermelho do 4-Bromofenol (laranja), NBE-Aril-Br (azul) e NBE-COOH (vermelho).	39
Figura 19: Espectro de RMN de ^1H do NBE-Aril-Br em CDCl_3	40
Figura 20: Espectro de RMN de ^{13}C do NBE-Aril-Br em CDCl_3	41
Figura 21: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde claro) e PPh_3 (azul).	43

Figura 22: Voltamograma cíclico do complexo [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂] em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; [Ni] = 1,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [n-Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	44
Figura 23: Espectroscopia na região do infravermelho do NBE-Aril-Br (laranja), complexo 1 (azul) e [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂] (vermelho).	46
Figura 24: Comparação entre os espectros de absorção na região do UV-vis entre o complexo [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂] e o complexo 1 em CH ₂ Cl ₂ a 25°C; [Ni] = 0,1 mmol.L ⁻¹	47
Figura 25: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} do complexo 1 em DMSO-D ₆	48
Figura 26: Otimização da estrutura do complexo 1	49
Figura 27: Comparação entre espectro teórico e experimental para complexo 1	50
Figura 28: Voltamograma cíclico do complexo 1 em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0,9 a 2,0 V; [Ni] = 1,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [n-Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	51
Figura 29: Espectro de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (p-cimeno)] ₂ em CDCl ₃	52
Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre 4-(aminometil)piperidina (azul), complexo 2 (vinho) e [RuCl ₂ (p-cimeno)] ₂ (roxo).	53
Figura 31: Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2 e o complexo precursor [RuCl ₂ (p-cimeno)] ₂ em CH ₂ Cl ₂ a 25 °C; [Ru] = 0,1 mmol.L ⁻¹	54
Figura 32: Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 2	55
Figura 33: Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2 em CDCl ₃	56
Figura 34: Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; [Ru] = 1,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [n-Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	57
Figura 35: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo 1 (preto), complexo 3 (verde), shiff-pip (laranja) e complexo 2 (vinho).	58
Figura 36: Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 , complexo 2 e complexo 3 em CH ₂ Cl ₂ a 25 °C; [Ru] = 0,1 mmol L ⁻¹	59
Figura 37: Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 3	60
Figura 38: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} do complexo 3 em C ₂ D ₆ OS.....	61
Figura 39: Otimização da estrutura do complexo 3	62
Figura 40: Comparação entre espectro teórico e experimental para complexo 3	63

Figura 41: Voltamograma cíclico do complexo 3 em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; [Ru] = 1,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹ .	64
Figura 42: Mecanismo proposto para complexação do EDA ao complexo 2 , iniciação e propagação.	65
Figura 43: Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 2 monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). [Ru] = 0,23 mmol e [EDA]/[Ru] = 56 em DCM a 25 °C.	66
Figura 44: Cinética de <i>pseudo</i> -primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 2 monitorado em 400 nm a cada 30 segundos. [Ru] = 0,228 mmol e [EDA]/[Ru] = 56 em DCM a 15, 20, 30 e 35 °C.	67
Figura 45: Dependência do ln <i>k</i> _{obs} com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Arrhenius.	68
Figura 46: Dependência do -ln(<i>k</i> _{obs} /T) com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Eyring.	69
Figura 47: Cinética de <i>pseudo</i> -primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 3 monitorado em 390 nm a cada 3 minutos (gráfico inserido). [Ru] = 0,23 mmol e [EDA]/[Ru] = 56 em DCM a 25 °C.	70
Figura 48: Dependência do rendimento (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o complexo 3 em função do tempo a 25 e 50 °C. Condições: [NBE]/[Ru] = 5000/1; EDA = 5 μL; CHCl ₃ como solvente.	71
Figura 49: Mecanismo proposto para reações de polimerização de norborneno utilizando o complexo 3 como catalisador.	74
Figura 50: Espectro de FTIR dos polinorbornenos obtidos utilizando complexo 3 na polimerização por adição.	74
Figura 51: Curvas de TGA de polímeros de polinorborneno obtido pelo complexo 3 na polimerização por adição.	75
Figura 52: Fluxo de calor de polímeros de polinorborneno obtidos pelo complexo 3 na polimerização por adição.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor e propriedades dos reagentes utilizados	26
Tabela 2 – Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-Bromofenol (laranja), NBE-Aril-Br (azul) e NBE-COOH (vermelho).	39
Tabela 3 – Valores dos deslocamentos químicos do RMN ¹³ C para o NBE-Aril-Br.	41
Tabela 4 – Valores teóricos e experimentais da Análise Elementar de C e H para [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂].	42
Tabela 5 – Principais bandas para formação do complexo [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	43
Tabela 6 – Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos NBE-Aril-Br, complexo 1 e [Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂].	46
Tabela 7 – Parâmetros geométricos para complexo 1 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).	49
Tabela 8 – Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 2 .	53
Tabela 9 – Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ , complexo 2 e 4-(aminometil)pip.	54
Tabela 10 – Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o Complexo 1 , Complexo 3 , Schiff-pip e Complexo 2 .	58
Tabela 11 – Parâmetros geométricos para complexo 2 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).	62
Tabela 12 – Parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a cinética de ROMP de NBE [EDA/Ru] = 56; a 15-35 °C, em CHCl ₃ .	69
Tabela 13 – Dados de polimerização via ROMP usando o complexo 3 como catalisador ^a .	72
Tabela 14 – Dados de polimerização via adição usando complexo 3 como catalisador ^a .	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ROMP	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
EDA	Etildiazoacetato
NBE	Norborneno
PolinBE	Polinorborneno
MAO	Metilaluminoxano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
E_{pa}	Potencial de Pico Anódico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
I_{pc}	Corrente de pico catódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
GPC	Cromatografia de permeação em gel
M_n	Massa molar numérica média
IPD	Índice de polidispersidade
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
IL	Transferência de carga Intra-Ligante
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
\mathcal{D}	Índice de Polidispersidade
Tg	Transição Vítrea
TGA	Termogravimetria
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>

SUMÁRIO

1 Introdução	13
1.1 Catalisadores bifuncionais	13
1.2 Polimerização por Metátese via Abertura de Anel - ROMP	15
1.3 Polimerização por Adição	16
1.4 Catalisadores Heterobimetálicos	18
1.5 Metais de transição escolhidos	19
1.6 Proposta do trabalho	20
1.7 Linha do Tempo - LaCOM	22
2 Objetivos	25
Objetivo Geral	25
Objetivos Específicos	25
3 Parte Experimental	25
3.1 Procedimentos Gerais	25
3.2 Instrumentação	26
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)	26
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível – (UV-vis)	27
3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	27
3.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	27
3.2.5 Análise Elementar	27
3.2.6 Voltametria cíclica	28
3.2.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)	28
3.2.8 Calorimetria (Differential Scanning Calorimetry - DSC)	28
3.2.9 Polimerização de adição	29
3.2.10 Reações de ROMP	29
3.3 Sínteses	29
3.3.1 Síntese do NBE-Aril-Br	30
3.3.2 Síntese do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	31
3.3.3 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Aril-NBE})\text{Br}]$ (Complexo 1)	32
3.3.4 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$	33
3.3.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (Complexo 2)	34
3.3.6 Síntese do complexo bimetálico Ni(II)-Ru(II) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})][(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aril-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complexo 3)	34
4 Resultados e Discussão	35
4.1 Síntese e caracterização do NBE-Aril-Br	35
4.2 Síntese e caracterização para o complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	42
4.3 Síntese e caracterização do $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Aril-NBE})\text{Br}]$ (Complexo 1)	44
4.4 Síntese e caracterização do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$	51
4.5 Síntese e caracterização do $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (Complexo 2)	52
4.6 Síntese e caracterização do complexo bimetálico $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})[(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aril-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complexo 3)	57
4.7 ROMP de NBE	64
4.8 Polimerização por adição	72
5 Conclusão	76
REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

A tentativa de combinar diferentes técnicas de polimerização viva mecanisticamente distintas fez com que houvesse um significativo crescimento de estudos envolvendo acoplamentos de reações incompatíveis. A polimerização viva são reações em que as cadeias poliméricas tendem a se propagar até que todo monômero seja consumido no sistema reacional. O interesse por essas reações é impulsionado pelo desenvolvimento de novos materiais poliméricos que exibam propriedades específicas e performances sofisticadas que supram os requisitos das tecnologias emergentes nas áreas biológica, eletrônica e mecânica. Neste sentido, a combinação entre técnicas de polimerização distintas tem se mostrado uma estratégia interessante na síntese concertada de polímeros bem-definidos[1,2].

Um grande número de acoplamentos de diferentes métodos de polimerização tem sido desenvolvido para a obtenção de copolímeros pela adição sequencial dos monômeros através de uma polimerização viva [1,3]. As desvantagens desta estratégia são: necessidade de proteção dos intermediários, etapas de transformações, uso de vários catalisadores e iniciadores no meio reacional, dentre outras. Portanto, o uso de catalisadores multifuncionais capazes de mediar reações com mecanismos distintos apresenta muitas vantagens quando comparado ao método clássico de síntese de copolímeros em bloco. Essa estratégia permite combinar monômeros incompatíveis em uma macromolécula sem a necessidade de intervenções durante a polimerização, oferecendo novas oportunidades no planejamento de novos materiais [3,4].

Nessa direção, o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais para mediar a catálise tandem de polimerizações controlada/viva incompatíveis, em especial a polimerização de adição e a polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP), é de grande interesse na síntese de materiais bem definidos. A principal vantagem da combinação entre essas três técnicas de polimerização viva é a possibilidade de preparar copolímeros em bloco/enxertado com estruturas bem definidas em termos de controle da massa molecular, possibilidade de funcionalização nas extremidades das cadeias e polímeros com baixa polidispersidade.

1.1 Catalisadores bifuncionais

Do ponto de vista prático, as sínteses de copolímeros em blocos deveriam ocorrer em um único sistema através de um catalisador bifuncional ou multifuncional capaz de mediar reações de polimerização mecanisticamente distintas [5]. Conforme a busca por estratégias que levariam a obtenção de copolímeros com mais propriedades mecânicas, térmicas e solubilidade,

logo diversos catalisadores duais passaram a ser planejados e sintetizados para alcançar os requisitos necessários das tecnologias emergentes, como por exemplo, óptica, eletrônica e medicina [6]. No entanto, catalisadores capazes de mediar mecanismos de polimerização incompatíveis ainda é um desafio da catálise, logo dentro da busca realizada foi encontrado alguns trabalhos que conseguiram com êxito o acoplamento de duas reações em uma única etapa através de um catalisador bifuncional [5].

Dentre os trabalhos encontrados, um catalisador dual foi alcançado a partir da modificação do complexo de Grubbs 1G (1° Geração), o complexo de rutênio é um sistema completo que foi funcionalizado com um iniciador de reação de polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP). Além disso, o complexo se mostrou prontamente ativo na polimerização de ROMP de ciclooctadieno e ATRP em uma única etapa conforme a **Figura 1** [5].

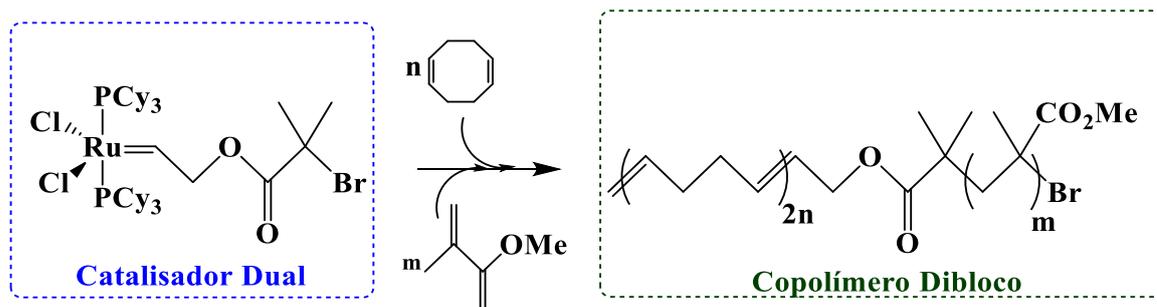


Figura 1: Ilustração esquemática da síntese do copolímero dibloco via ROMP e ATRP através do catalisador de rutênio em uma única etapa.

Fonte: Adaptado de Bernaetz (2006) [6].

Os catalisadores heterobimetálicos também têm sido altamente estudado e apresentam grande potencial para catálise tandem homogênea, pois a combinação de funcionalidades diferentes entre dois centros metálicos pode favorecer a combinação de mecanismos distintos, bem como a interação entre os centros contribuir para a sua atividade catalítica [7]. Além disso, outro trabalho envolvendo complexos heterobimetálicos, portando carbenos N-heterocíclicos (NHCs) em sua esfera de coordenação, demonstrou que esses catalisadores são potencialmente ativos em reações tandem envolvendo transferência de hidrogênio e acoplamento Suzuki-Miyaura [7]. Por fim, um complexo bimetálico de ouro e irídio foi reportado [8], o qual foi utilizado para acoplar dois ciclos catalíticos mecanisticamente distintos, em que cada um fosse exercido por um metal diferente.

1.2 Polimerização por Metátese via Abertura de Anel - ROMP

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se a troca dos átomos de carbono olefínico para produzir duas novas olefinas.

A metátese de olefinas foi inicialmente desprestigiada devido aos catalisadores empregados serem extremamente sensíveis ao ar e à umidade. Além disso, se tratava de misturas heterogêneas acarretando em produtos de baixa pureza, logo de difícil estudo [9]. No entanto, houve uma ascensão na metátese de olefinas cíclicas através da ROMP, pois novos catalisadores passíveis a ligantes funcionalizados passaram a ser desenvolvidos para alcançar todo potencial na formação de polímeros insaturados.

Os catalisadores de Grubbs são exemplos de espécies passíveis a funcionalizações e que são explorados atualmente como precursores para a síntese de novos complexos ativos em reações de ROMP. Esses catalisadores são capazes de mediar as reações de metátese sem necessidade de adição de etil diazoacetato (EDA), pois já possuem a ligação metal-carbeno, além de serem relativamente estáveis ao ar. Assim, os polímeros formados na presença desses catalisadores apresentaram baixa polidispersidade e cadeias lineares com estruturas bem-definidas e altas massas molares [10].

A ROMP é catalisada por um complexo metal-carbeno que mimetiza a olefina cíclica, na maioria das vezes essa espécie ativa é gerada *in situ* por um complexo precursor e um iniciador como o EDA [11]. Três etapas são fundamentais e reconhecidas nesse mecanismo de polimerização via abertura de anel: iniciação; propagação e terminação conforme a **Figura 2**.

A etapa iniciação consiste na formação da primeira unidade polimérica a partir da espécie ativa, para isso a olefina cíclica se coordena no centro metálico e uma reação pericíclica ocorre para que o intermediário metalociclobutano seja formado. Dessa forma, de modo concertado, há um rearranjo do intermediário para formação da primeira unidade polimérica, sendo assim é necessário que os elétrons **d** do metal ocupem o orbitais **p- π^*** da olefina havendo a diminuição da ordem de ligação e, como consequência, a ligação é rompida finalizando a etapa de iniciação [12]. Para que seja garantida uma polimerização viva, a ligação metal-carbeno é mantida após a etapa de iniciação e a reação deve percorrer na etapa de propagação até que todo monômero seja consumido ou um agente de transferência de cadeia esteja presente dando fim à polimerização [11].

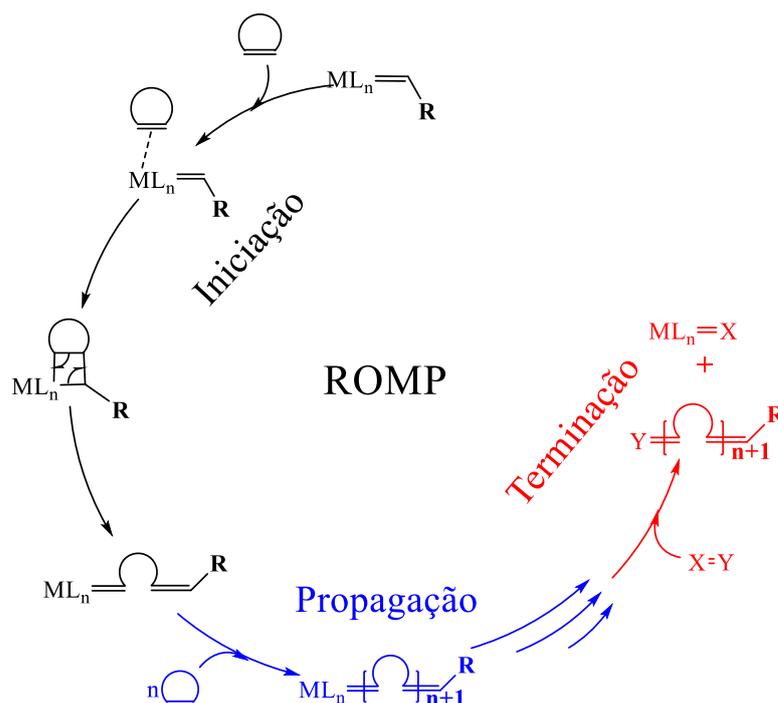


Figura 2: Ilustração esquemática da polimerização por metátese via abertura de anel (ROMP).

Fonte: Adaptado de Masson (2021) [11].

1.3 Polimerização por Adição

A polimerização de adição, também chamada de polimerização vinílica ou vinil/adição, é conhecida por oferecer polímeros de cadeias saturadas com alta estabilidade térmica e química quando comparada à ROMP [13].

A vasta utilização de polietileno para diversos fins tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas envolvendo a síntese de novos sistemas catalíticos para a polimerização de adição, aprimorando os métodos existentes para a síntese desses polímeros. Dentre os catalisadores utilizados na polimerização de olefinas estão os conhecidos Ziegler-Natta e os metallocênicos [14-17]. Ambos diferem em termos de estrutura e tipo de metal de transição e, o mais importante, na quantidade de sítios ativos que são formados no ato da polimerização. Os catalisadores Ziegler-Natta têm a capacidade de formar mais de um sítio ativo, enquanto os metallocênicos são conhecidos por apresentarem um único sítio ativo [14].

Apesar dos sistemas Ziegler-Natta serem utilizados com grande sucesso para produção de poliolefinas em escala comercial, alguns problemas e questões fundamentais não foram ainda solucionados. Como os catalisadores são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente os comportamentos químicos e físicos do sistema. Por outro lado, os metallocenos, sistemas homogêneos, são considerados como um importante desenvolvimento

em tecnologia de catalisadores após a descoberta dos sistemas Ziegler-Natta. A principal razão para a intensa atividade nessa área é que, comparada a tecnologia Ziegler-Natta convencional, os metallocenos oferecem algumas vantagens significativas de processo: são mais econômicos e mais eficientes, ou seja, são mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais.[15–17] A superioridade dos catalisadores a base de metallocenos está associada a sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido em especial em relação à distribuição da massa molar, ao tamanho das ramificações e à incorporação de comonômero (teor e distribuição composicional) para a produção de copolímeros.

Avanços significativos no uso de outros metais de transição, tais como níquel, na reação de polimerização de adição ocorreram a partir das pesquisas de Brookhart e colaboradores [18–20]. Esses precursores, α -diiminas de Ni, tornaram-se muito atraentes devido à alta produtividade e por exibirem grande tolerância a grupos funcionais e, com isso, apresentarem um alto potencial na copolimerização de olefinas com comonômeros polares. Esses catalisadores produzem poliolefinas ramificadas usando apenas etileno como substrato, através do processo característico de mecanismo de deslocamento sobre a cadeia ou “*Chain Walking*” conduzido por esses precursores. Nos últimos anos, inúmeros artigos têm reportado o desenvolvimento de catalisadores de α -diimina de Ni e Pd, com aspectos incluindo mecanismo de deslocamento sobre a cadeia, estruturas de ligantes, diferentes monômeros e propriedades de polímeros [19, 20].

Dentre os monômeros mais ativos na polimerização via adição, o norborneno é o de maior destaque por oferecer polímeros de alto massa molar e ser catalisado por diversos metais de transição como Ni e Pd [13,14]. Os copolímeros produzidos a partir da polimerização vinílica de norborneno e outros monômeros podem fornecer materiais com alto índice de refração e propriedades ópticas de interesse industrial [21]. O copolímero de norborneno/eteno, por exemplo, oferece estruturas poliméricas com alta temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica, química e excelente transparência [22].

Nesse sentido, para a obtenção de copolímeros com propriedades e características moldáveis é imprescindível que o processo de polimerização ocorra de maneira controlada. Portanto, a polimerização de adição mediada por complexos de coordenação produz polímeros com uma estreita distribuição de massa molar e uma microestrutura bem definida [15,16].

A polimerização por adição também consiste em três etapas fundamentais: Iniciação, propagação e terminação. A origem da polimerização acontece pela coordenação da primeira espécie vinílica no orbital vacante do centro metálico para formação de um intermediário

metalociclobutano. Em seguida, os elétrons π da olefina migram para o centro metálico sob um rearranjo do intermediário e uma primeira unidade polimérica é formada. Na etapa de propagação, o complexo monoalquilado continua propagando a cadeia através da mesma sequência de reações iniciais. Na etapa de terminação ocorre a β -eliminação de hidreto, o intermediário hidreto se coordena em um sítio vacante dando fim à polimerização [25].

O metal empregado, temperatura, pressão, co-catalisadores e impedimentos estéricos exercidos pelos ligantes, influencia diretamente na β -eliminação de hidreto e, conseqüentemente, na frequência de ramificações da cadeia. Nesse caso, uma unidade polimérica se coordena por um sítio que dá a possibilidade de obter cadeias ramificadas, que podem se estender com o crescimento da cadeia subsequente (**Figura 3**) [18,19].

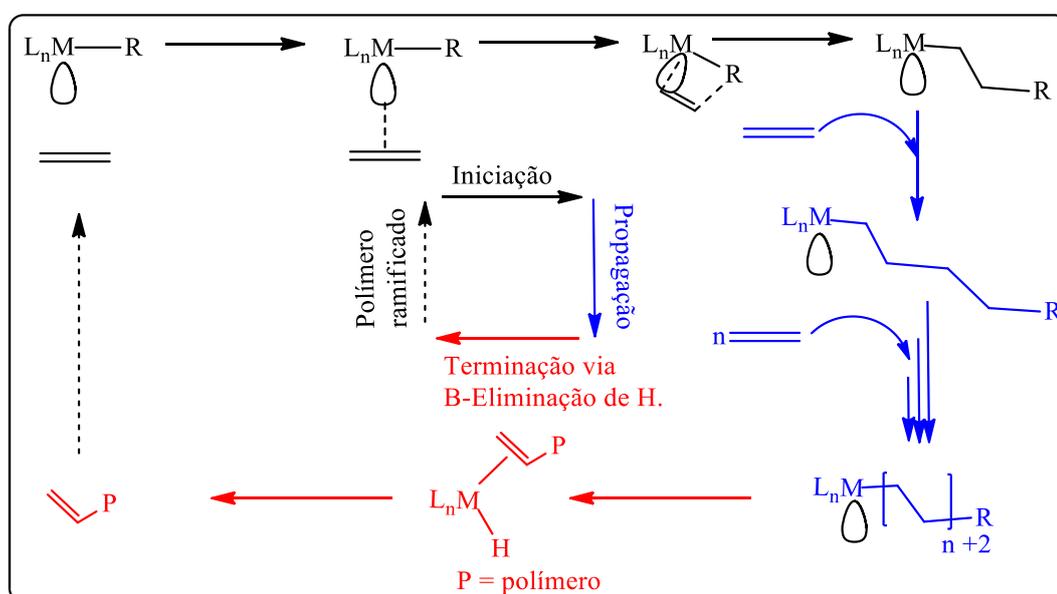


Figura 3: Ilustração do mecanismo de polimerização por adição mediado por complexo metálico.

Fonte: Autoria própria.

1.4 Catalisadores Heterobimetálicos

O uso de complexos heterobimetálicos se tornou uma interessante pesquisa nos últimos anos, principalmente no que tange o seu uso como catalisadores na área de catálise. O sinergismo recorrente entre os centros metálicos presentes leva a um aumento do potencial catalítico. Além disso, esses sistemas se tornam ainda mais interessantes graças a sua maior seletividade quando comparada aos sistemas monometálicos [28].

Os catalisadores bimetálicos podem estar ligados através de uma ligação metal-metal (tipo 1) ou através de um ligante em ponte (tipo 2) conforme a **Figura 4**. O catalisador do tipo

1 refere-se à catálise multimetálica intramolecular e o segundo caso diz respeito à catálise metálica intermolecular [28].

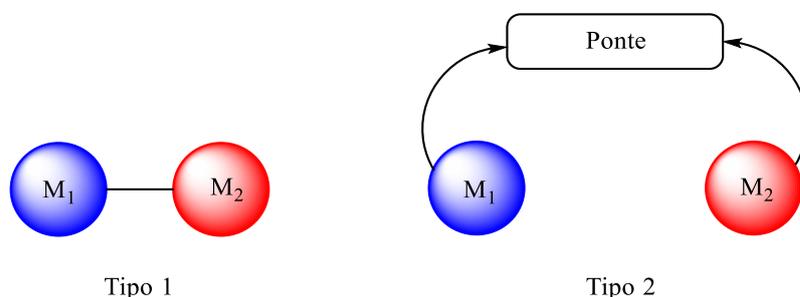


Figura 4: Ilustração do catalisador tipo 1 (ligação metal-metal) e catalisador tipo 2 (ligação metal-grupo funcional orgânico).

Fonte: Adaptado de Debjit Das [28].

As bases de Schiff são grupos funcionais comumente utilizados como ponte entre metais de transição de complexos heterobimetálicos [11,21], seus orbitais $p-\pi^*$ possuem baixa energia e são facilmente ocupados, logo a possibilidade de formação de ligações por retrodoação leva a um consequente aumento da estabilidade dos centros metálicos [30]. Além disso, graças à fácil modificação estrutural das bases de Schiff, em centros como o de Ni^{II} é possível maior controle dos efeitos estérico e eletrônicos [31].

1.5 Metais de transição escolhidos

Avanços significativos no uso de metais na reação de polimerização de adição ocorreram na busca de catalisadores mais eficientes. Em especial, os catalisadores de níquel se tornaram muito atraentes devido à elevada atividade catalítica, possibilidade de controle da microestrutura do polímero em crescimento e baixa oxofilicidade, podendo assim polimerizar monômeros polares [16,17]. Muitos complexos de níquel são conhecidos como catalisadores privilegiados para reações de alcenos, tais como oligomerização ou acoplamento redutivo. Esses catalisadores doam prontamente elétrons d para receptores- π , de modo que a ligação de olefinas é facilmente ativada. Outro importante fator que os tornam competitivos é a grande versatilidade e disponibilidade de síntese desses complexos, expandindo a possibilidade de modulação da reatividade e seletividade dos catalisadores [32].

Dentre os vários metais usados como catalisadores em reações de ROMP, o rutênio é uma escolha particularmente atrativa devido à fácil acessibilidade a um amplo número de

complexos metálicos com vários ligantes diferentes, ao custo acessível e a ampla faixa de estados de oxidação acessíveis (-2 a $+8$). Catalisadores de Ru^{II} apresentam-se altamente seletivos frente a substratos funcionalizados em reações de metátese, dada suas preferências eletrônicas por olefinas, pois o íon Ru^{II} é um bom doador- π de elétrons com configuração $4d_{\pi}^6$ de spin baixo [9,24,25]. Essa característica torna os complexos de Ru^{II} uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP.

Essa habilidade de coordenação a uma variedade de ligantes potencializa a capacidade de complexos de Ru e Ni atuarem como catalisadores devido à possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos, requisito extremamente importante no planejamento de catalisadores multifuncionais [35,36,37]. Dessa forma, a seleção adequada dos ligantes ancilares que perfazem as esferas de coordenação dos complexos possui um papel primordial para se alcançar um ajuste fino desses catalisadores, propiciando que estes atuem de maneira eficiente nas fronteiras dessas diferentes reações.

Com este trabalho, buscou-se desenvolver um novo catalisador heterobimetálico bifuncional de rutênio/níquel, ativo e seletivo em reações de ROMP e polimerização de adição. Nesse catalisador também foi empregado o uso de ligantes com importância eletrônica e estérica para o controle das reações de polimerização, bem como para sintonizar os centros metálicos escolhidos ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$). Além disso, a escolha dos ligantes foi baseada na busca por um catalisador robusto, estável frente à oxidação e à umidade. De modo particular, um ligante estrategicamente funcionalizado de norborneno também foi sintetizado e introduzido no centro de níquel. Desse modo, após aplicação individual do catalisador em reações de ROMP e polimerização de adição, pretende-se acoplá-los através de uma catálise tandem, onde a espécie propagante da polimerização de adição contenha uma funcionalização de olefina cíclica, a fim de ser consumida como um monômero no sistema catalítico da reação de ROMP.

1.6 Proposta do trabalho

A ligação eficiente do *p*-cimeno através de três sítios com metais de transição como rutênio faz desse ligante uma importante estratégia para aquisição de catalisadores estáveis [38]. Além disso, catalisadores Ru-areno demonstraram resultados interessantes em relação ao controle do massa molar de cadeia poliméricas obtidas a partir de olefinas cíclicas [27,28].

As aminas alifáticas são bastante utilizadas como ligantes que perfazem a esfera de coordenação de metais como rutênio [11,21,29]. A justificativa do uso desses ligantes provém

dos seus efeitos eletrônicos, a piperidina, por exemplo, doa prontamente densidade eletrônica através de ligações- σ e pode ser importante das etapas de iniciação de reações de ROMP.

Estudos em torno de reações de polimerização de olefinas cíclicas mediadas por complexos de rutênio demonstraram que o efeito eletrônico dos ligantes sob o centro metálico é um fator crucial nas etapas de formação da espécie ativa [39]. A trifenilfosfina, além de fornecer uma alta densidade eletrônica para os centros metálicos, pode ser facilmente labilizada por questões estéricas, logo, trata-se de um ligante atrativo na polimerização via adição mediada por complexos de níquel, pois há a necessidade de um sítio vacante para coordenação da olefina.

Dentro da busca realizada, encontrou-se alguns estudos que buscavam a combinação entre os mecanismos de polimerizações de adição vinílica e ROMP em um único sistema utilizando metais de transição [37,38,39]. Buchmeiser (2017) obteve êxito na combinação dessas polimerizações utilizando um ligante auxiliar em um complexo monometálico de titânio e altas razões de norborneno (cerca de 10.000 vezes em relação ao catalisador) [45].

Embora alguns sistemas já foram reportados, nenhum complexo heterobimetálico de rutênio e níquel capaz de realizar o acoplamento de mecanismos de polimerização de adição e ROMP através da tandem foi encontrado, o que nos impulsionou ainda mais na busca pelo desenvolvimento de um catalisador ativo e capaz de mediar ambas as reações.

Com este trabalho, buscou-se desenvolver um novo catalisador heterobimetálico bifuncional de rutênio/níquel, ativo e seletivo em reações de ROMP e polimerização de adição. Nesse catalisador também foi empregado o uso de ligantes com importância eletrônica e estérica para o controle das reações de polimerização, bem como para sintonizar os centros metálicos escolhidos ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$).

Conforme a **Figura 5**, o complexo bimetálico inédito foi planejado para conter um centro metálico de Ru^{II} com quatro ligantes em sua esfera de coordenação, sendo um *p*-cimeno, dois cloretos e uma amina cíclica de 6 membros, esperando atingir uma estrutura de banqueta de piano, como já reportado na literatura em trabalhos similares envolvendo catálise de reações de ROMP usando norborneno [41]. Já o fragmento de Ni^{II} atuará nas polimerizações de etileno e terá três ligantes em sua esfera de coordenação, sendo um deles uma base de Schiff do tipo N,O, uma PPh_3 e um monômero de norborneno funcionalizado, esperando atingir uma geometria quadrado planar distorcida, como já demonstrado na literatura em complexos similares [46]. Dessa forma, um novo catalisador com potencial para mediar reações de polimerização incompatíveis foi almejado, pois dentro da busca realizada nenhum catalisador heterobimetálico já desenvolvido foi efetivo na catálise tandem de reações de ROMP e polimerização de adição.

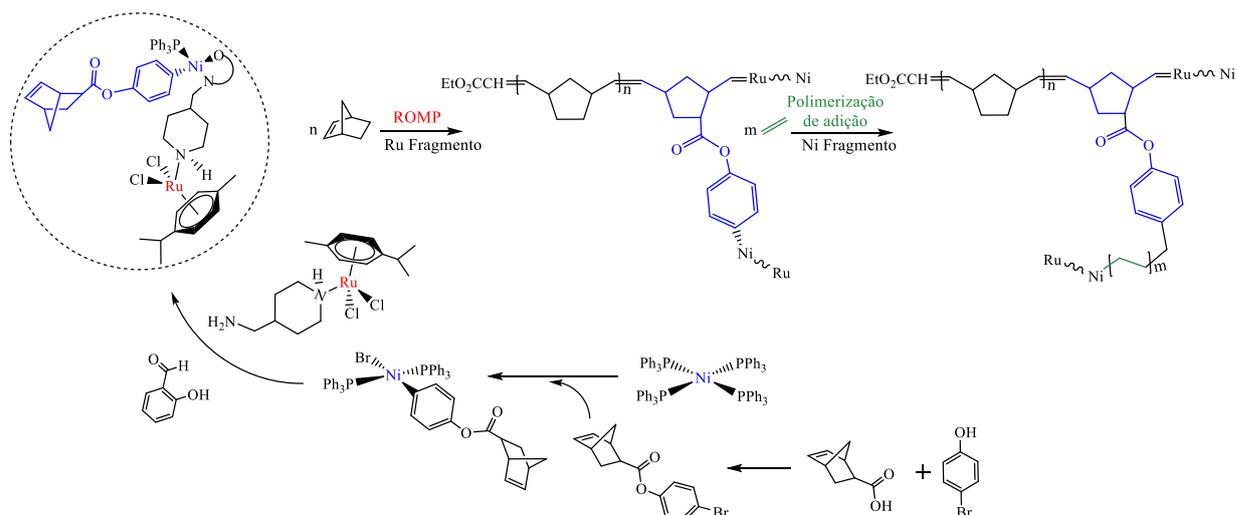


Figura 5: Proposta de trabalho para o acoplamento de dois mecanismos incompatíveis: ROMP e polimerização de adição.

Fonte: Autoria própria.

1.7 Linha do Tempo - LaCOM

Neste tópico é destacado alguns trabalhos que foram publicados ao longo da linha do tempo do grupo, e que foram muito importantes para a aquisição de conhecimentos que influenciam diretamente nos projetos atuais (**Figura 6**). Antes de iniciar o desenvolvimento de catalisadores heterobimetálicos, o Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) orientado pelo Professor Doutor Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior, já trabalhava com sistemas catalíticos que envolviam catalisadores monometálicos de Rutênio II. O professor Valdemiro coordenava um projeto de pesquisa financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Proc. 2013/10002-0). O projeto visava o desenvolvimento de catalisadores monometálicos de rutênio com atividade em reações ROMP (*ring opening metathesis polymerization*) e ATRP (*atom transfer radical polymerization*), ou seja, catalisadores bifuncionais. Em 2017 a aluna do grupo Patrícia Borim publicou seu artigo intitulado - *Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalysts precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate*. O trabalho envolveu a síntese de um catalisador de RuII que fosse prontamente ativo nas reações de ROMP e ATRP. O complexo de rutênio coordenado por DMSO e trifenilfosfina atingiu rendimentos de 80% nas reações de ROMP e conversões de até 24% nas reações de ATRP.

A contribuição eletrônica para o centro metálico é de fundamental importância nas etapas de ativação de olefinas. Assim, em 2018, o aluno André Hideki trabalhou com complexos similares ao da aluna Patrícia, entretanto, optou-se por utilizar os carbenos *N*-

heterocíclicos como ligantes de alta contribuição eletrônica e estérica para o complexo. O catalisador foi ativo nas reações de ROMP e ATRP. As reações de ROMP atingiram cerca de 30% de rendimento, o baixo rendimento pode ter sido influenciado pelo sinergismo $\text{NHC} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{S-dmsO}$ que faz com que a etapa de iniciação seja muito lenta. Já as reações de ATRP atingiram aproximadamente 80% de rendimento. Esse trabalho rendeu a publicação do artigo intitulado - *Accessible ring opening metathesis and atom transfer radical polymerization catalysts based on dimethyl sulfoxide ruthenium(II) complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands*.

Já em 2020 a aluna Thais Regina visou o desenvolvimento de um catalisador monometálico de rutênio II com maior robustez frente à umidade e oxidação. Dessa forma, a aluna optou pelo uso de aminas secundárias e o *p*-cimeno na esfera de coordenação do centro de rutênio. As reações de ROMP atingiram 60% de rendimento e índice de polidispersidade de 1,38, indicando um bom controle dessas reações pelo catalisador. As reações de ATRP também foram um sucesso com conversões de aproximadamente 80%. A aluna publicou o artigo intitulado - *Dual catalytic performance of arene-ruthenium amine complexes for norbornene ring-opening metathesis and methyl methacrylate atom-transfer radical polymerizations*. Nessa mesma linha de complexos com maior robustez, o aluno Douglas Poletto desenvolveu catalisadores similares utilizando aminas primárias que também apresentaram atividade em reações de ROMP e norborneno. Os maiores rendimentos de poliNBE foram obtidos com $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ razão de reação molar = 5000/1 na presença de EDA a 50 °C por 60 min. O trabalho foi publicado na revista *Catalysis Today* intitulado - *In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene*. Os trabalhos da aluna Thais Regina e Douglas Poletto foram publicados quando o professor Valdemiro coordenava seu segundo projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP (Proc. 2018/06340-1).

Todos esses trabalhos com complexos monometálicos de rutênio descritos, assim como outros já publicados, foram de grande importância para a criação de um *Know how* para a síntese dos complexos heterobimetálicos atuais. Em 2021, o aluno Gustavo Henrique publicou seu primeiro artigo com um complexo heterobimetálico de Rutênio II e Níquel II intitulado - *Ruthenium–nickel heterobimetallic complex as a bifunctional catalyst for ROMP of norbornene and ethylene polymerization*. O complexo foi ativo e seletivo, onde o centro de rutênio apresentava atividade para reações de ROMP com rendimentos de até 50% e o centro de níquel para as reações de polimerização de etileno com rendimento máximo utilizando razões de Al/Ni de 2100. Em 2022, o aluno Patrik Gois desenvolveu um catalisador de Rutênio II e Paládio II

com atividade nas reações de ROMP e etileno - *Monometallic and heterobimetallic ruthenium(II) and palladium(II) complexes based on a pyridine-hydrazone ligand as bifunctional catalysts for ROMP of norbornene and ethylene polymerization*. O grande diferencial desses catalisadores heterobimetálicos é a contribuição sinérgica que pode haver entre os centros metálicos e influenciar diretamente em suas atividades catalíticas.

Embora a maioria dos catalisadores descritos anteriormente apresentaram atividades em mais de uma reação de polimerização, caracterizando-os como catalisadores duais, nenhum deles conseguiram acoplar duas ou mais reações de polimerização em uma única etapa, ou seja, realizar a catálise tandem. Nesse sentido, o grupo vem trabalhando para realizar o acoplamento de reações de polimerização mecanisticamente distintas e o presente catalisador heterobimetálico foi pensado para as reações de ROMP e polimerização de adição.

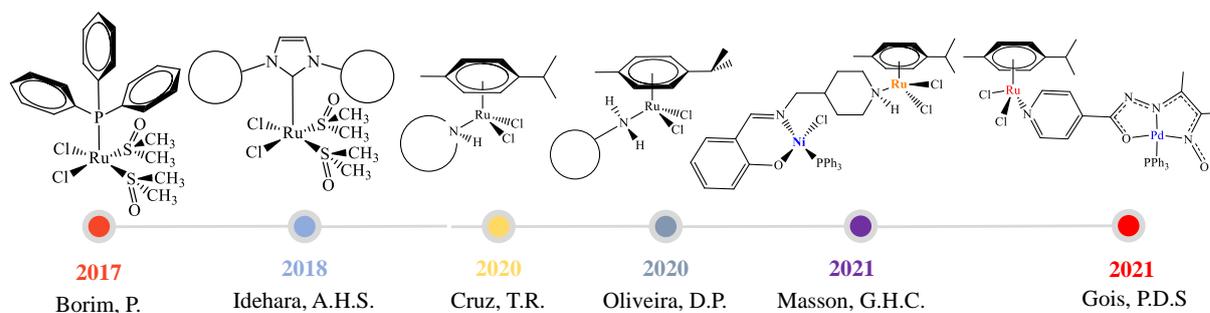


Figura 6: Linha do tempo do Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais

Fonte: Autoria própria.

2 OBJETIVOS

✓ **Objetivo Geral**

- Sintetizar um copolímero via acoplamento de técnicas de polimerização mecanisticamente distintas (polimerização de adição e ROMP) mediada por um catalisador bifuncional (complexo heterobimetálico de Ru^{II} e Ni^{II}).

✓ **Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar um complexo bimetálico de Ru^{II} e Ni^{II} planejado a partir dos complexos monometálicos sintetizados;
- Aplicar o complexo bimetálico em reação de polimerização de adição;
- Aplicar o complexo bimetálico em reação de polimerização de olefinas cíclicas via ROMP;
- Estabelecer correlações espectroscópicas e eletroquímicas para o complexo bimetálico sintetizado frente à reatividade em catálise;
- Investigar o mecanismo de reação envolvido nas reações de polimerização mediado pelo catalisador planejado;
- Aplicar o complexo bimetálico no acoplamento da polimerização de adição/ROMP via catálise tandem;
- Avaliar as microestruturas, as distribuições de massa molar e as propriedades térmicas dos polímeros obtidos e correlacionar com as características do complexo bimetálico.

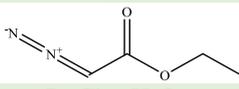
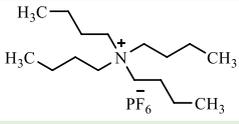
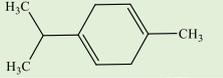
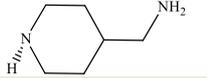
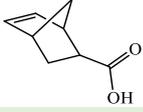
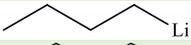
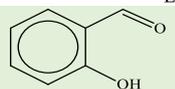
3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimentos Gerais

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás nitrogênio 5.0 (99,999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados à linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência Aldrich. Os reagentes NiCl₂.6H₂O, trifenilfosfina (PPh₃), n-butillítio, 5-norborneno-2-ácido carboxílico, salicilaldeído, RuCl₃.xH₂O, 4-(aminometil)piperidina, α-terpineno (C₁₀H₁₆), metilaluminoxano e etildiazoacetato foram

obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos. O THF foi seco utilizando sódio metálico e benzofenona como indicador de umidade. O diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco com hidreto de cálcio (CaH_2) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. Tolueno também foi seco com Hidreto de Cálcio (CaH_2) utilizando um sistema de destilação como descrito para secagem do diclorometano. Para análises de RMN de ^1H foram utilizados os solventes clorofórmio (padrão interno TMS) e dimetilsufóxido deuterados de procedência Aldrich.

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Norborneno	94,15		99 %	44-46	96	-
Etil diazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140-141	1,085
Cloreto de Rutênio(III) hidratado	207,43	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	40-49 %	-	-	3,3
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆)	387,43		98 %	244	-	-
α -terpineno	136,23		97%	-213	-99	0,85
4-(aminometil) piperidina	114,19		96%	25	200	1,49
Cloreto de Níquel(II)	237,69	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98%	-	-	-
5-norborneno-2-ácido carboxílico	138,07		>98%	-	-	1,129
Trifenilfosfina	262,29	PPh_3	>95,0 %	79-81	377	-
<i>n</i> -butillítio	64,06		2,5 M	-	-	0,693
Salicilaldeído	112,12		98%	1-2	197	1,146
Metilaluminoxano	-	$[(\text{CH}_3)_{0,95}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{0,05}\text{AlO}]_n$	7%	-	111	0,895

Fonte: Autoria própria.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas foram feitas no intervalo de 200 a 4000 cm^{-1} com resolução de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ e 120 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologias/FCT – UNESP.

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)

Os espectros no UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos compostos em clorofórmio (CHCl_3) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 800 a 200 nm (região limite do equipamento) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV2600. O equipamento encontra-se no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM - Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP.

3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e transferidas via cânula para tubos de RMN. Os tubos foram selados e transferidos imediatamente para o equipamento afim de não comprometer a análise. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas (CAQUI) do Instituto de Química de São Carlos - USP e os estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto.

3.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram realizadas em um espectrômetro Bruker ESR 300E, fonte de microondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. Para análise, as amostras sólidas foram registradas a temperatura do nitrogênio líquido.

3.2.5 Análise Elementar

Os teores dos elementos C, H e N foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo, utilizando o equipamento da Perkin-Elmer modelo CHN 2400 na Central Analítica do IQSC.

3.2.6 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 com módulo de impedância, operando no software Mestre Nova 2.1.3. Os experimentos foram realizados em CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução aquosa saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (NBu_4PF_6) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.7 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

As massas molares e a distribuição da massa molar dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um degaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, $\text{Ø} = 8,0 \text{ mm}$). O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ com um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA e, de poliSt para os polímeros de poliNBE obtidos. Para análises, as amostras dos polímeros retiradas diretamente da reação foram solubilizadas em THF e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.8 Calorimetria (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC)

As análises térmicas dos polietilenos foram conduzidas utilizando um DSC SDT-Q600TA) presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP. As amostras de aproximadamente 10 mg foram aquecidas de 25 até 700 °C utilizando fluxo de nitrogênio de 100 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

3.2.9 Polimerização de adição

As polimerizações de adição foram realizadas em balão de Shlenck de 100 mL, equipado com barra magnética e sob purga de gás N₂. As reações foram conduzidas utilizando NBE como monômero, variando a temperatura de 30, 60 e 90 °C. As razões MAO/Níquel utilizadas foram de 1000 – 2500 variando de 500 em 500, tempo fixo de 15 min e tolueno como solvente. O produto foi precipitado com etanol acidificado (10% HCl) e seco em estufa a vácuo. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM - Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP.

3.2.10 Reações de ROMP

Para realização das reações de ROMP, dissolveu-se 1 mg de complexo em CHCl₃ (2 mL) com uma quantidade apropriada de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA, sob atmosfera inerte. A mistura reacional foi agitada em tempos de 10 a 60 minutos (variando de 10 e 10 minutos), a 25 e 50 °C. Ao final do tempo determinado adicionaram-se 5 mL de MeOH e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa a vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.

3.3 Sínteses

Inicialmente, foi obtido um ligante funcionalizado 4-bromofenil-biciclo[2,2,1]hept-5-ene-2-carboxilato, NBE-Aril-Br, com a finalidade de ser utilizado na esfera de coordenação do centro metálico de níquel para arquitetar um complexo final que possa acoplar dois mecanismos de polimerização distintos: ROMP e polimerização via adição. Desta forma, o ligante o, NBE-

Aril-Br, foi sintetizado a partir dos precursores 4-bromofenol e 5-norborneno-2-ácido carboxílico.

O complexo heterobimetálico de interesse foi sintetizado a partir de precursores monometálicos de Ni^{II} e Ru^{II} contendo uma amina primária funcionalizada que, a partir da adição do salicilaldeído foi formada uma base de Schiff *in situ*, a qual conectou os dois fragmentos metálicos a partir de uma ponte imínica (**Figura 7**).

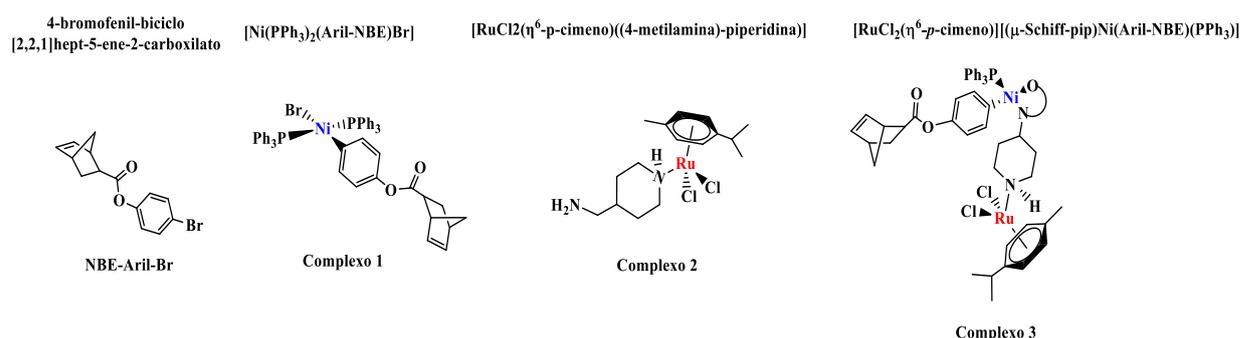


Figura 7: Ilustração do NBE-Aril-Br, espécies monometálicas e complexo bimetalico planejado.

Fonte: Autoria própria.

3.3.1 Síntese do NBE-Aril-Br

Em um balão de 200 mL foi preparada uma solução com 0,928 g do 4-bromofenol (5,4 mmol; 1 equiv.) e 20 mL de acetonitrila. Em seguida, foi adicionado 1 mL de 5-norborneno-2-ácido carboxílico (8,1 mmol; 1,5 equiv.), 1,17 g de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC; 8,1 mmol; 1,5 equiv.) e 1,97 g de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP; 16,2 mmol; 3 equiv.). A mistura foi agitada sob temperatura de refluxo (80 °C) durante 24 h. Após a reação, a mistura foi filtrada para a retirada do sólido branco. Em seguida, a solução foi rotaevaporada e o sólido amarronzado foi novamente dissolvido em 25 mL de éter etílico. A solução foi então adicionada em um funil de separação e a fase orgânica foi lavada sequencialmente com ácido clorídrico 1 molar (2 × 20 mL), solução saturada de bicarbonato de sódio (1 × 20 mL) e uma solução saturada de NaCl (1 × 20 mL). Por fim, a fase orgânica foi separada e rotaevaporada, o sólido bruto então foi isolado e purificado por coluna cromatográfica para obtenção de um óleo (**Figura 8 e Figura 9**) [47]. O rendimento obtido foi de 60%.

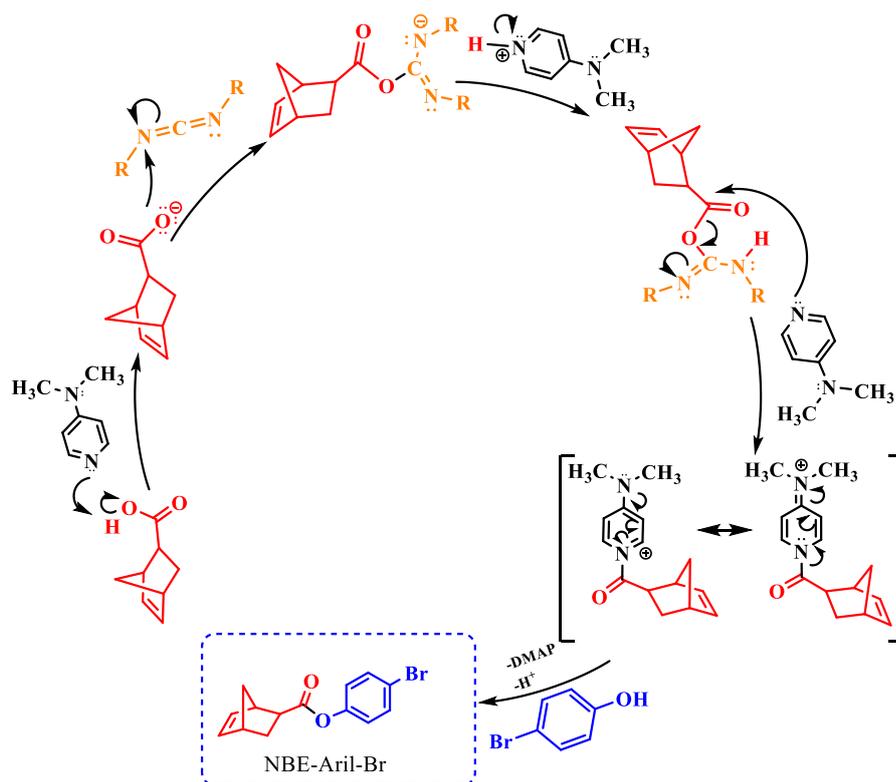


Figura 8: Ilustração do mecanismo da esterificação de Steglich, adaptado para a síntese do NBE-Aril-Br.

Fonte: Adaptado de Steglich [48].

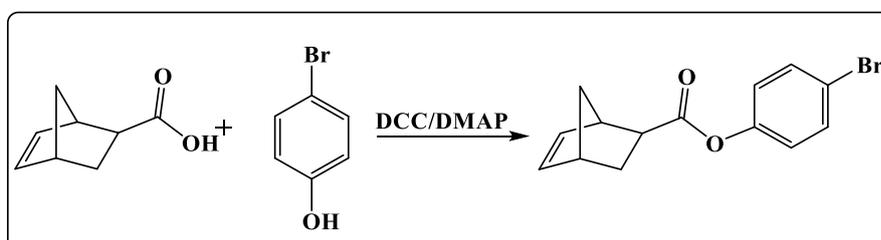


Figura 9: Reação de formação do NBE-Aril-Br com um grupo haleto de arila.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Síntese do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

Para síntese do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, foram adicionados 4,41 g de PPh_3 (16,83 mmol) e 2,0 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,41 mmol) separadamente em dois balões de duas bocas (100 mL) e realizado três ciclos de vácuo/gás em ambos. No balão contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 mL de água destilada foram adicionados, seguido da adição de 25 mL de ácido acético glacial previamente desairado, enquanto que no balão contendo PPh_3 , 25 mL de ácido acético foram adicionados. Os dois sistemas foram mantidos sob aquecimento de 60 °C até a completa solubilização dos reagentes. Em seguida, a solução de PPh_3 foi transferida para o balão

contendo a solução de cloreto de níquel e mantida sob agitação. Após 5 min de reação, observou-se o aparecimento de um precipitado verde-oliva. Após 1 h de reação, o precipitado foi filtrado em atmosfera inerte e secado sob vácuo por 24 horas, obtendo-se um rendimento de 80% (**Figura 10**) [49].

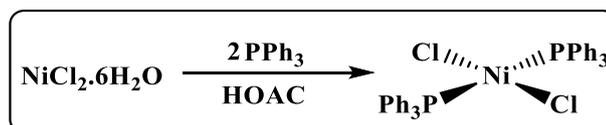


Figura 10: Reação de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Fonte: Autoria própria.

3.3.3 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Aril-NBE})\text{Br}]$ (Complexo 1)

A síntese do complexo **1** foi realizada em duas etapas: Inicialmente, o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ foi obtido pela redução do $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ na presença de excesso de *n*-butillítio e PPh_3 , seguido da adição oxidativa com o NBE-Aril-Br [49].

Etapa 1: Em um balão Schlenk (100 mL) contendo 1,5 g de $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2,29 mmol) e 1,80 g (6,87 mmol) de trifenilfosfina, foram adicionados 20 mL de tolueno seco e desaerado, seguida pela lenta adição de 2,9 mL de *n*-butillítio. O sistema foi mantido sob banho de gelo com cloreto de amônio. A reação reagiu por 4 h (**Figura 11**).

Devido à alta reatividade do complexo formado (níquel no estado de oxidação 0 e com um grande impedimento estérico pela presença de 4 PPh_3), o produto foi isolado no Schlenk de reação sob atmosfera inerte de nitrogênio e foi utilizado logo em seguida para a próxima etapa da reação.

Etapa 2: Uma solução contendo THF seco (20 mL) e o NBE-Aril-Br (17,58 mmol) foi adicionado no Schlenk da reação anterior (Etapa 1) contendo o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$. O sistema permaneceu sob agitação por mais 4 horas. A solução foi mantida sob resfriamento por 12 h; em seguida, 30 mL de pentano desaerado foram adicionados para forçar a precipitação. O precipitado foi filtrado via cânula e lavado com pequenas porções de THF (4×5 mL) (**Figura 11**). O rendimento obtido foi de 30% considerando a etapa anterior.

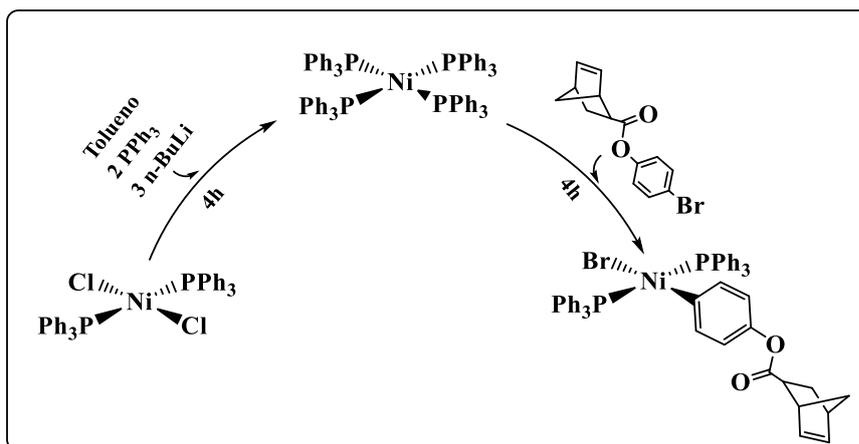


Figura 11: Reação de formação do complexo 1.

Fonte: Autoria própria.

3.3.4 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cimeno})]_2$

A um balão de duas bocas de 150 mL foram realizados três ciclos de vácuo/gás e adicionados 25 mL de etanol previamente desairado, seguido da adição de 1,0 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3,82 mmol). Após a solubilização do sólido, 1,36 mL de α -terpineno (8,41 mmol) foram adicionados. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo por 4 h. Deixou-se o sistema resfriar à temperatura ambiente, em seguida o volume foi reduzido pela metade sob vácuo. O balão reacional foi deixado sob refrigeração por 12 h. Os cristais marrom-avermelhado obtidos foram filtrados via cânula e lavados com éter etílico previamente desairado (3×10 mL). O produto foi seco sob vácuo por 2 h, apresentado um rendimento de 82% (**Figura 12**) [50].

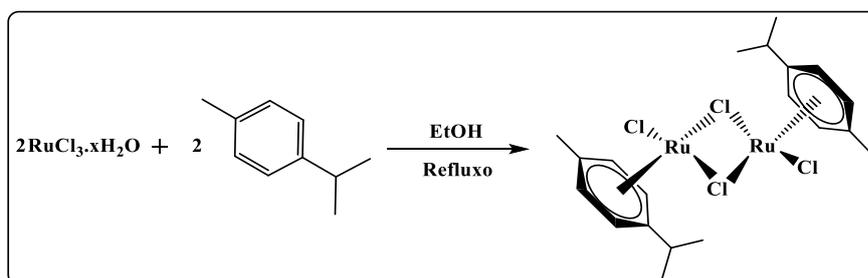


Figura 12: Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.

Fonte: Autoria própria.

3.3.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (Complexo 2)

A um Schlenck de 100 mL foram adicionados 25 mL de diclorometano seco e previamente desairado mantido sob atmosfera inerte, seguida da adição de 200 mg (0,33 mmol) do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$. Após a solubilização do composto, 74 μL (0,80 mmol) da amina 4-aminometil(piperidina) foram adicionados ao sistema. A reação ocorreu sob agitação magnética por 4 h. A solução laranja-avermelhada formada foi totalmente seca borbulhando $\text{N}_{2(g)}$ para obtenção do produto final, um sólido laranja. O produto obtido foi lavado via cânula com éter gelado e previamente desairado. O produto foi seco sob vácuo, obtendo um rendimento de 77% (**Figura 13**) [41].

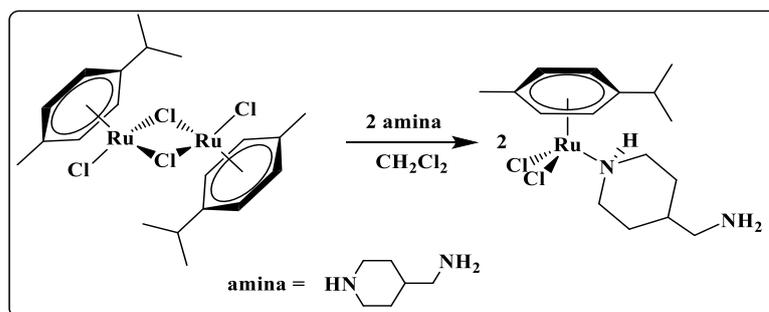


Figura 13: Reação de formação do complexo 2.

Fonte: Autoria própria.

3.3.6 Síntese do complexo bimetálico Ni(II)-Ru(II) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})][(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aril-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complexo 3)

O complexo bimetálico de rutênio(II) e níquel(II) foi obtido a partir da reação entre o complexo 1 e o complexo 2 com uma quantidade estequiométrica de salicilaldeído (**Figura 14**).

Para reação de obtenção do bimetálico, todos os reagentes foram utilizados na proporção 1:1:1 eqv. Assim, 15 mL de DCM previamente secos e desairados foram adicionados a um Schlenk de 100 mL contendo 200 mg (0,228 mmol) do complexo 1 e 96 mg (0,228 mmol) do complexo 2, seguido da adição de 25,7 μL de salicilaldeído (0,23 mmol). O sistema foi mantido sob agitação magnética por 12h. O volume reacional foi reduzido para aproximadamente 5 mL através de um fluxo positivo de $\text{N}_{2(g)}$. Após a reação, 20 mL de pentano desairado foram adicionados à mistura. A água-mãe foi removida por filtração via cânula em atmosfera inerte, em seguida o complexo foi lavado com éter etílico (3×5 mL) e seco a vácuo e isolado.

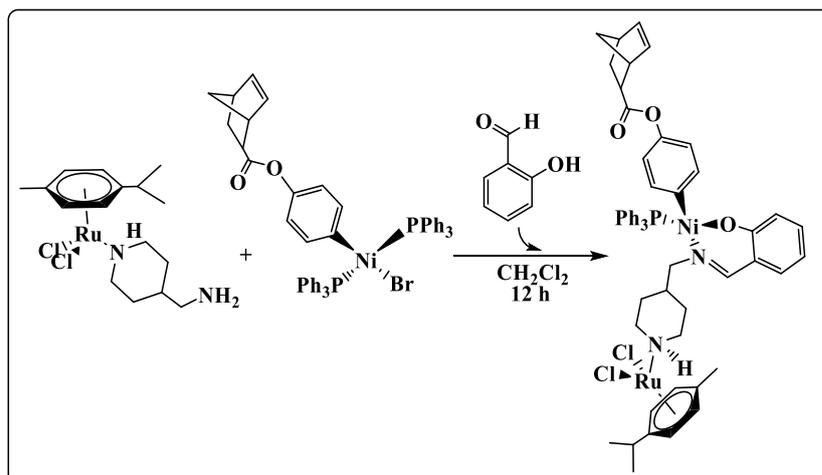


Figura 14: Ilustração esquemática da reação de desenvolvimento do complexo bimetalico de rutênio/níquel como catalisador multifuncional.

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização do NBE-Aril-Br

A síntese da molécula inédita (NBE-Aril-Br) foi realizada com base na esterificação de *Steglich* [26,25], porém, embora já utilizada para obtenção de diversos ésteres, para o composto proposto é desconhecida. O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica e, em sequência, caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C).

A síntese do NBE-Aril-Br envolve diversos reagentes de partida, além disso, há a formação da dicitclohexilureia e DCU, como subproduto da reação [47]. Nesse sentido, embora a prática de lavagem por extração com diversos solventes seja necessária, não foi suficiente para obtenção de um composto puro. Mesmo com as inúmeras lavagens, estiramentos característicos de reagentes como 4-bromofenol e *N,N'*-dicitclohexilcarbodiimida (DCC) podem ser observados no espectro do NBE-Aril-Br conforme a **Figura 15**.

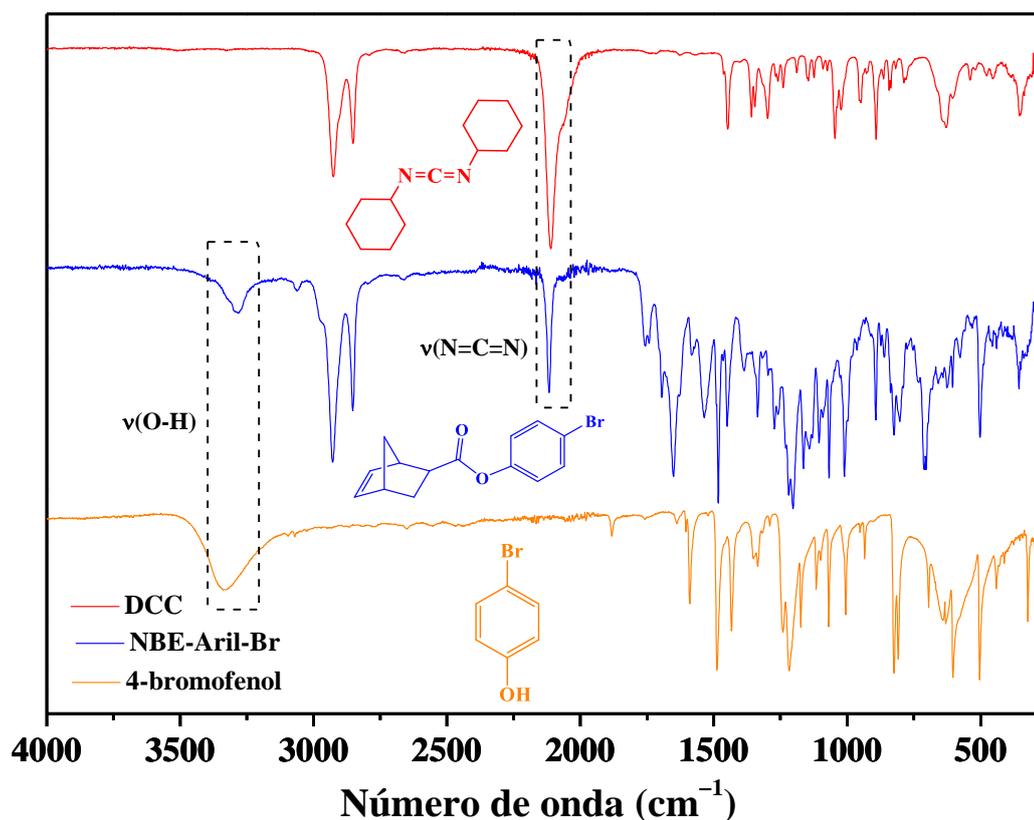


Figura 15: Espectro de FTIR do NBE-Aril-Br anterior a coluna cromatográfica.

Fonte: Autoria própria.

Uma banda em 3144-3451 cm^{-1} no espectro do NBE-Aril-Br foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ proveniente do 4-bromofenol, indicando a presença do mesmo no produto final. Além disso, um estiramento em 2112 cm^{-1} referente à ligação $\nu(\text{N=C=N})$ da *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, também pôde ser observado no espectro do produto de interesse, dando indícios da obtenção de um produto impuro. Logo, uma técnica mais apropriada, como a cromatografia em coluna, foi evidentemente necessária para a purificação do NBE-Aril-Br. Dessa forma, uma mistura de hexano e clorofórmio (4:1) foi utilizada como fase móvel para a realização da técnica, como consequência notou-se uma considerável mudança nas características visuais do produto após a realização do procedimento, conforme a **Figura 16**.

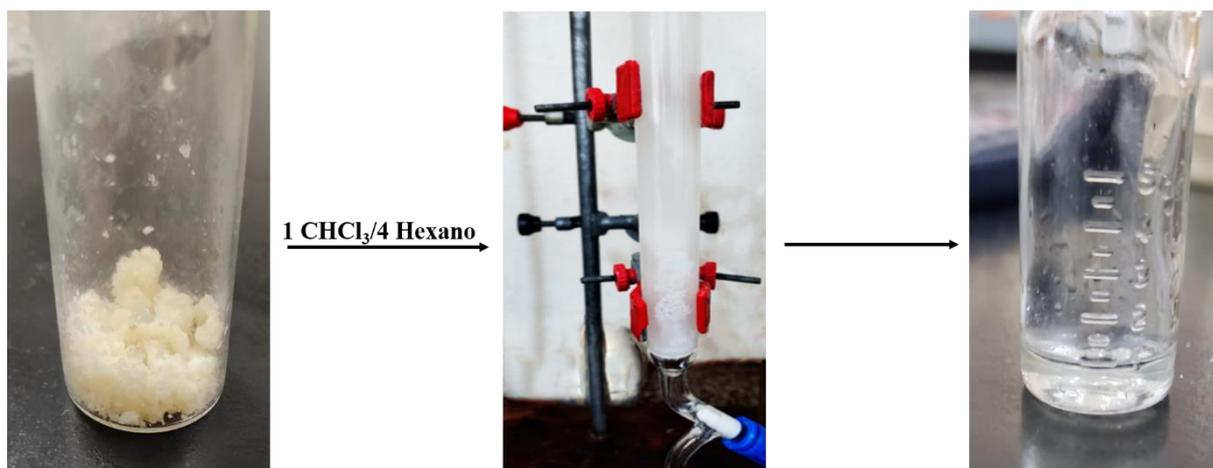


Figura 16: Ilustração do produto antes e após a coluna cromatográfica usando mistura de clorofórmio e hexano (4:1) como fase móvel e sílica em gel como fase estacionária.

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser notado pela **Figura 16**, após a realização da técnica de cromatografia em coluna foi obtido um óleo como produto final. A importância da técnica é ainda mais evidente quando observado o espectro da **Figura 17**, os estiramentos $\nu(\text{O-H})$ do 4-bromofenol e $\nu(\text{N=C=N})$ da *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida foram ausentes no espectro do NBE-Aril-Br, dando indícios de que o procedimento de purificação foi bem sucedido.

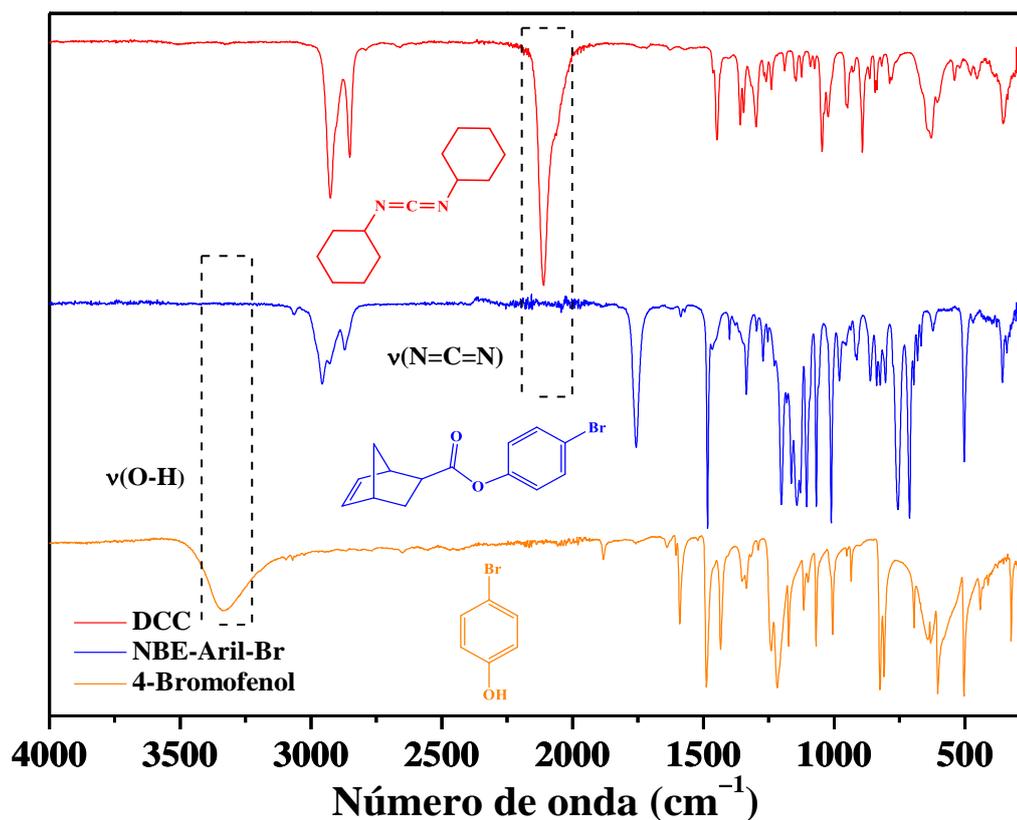


Figura 17: Espectro de FTIR do NBE-Aril-Br após a coluna cromatográfica.

Fonte: Autoria própria.

Os NBE-Aril-Br, juntamente com os reagentes 5-Norborneno-2-ácido carboxílico (NBE-COOH) e 4-Bromofenol, foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. Os principais estiramentos foram identificados (**Figura 18**), enquanto os valores de número de onda dos principais estiramentos estão sumarizados na **Tabela 2**.

A partir dos espectros vibracionais dos reagentes e do produto, foi possível observar a banda diagnóstica do estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ no espectro do NBE-Aril-Br e NBE-COOH, a qual sugere fortemente a formação do produto. Observa-se que houve um deslocamento no estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do NBE-COOH (1697 cm^{-1}) em relação ao produto final (1759 cm^{-1}). Além disso, o estiramento $\nu(\text{C}-\text{Br})$ (1064 cm^{-1}) é evidenciado no produto e no 4-Bromofenol, dando indícios de que a síntese de esterificação prosseguiu corretamente. Outro sinal importante a ser destacado é o estiramento da banda $\nu(\text{C}-\text{O})$, o qual sofreu um deslocamento do NBE-COOH (1218 cm^{-1}) para um menor número de onda no produto final (1199 cm^{-1}). Por fim, outra banda diagnóstica analisada foi a ausência do estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ no produto final ($2925-$

3572 cm^{-1}), antes presente no 4-Bromofenol, sugerindo fortemente que a esterificação ocorreu com sucesso.

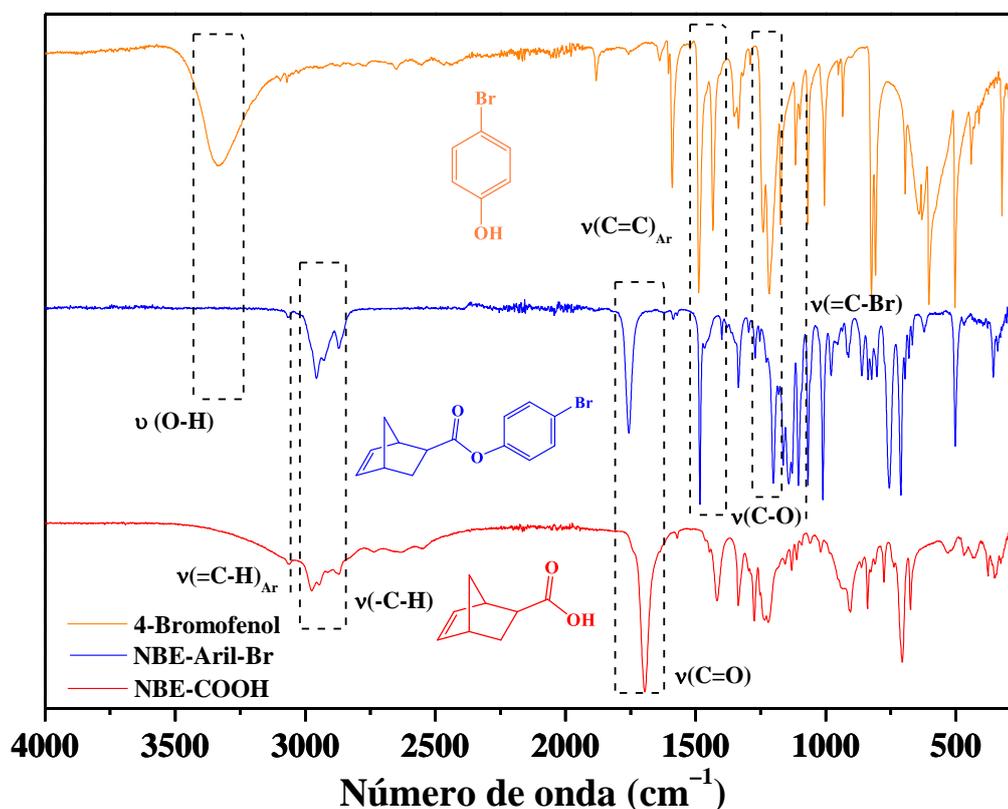


Figura 18: Espectroscopia na região do infravermelho do 4-Bromofenol (laranja), NBE-Aril-Br (azul) e NBE-COOH (vermelho).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-Bromofenol (laranja), NBE-Aril-Br (azul) e NBE-COOH (vermelho).

Atribuições	4-Bromofenol	NBE-Aril-Br	NBE-COOH
$\nu(\text{O-H})$	$2925\text{-}3572\text{ cm}^{-1}$		
$\nu(\text{C-H})$		3071 cm^{-1}	3077 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})$	$1429\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$	$1398\text{-}1479\text{ cm}^{-1}$	
$\nu(\text{-C-H})$		$2866\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$	$2866\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$		1759 cm^{-1}	1697 cm^{-1}
$\nu(\text{C-O})$		1218 cm^{-1}	1199 cm^{-1}
$\nu(\text{C-Br})$	1064 cm^{-1}	1064 cm^{-1}	

Fonte: Autoria própria.

O NBE-Aril-Br foi caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 (**Figura 19**). Segundo a literatura, os sinais de hidrogênio de anel aromático (CH_{Ar}) aparecem na região de 6,50 e 8,00 ppm como um duplo dubleto [51]. Neste sentido, foi observado dois sinais (CH_{Ar}) nesta região entre 6,00 e 8,00 ppm, (4H, CH_{Ar}) atribuídos aos hidrogênios aromáticos. O sinal do solvente CDCl_3 aparece em 7,26 ppm como um simpleto [52]. Os hidrogênios $=\text{CH}$ do cicloalcano sofrem o efeito anisotrópico, logo aparecem entre 6,29 (1H, $=\text{CH}$, $J = 5,7$ Hz) e 6,00 ppm (1H, $=\text{CH}$, $J = 5,8$ Hz) como dois duplos dubletos. Os sinais dos hidrogênios dos metinos ligados diretamente aos carbonos alênicos do cicloalcano são adjacentes e aparecem em 3,41 ppm (1H, $-\text{CH}$) e 3,23 ppm (1H, $-\text{CH}$, $J = 9,3$ e $3,3$ Hz). Em seguida, é possível identificar o sinal do hidrogênio do metino (1H, $-\text{CH}$) ligado ao carbono adjacente à carbonila. Por fim, os hidrogênios metilênicos do cicloalcano aparecem como sinais sobrepostos dificultando a definição da multiplicidade entre 1,00 e 2,50 ppm.

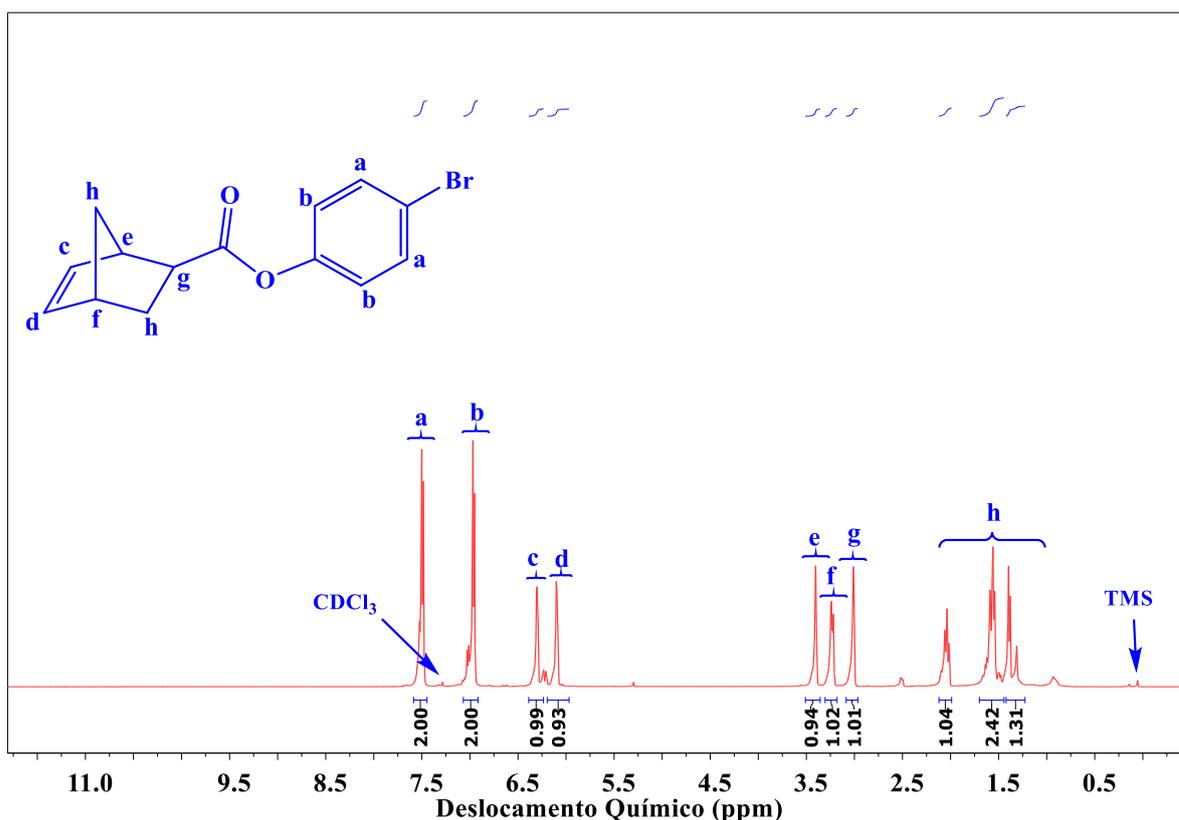


Figura 19: Espectro de RMN de ^1H do NBE-Aril-Br em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

O NBE-Aril-Br também foi caracterizado por RMN de ^{13}C (**Figura 20**). Para a análise foi empregado o método de DEPTq 135, o qual também identifica carbonos quaternários

juntamente com carbonos metilênicos na fase negativa do espectro. Os carbonos de metilas e metinos aparecem na fase positiva.

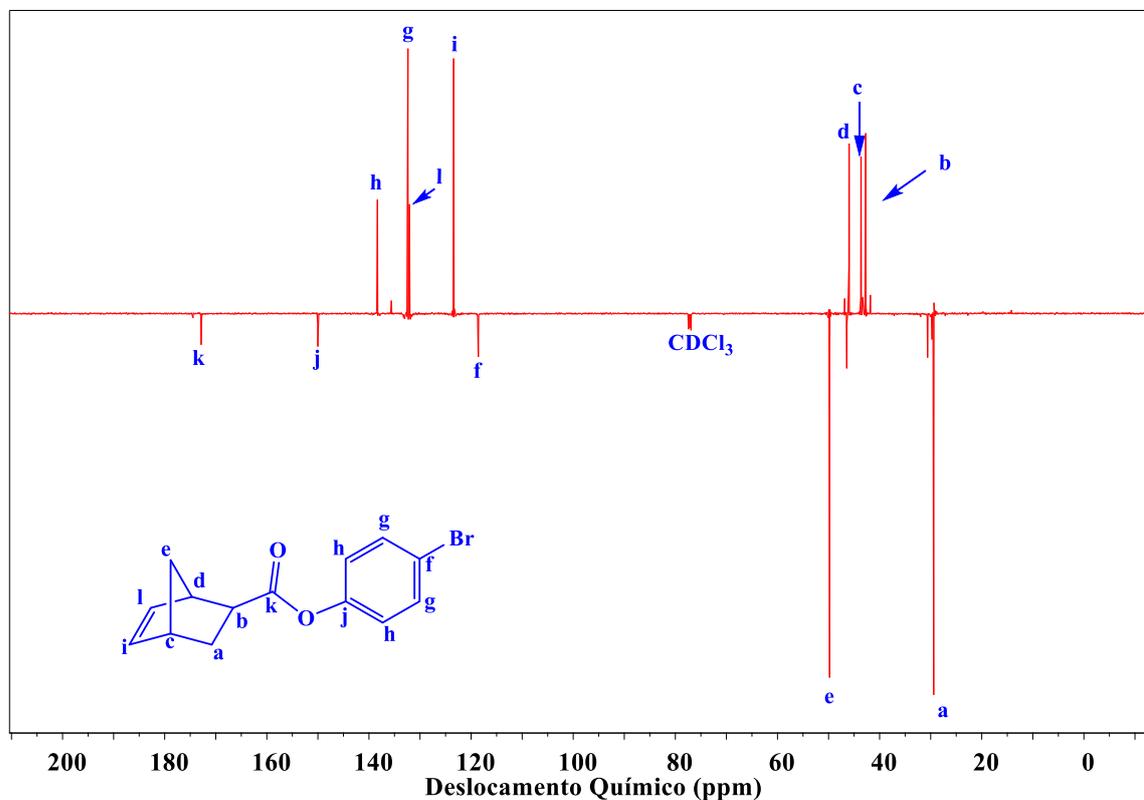


Figura 20: Espectro de RMN de ^{13}C do NBE-Arilyl-Br em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Com base na **Figura 20** todos os carbonos foram identificados, os deslocamentos químicos estão sumarizados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores dos deslocamentos químicos do RMN ^{13}C para o NBE-Arilyl-Br.

Carbono	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
a	29,36
b	42,62
c	43,44
d	45,85
e	49,66
f	118,44
g	132,60
h	138,29

i	123,76
j	150,13
k	172,90
l	131,93

Fonte: Autoria própria.

4.2 Síntese e caracterização para o complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

Os resultados das análises espectroscópica e eletroquímica obtidas para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ foram ao encontro dos resultados já reportados para esse precursor [11]. A **Tabela 4** apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C) e hidrogênio (H) para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ com fórmula molar $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$. Os valores experimentais aproximaram-se dos teóricos para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, em relação aos teores de C e H, o que nos dá indícios da formação da espécie desejada.

Tabela 4. Valores teóricos e experimentais da Análise Elemental de C e H para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Complexo	Teor (%)	Teórico (%)	Experimental (%)
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	C	66,10	66,62
	H	4,62	4,56

Fonte: Autoria própria.

O complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, juntamente com o precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do ligante livre PPh_3 , foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. Os principais estiramentos foram identificados na **Figura 21**, os valores de número de onda estão reportados na **Tabela 5**.

A partir dos espectros de infravermelho dos precursores e do produto de interesse, é possível notar evidências que sugere a formação do produto através de estiramentos diagnósticos para identificação do mesmo. Observou-se que a banda alargada do estiramento $\nu(\text{O-H})$, das moléculas de água adsorvidas no retículo cristalino do sal de níquel, é ausente no espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$. Além disso, nota-se que o estiramento $\nu(\text{P-C})$ (1089 cm^{-1}), referente à trifenilfosfina livre, também foi observado, com maior energia (1095 cm^{-1}) no espectro do produto final. Por fim, a presença do estiramento $\nu(\text{Ni-Cl})$ em 346 e 338 cm^{-1} foi atribuída no espectro do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, respectivamente.

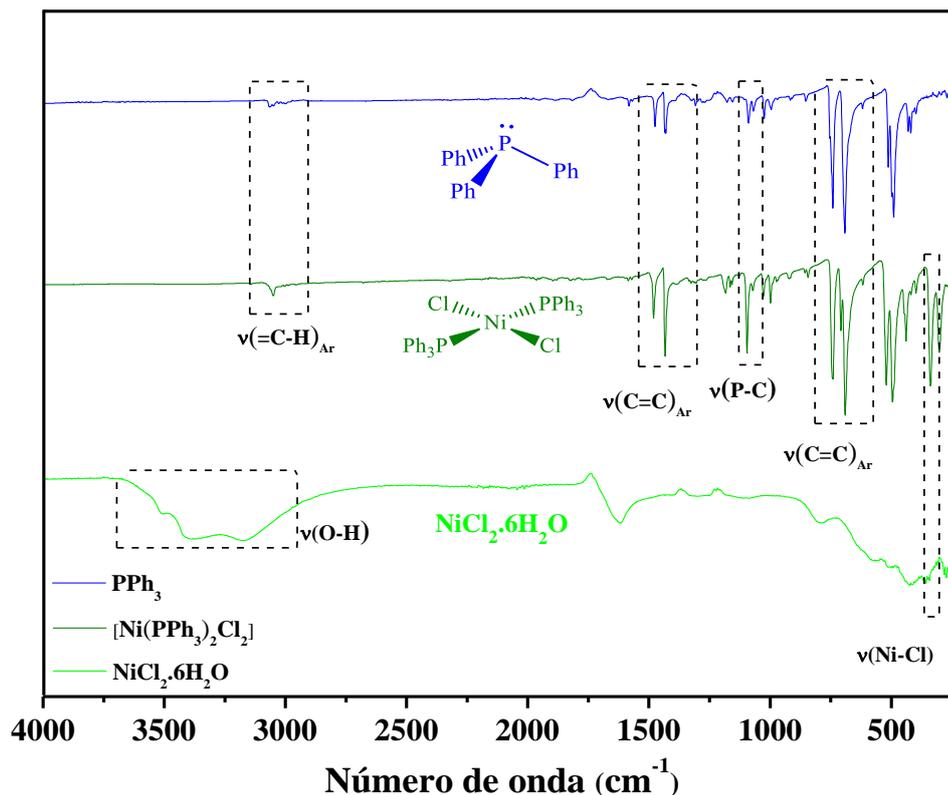


Figura 21: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde claro) e PPh_3 (azul).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5. Principais bandas para formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

Atribuições	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	PPh_3
$\nu(\text{O-H})$	2925-3572 cm^{-1}		
$\nu(\text{C-H})$		3038-3098 cm^{-1}	2973-3080 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$	1500-1400 cm^{-1}	1500-1400 cm^{-1}	
$\nu(\text{P-C})$		1095 cm^{-1}	1089 cm^{-1}
$\nu(\text{Ni-Cl})$	346 cm^{-1}	338 cm^{-1}	

Fonte: Autoria própria.

A voltametria cíclica é de suma importância na caracterização de complexos, pois permite verificar a influência no potencial redox causado pela modificação de ligantes na esfera de coordenação do centro metálico. Portanto, o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ foi analisado por voltametria cíclica e o seu comportamento eletroquímico é mostrado na **Figura 22**. A partir da varredura anódica do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, é possível observar um processo de oxidação em 1,48 V associado ao par redox $\text{Ni}^{\text{II/III}}$. Como um processo de redução de mesma intensidade

não foi observado no sentido catódico, o complexo apresenta um comportamento eletroquímico irreversível.

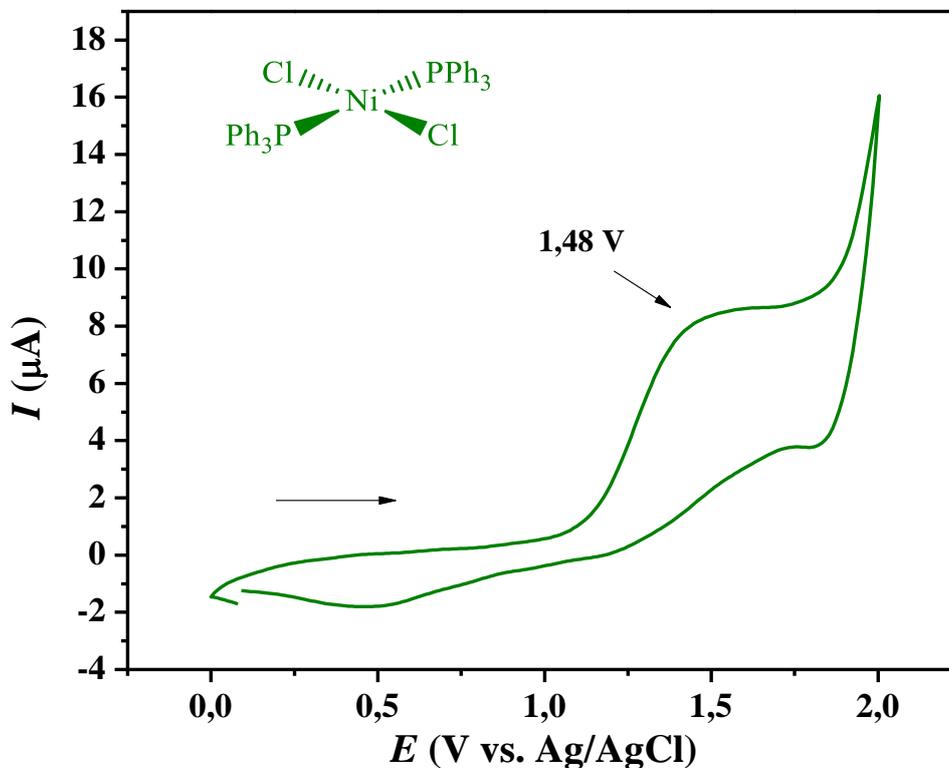


Figura 22: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; $[\text{Ni}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Síntese e caracterização do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Aril-NBE})\text{Br}]$ (Complexo 1)

A síntese do complexo **1** foi realizada em duas etapas: Inicialmente, o complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ foi reduzido para formação do *tetrakis*- $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ na presença de PPh_3 e, em seguida, foi reagido com NBE-Aril-Br para se obter o complexo planejado a partir do mecanismo de adição oxidativa. A adição oxidativa ocorre com a remoção formal de dois elétrons do centro metálico a partir de sua inserção em ligações do tipo H-H, O-O, C-X, etc. Dessa forma, a quebra de uma ligação H-H, por exemplo, é acompanhada da formação de duas ligações M-H e oxidação simultânea do centro metálico. A adição de moléculas apolares forma preferencialmente produtos *cis*, no entanto, as condições reacionais, bem como o impedimento estérico dos ligantes, podem levar à isomerização e formação de produtos *trans*, como por exemplo, complexos com ligantes fosfínicos volumosos [53]. Por fim, é importante destacar

que esse mecanismo prossegue com o aumento do número de coordenação do centro metálico, logo complexos saturados com 18 elétrons devem gerar sítios ativos para sofrerem essas reações [53].

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) e voltametria cíclica.

A formação do complexo **1** foi analisada inicialmente por espectroscopia na região do infravermelho. No espectro da **Figura 23**, os principais estiramentos do produto obtido foram identificados, juntamente com o complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e do NBE-Aril-Br. O espectro na região do infravermelho do ligante apresenta uma banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1759 cm^{-1}), a qual também foi deslocada e com menor intensidade no complexo **1** em 1734 cm^{-1} . Estiramentos referente às ligações $\nu(\text{C}-\text{H sp}^3)$ ($2800\text{-}3021\text{ cm}^{-1}$) foram observadas nos espectros do NBE-Aril-Br e complexo **1**, bandas atribuídas a estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ (3074 cm^{-1}) dos anéis aromáticos também foram observadas nos três espectros. Além disso, foi notado bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ do alceno cíclico na região de $899\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ no ligante e complexo **1**, sugerindo fortemente a coordenação do NBE-Aril-Br. O espectro do ligante mostra uma banda em 1070 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{Br})$, a qual não foi observada no complexo **1** dando indícios da coordenação do NBE-Aril-Br no centro níquel, que ocorreu pelo mecanismo de adição oxidativa, com a clivagem da ligação C-Br. Os estiramentos $\nu(\text{C}-\text{P})$ ($1090\text{-}1097\text{ cm}^{-1}$) também foram observados nos espectros do precursor e complexo **1**, comparados na **Figura 23**. Por fim, uma deformação angular simétrica (cis) referente à ligação $\nu(\text{HC}=\text{CH})_{\text{Cis}}$ característica do norborneno é observada em 915 cm^{-1} no espectro do NBE-Aril-Br e deslocada para uma menor energia (894 cm^{-1}) no espectro do complexo **1**. As energias dos modos vibracionais estão sumarizadas na **Tabela 6**.

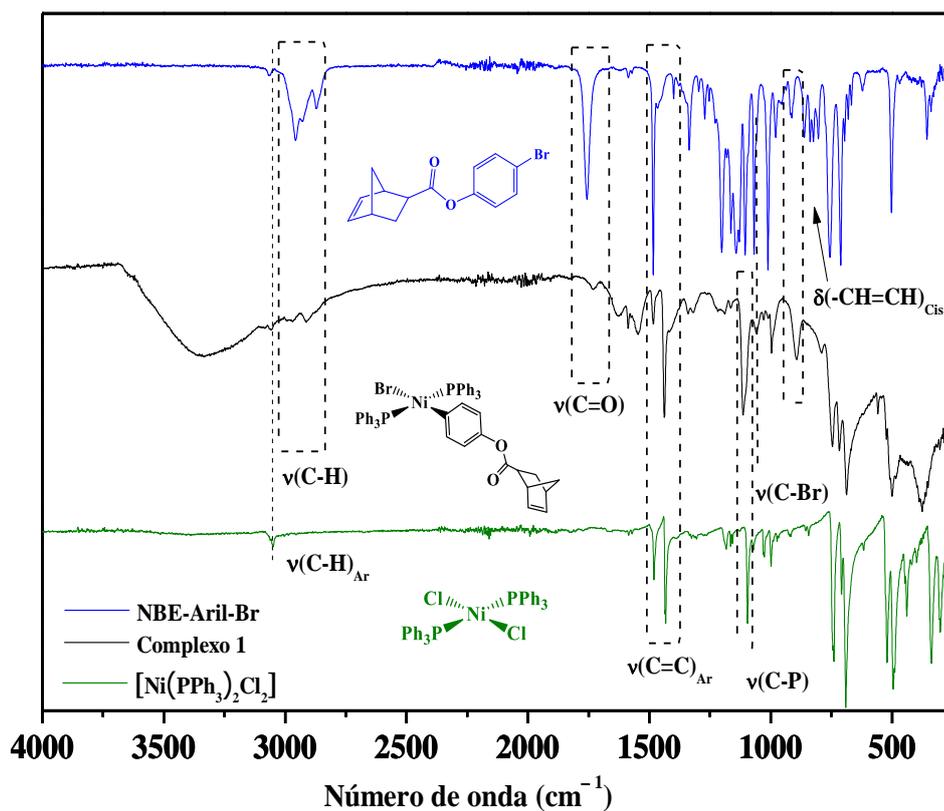


Figura 23: Espectroscopia na região do infravermelho do NBE-Aril-Br (laranja), complexo **1** (azul) e $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (vermelho).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos NBE-Aril-Br, complexo **1** e $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Atribuições	NBE-Aril-Br	Complexo 1	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\nu(\text{C=C})$	1433-1478 cm^{-1}	1433-1478 cm^{-1}	1433-1478 cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3048 cm^{-1}	3048 cm^{-1}	3048 cm^{-1}
$\nu(\text{C-Br})$	1070 cm^{-1}		
$\delta(\text{C=C})_{\text{Cis}}$	915 cm^{-1}	894 cm^{-1}	
$\nu(\text{C-P})$		1097 cm^{-1}	1090 cm^{-1}
$\nu(\text{C=O})$	1759 cm^{-1}	1734 cm^{-1}	

Fonte: Autoria própria.

O complexo **1** foi analisado por espectroscopia na região do UV-Vis e todos os espectros eletrônicos foram obtidos em um intervalo de 200-800 nm usando CH_2Cl_2 como solvente. Os espectros de absorção para o complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e complexo **1** foram plotados

em um único gráfico (**Figura 24**) para uma análise comparativa. Os espectros dos complexos mostraram uma banda absorção intensa em 232 nm, correspondentes às transferências de cargas intraligante relacionadas ao NBE-Aril-Br e/ou trifenilfosfina. Um ombro de menor energia (318 nm) do complexo precursor são típicas de transições LMCT para complexos do tipo P-Ni-X (X = Cl, Br ou I) [54]. Por fim, a presença de uma banda de absorção em 356 nm, antes ausente no complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, foi observada no produto. Segundo a busca realizada, complexos do tipo P-Ni-Br apresentam bandas de baixa intensidade características de transições d-d nessa região de 356 nm [54]. Além disso, essa mudança na esfera de coordenação é um indício que a reação a partir da espécie precursora originou um novo produto.

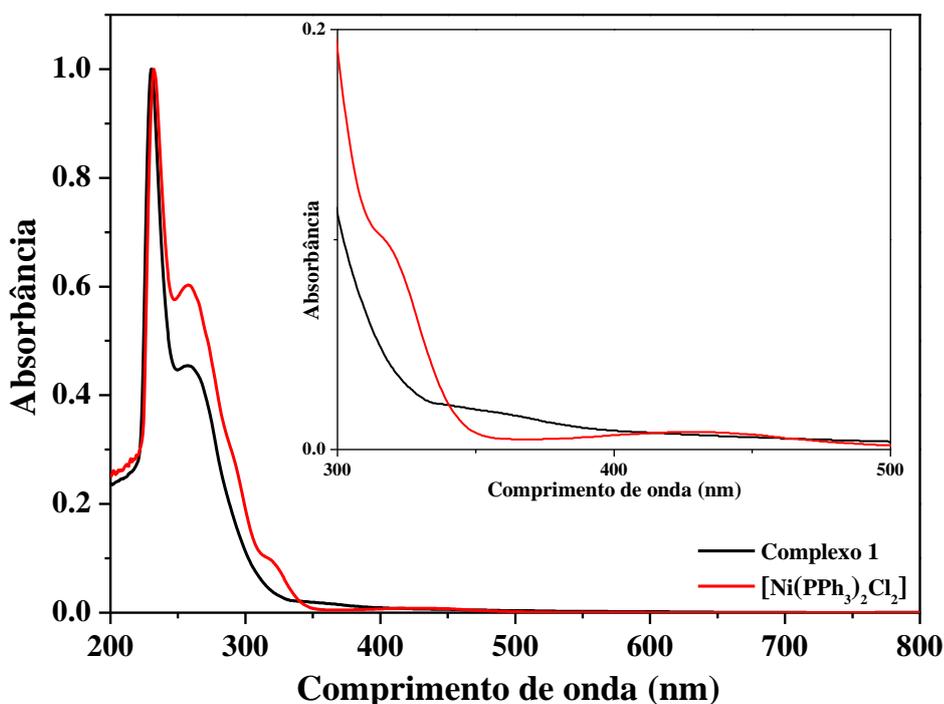


Figura 24: Comparação entre os espectros de absorção na região do UV-vis entre o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e o complexo **1** em CH_2Cl_2 a 25°C ; $[\text{Ni}] = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A presença de ligantes fosfínicos na esfera de coordenação do complexo **1** inicialmente planejado permitiu que a técnica de ressonância magnética nuclear para núcleos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ fosse aplicada, logo foi possível identificar a presença de trifenilfosfina no centro de níquel da espécie monometálica (**Figura 25**).

Conforme o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da amostra, um simpleto bem definido em 22,539 ppm pôde ser observado, confirmando a presença das trifenilfosfinas no centro metálico.

Além disso, a presença desse sinal para o complexo **1** também sugere que ambas as trifenilfosfina são equivalentes por compartilhar o mesmo ambiente químico atestando a configuração *trans*.

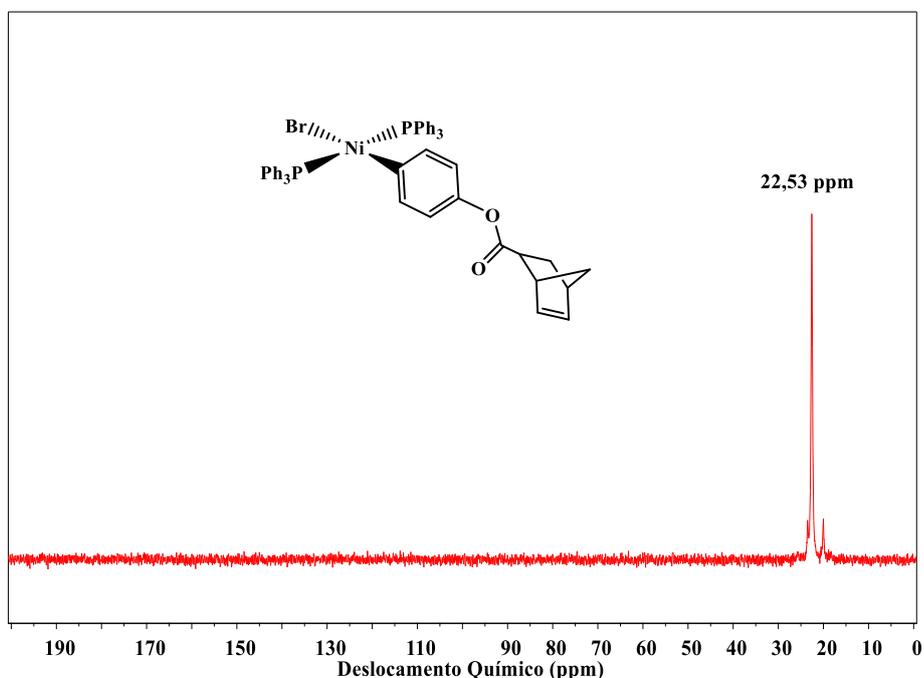


Figura 25: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em DMSO-D_6 .

Fonte: Autoria própria.

A geometria do complexo **1** foi otimizada usando DFT (*density functional theory*) e está representada na **Figura 26**. Os detalhes teóricos envolvendo distância e ângulos de ligações selecionados estão apresentados na Tabela 7. A estrutura molar do complexo **1** revelou uma geometria de quadrado planar com distorções quando comparada com uma geometria quadrado planar perfeita entorno do centro metálico. A distância entre o Ni^{II} e o anel aromático [1,9188 Å], Ni-P [2,2289(1) e 2,2529(2) Å], Ni-Br [2,3812 Å] e o ângulo Br-Ni-Ph [172,498°] são próximos do esperado para complexos tetracoordenados com configuração d^8 e de complexos similares portando grupos aromáticos e fosfínicos [46].

Tabela 7: Parâmetros geométricos para complexo **1** - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).

Parâmetros Geométricos	Ni
Ni-Ph	1.9188 Å
Ni-P	2.2289; 2.2529 Å
Ni-Br	2.3812 Å
Br-Ni-Ph	172.498°
P-Ni-Br	94.184; 92.128°
P-Ni-Ph	86.168; 87.117°

Fonte: Autoria própria.

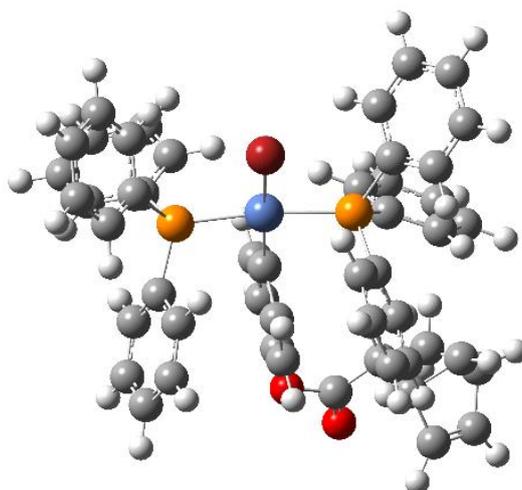


Figura 26: Otimização da estrutura do complexo **1**.

Fonte: Autoria própria.

A fim de verificar o grau de confiabilidade para a estrutura proposta, o espectro de absorção para o complexo **1** foi obtido por DFT (**Figura 27**) nos parâmetros experimentais (25 °C e em CH₂Cl₂). A proximidade entre os espectros teórico e experimental sugere confiabilidade na análise da estrutura do complexo monometálico de níquel.

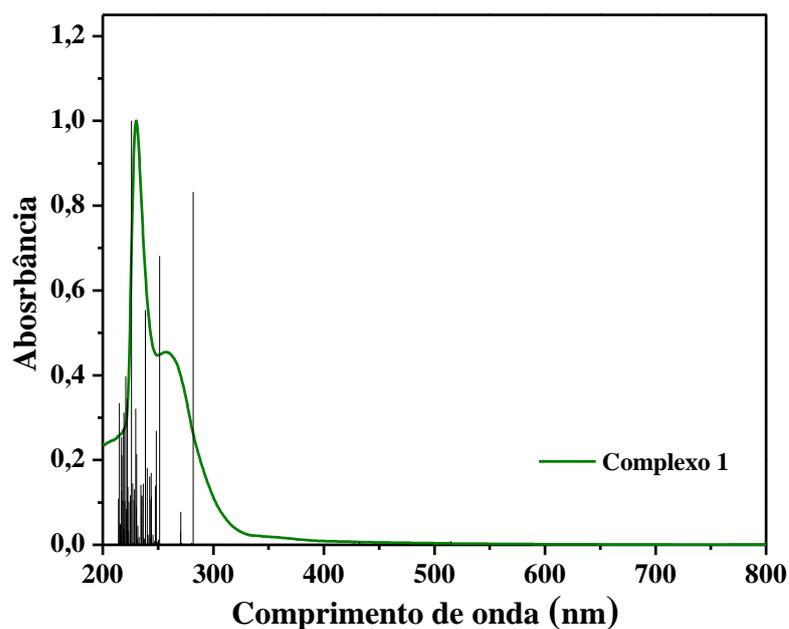


Figura 27: Comparação entre espectro teórico e experimental para **complexo 1**.

Fonte: Autoria própria.

O potencial redox de catalisadores é fundamental para a sua atividade catalítica em reações de polimerização de adição, pois o potencial de oxidação pode indicar a acessibilidade dos elétrons dos orbitais homo do centro metálico, importantes na etapa de ativação de olefinas. Um outro parâmetro interessante que pode ser verificado a partir do estudo eletroquímico é estabilidade do complexo, pois complexos com maior potencial redox são mais estáveis à sofrerem oxidação [55].

O complexo **1** teve seu comportamento eletroquímico avaliado por voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, janela de potencial variando de 0,9 a 2,0 V, $[\text{Ni}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e usando $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6]$ como eletrólito suporte. O voltamograma cíclico da **Figura 28** mostra um processo de oxidação em 1,55 V referente à interconversão $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, sendo este processo claramente irreversível, pois não há nenhum processo de redução correspondente no sentido catódico. O processo de oxidação em maiores potenciais do complexo **1**, quando comparado com a espécie precursora da **Figura 22**, sugere que houve mudança na esfera de coordenação do precursor e a formação de uma espécie mais estável frente à oxidação.

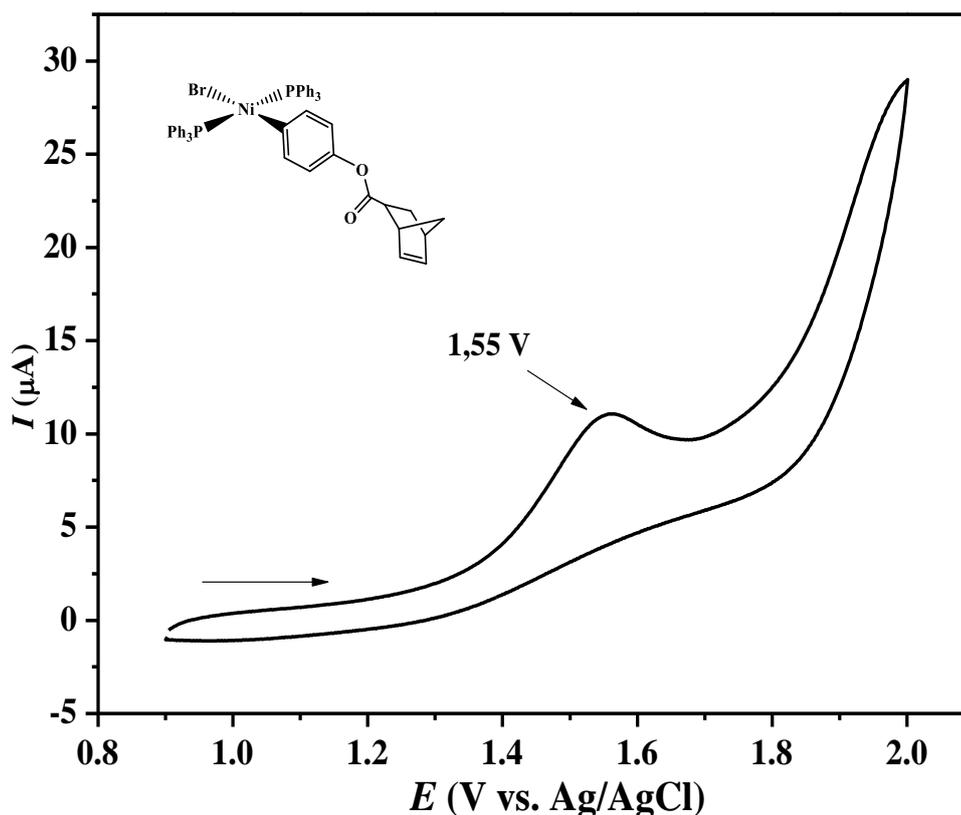


Figura 28: Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,9 a 2,0 V; $[\text{Ni}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

4.4 Síntese e caracterização do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

A síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ ocorreu a partir da reação entre $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ e α -terpineno, utilizando etanol como solvente durante 4 horas em temperatura de refluxo. O produto foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H) (**Figura 29**).

Os hidrogênios aromáticos (8H, CH_{Ar}) encontram-se no mesmo ambiente químico, logo é possível observar dois dubletos em 5,45 e 5,34 ppm com constantes de acoplamento iguais ($J = 6,00 \text{ Hz}$). Conforme a regra de separação spin-spin ($n+1$), os hidrogênios (1H, $-\text{CHCC}$, $J = 6,9 \text{ Hz}$) dos grupos isopropil aparecem em um único septeto em 2,90 ppm, pois são equivalentes. Os hidrogênios metílicos do anel do p -cimeno (6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$) não acoplam com outro hidrogênio e um único simpleto em 2,16 ppm pode ser observado no espectro de RMN. Por fim, os hidrogênios metílicos dos grupos isopropil (12H, 4 $\text{CH}_3(\text{CH})$, $J = 7,00 \text{ Hz}$) aparecem em 1,28 ppm como um dubleto e são os mais blindados, logo sentem menos o campo magnético.

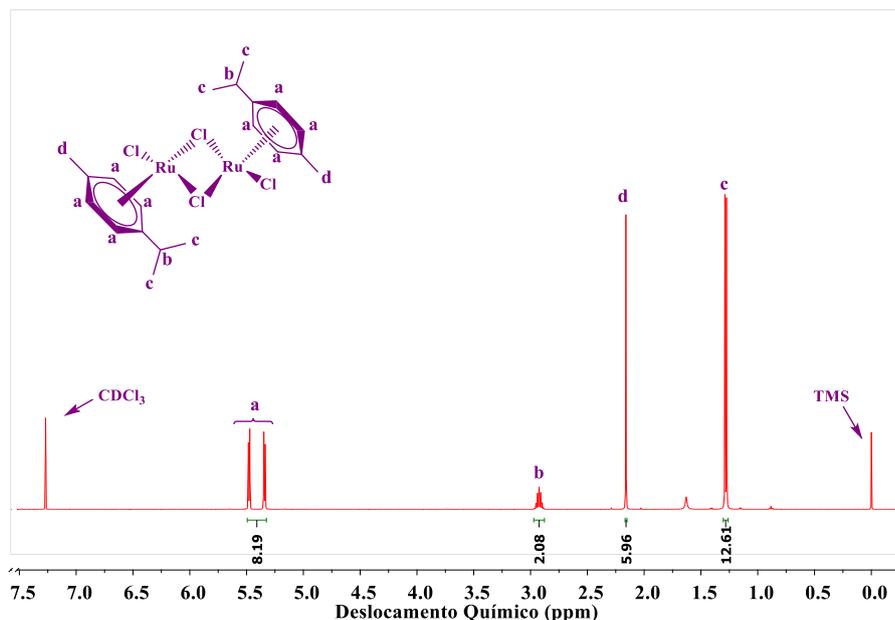


Figura 29: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

4.5 Síntese e caracterização do $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (Complexo 2)

O complexo **2** foi sintetizado a partir da reação do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ e 4-(aminometil)piperidina. A análise elementar do complexo **2** foi realizada e os resultados teóricos e experimentais foram aproximados. Além disso, as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel (UV-vis), ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H) e voltametria cíclica foram empregadas para a caracterização. O cálculo da absorvidade molar também foi realizado para o complexo **2** em diferentes concentrações utilizando o UV-vis.

Os valores referentes à porcentagem teórica e experimental do teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) no complexo **2** são apresentados na **Tabela 8**. A proximidade dos valores teóricos e experimentais mostram a concordância dos resultados, sugerindo a obtenção do complexo **2**, inicialmente planejado. Dessa forma, a coerência dos resultados em relação aos teores de C, H e N sugere que houve o rompimento da espécie dimérica $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ e coordenação da amina 4-aminometil(piperidina), para formação de espécies mononucleares de rutênio.

Tabela 8. Valor teórico e experimental da análise elemental de C, N e H para o complexo **2**.

Teor (%)	Teórico (%)	Experimental (%)
C	45,71	45,92
H	6,71	6,87
N	6,66	6,59

Fonte: Autoria própria.

No espectro na região do infravermelho da **Figura 30**, os principais estiramentos do complexo **2** foram identificados, juntamente com os modos vibracionais dos precursores empregados na síntese. As atribuições principais dos estiramentos da caracterização do complexo estão sumarizadas com suas respectivas energias vibracionais na **Tabela 9**.

O estiramento da ligação $\nu(\text{N-H})$ foi identificada em $3350\text{-}3176\text{ cm}^{-1}$ no espectro da amina livre e complexo **2**, sugerindo que houve a coordenação na amina no centro de rutênio. As bandas como referente aos estiramentos $\nu(\text{C-H sp}^2)$ ($3042\text{ a }3054\text{ cm}^{-1}$) e $\nu(\text{C=C})$ ($1506\text{-}1339\text{ cm}^{-1}$) dos grupos presentes no *p*-cimeno também foram observadas no complexo sintetizado.

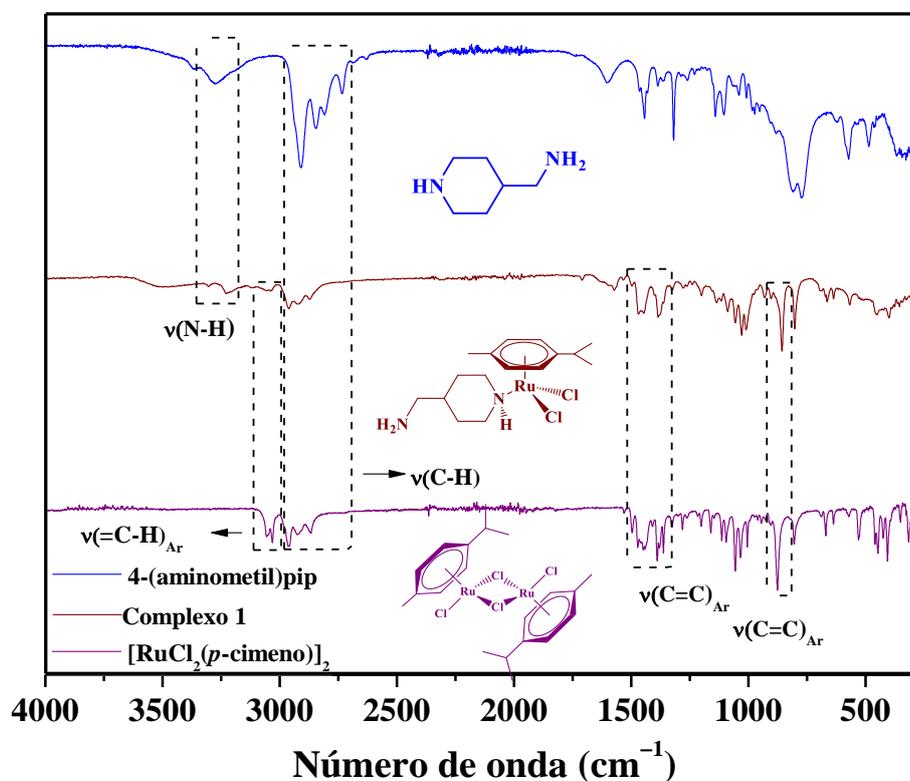


Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre 4-(aminometil)piperidina (azul), complexo **2** (vinho) e $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimeno})]_2$ (roxo).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$, complexo **2** e 4-(aminometil)pip.

Atribuições	4-(aminometil)piperidina	Complexo 2	$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$
$\nu(\text{N-H})$	3350-3176 cm^{-1}	3271-3176 cm^{-1}	
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$		3090-3020 cm^{-1}	3090-3020 cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})$	3002-2705 cm^{-1}	3002-2784 cm^{-1}	3002-2836 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$		1506-1339 cm^{-1}	1506-1339 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$		900-780 cm^{-1}	900-780 cm^{-1}

Fonte: Autoria própria.

A formação do complexo **2** foi analisada por espectroscopia na região do UV-Vis, juntamente com sua espécie precursora, no intervalo de 200 a 800 nm, utilizando CH_2Cl_2 como solvente (**Figura 31**). Nas condições analisadas, os espectros dos complexos apresentaram uma banda absorção intensa em 227 nm, seguida de uma banda menor 258 e 268 nm, respectivamente, correspondentes às transições de carga intraligante relacionadas à amina ou *p*-cimen. Outras duas bandas de menores energias em 322 e 400 nm para o complexo **2** e em 339 e 448 nm para complexo precursor podem ser atribuídas às transições permitidas de transferência de carga $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow p\pi^*(p\text{-cimen})$. Contudo, a mudança nos perfis espectrais indica uma mudança na esfera de coordenação do complexo precursor.

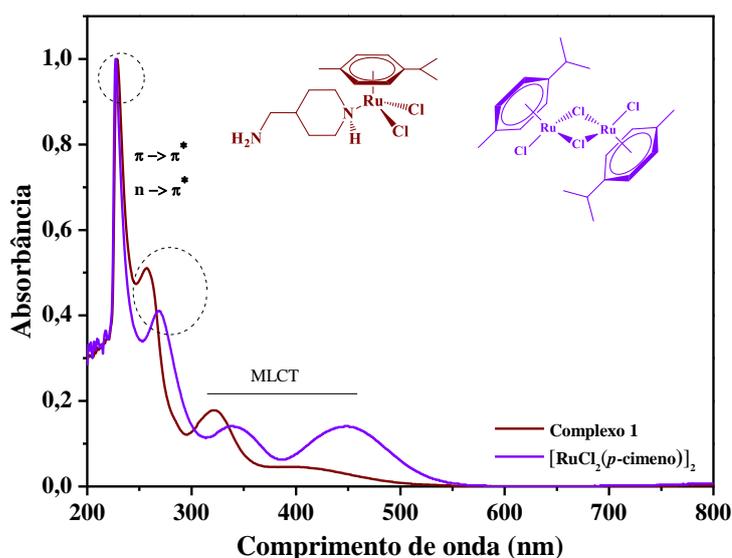


Figura 31: Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2** e o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ em CH_2Cl_2 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A absorptividade molar (ϵ) foi obtida a partir dos espectros de UV-vis de diferentes concentrações do complexo **2** conforme ilustrado na **Figura 32**. Os valores de absorptividade para as bandas de 329 e 400 nm foi de 915 e 610 $\text{L.Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Os valores obtidos são condizente a complexos similares reportados na literatura [40].

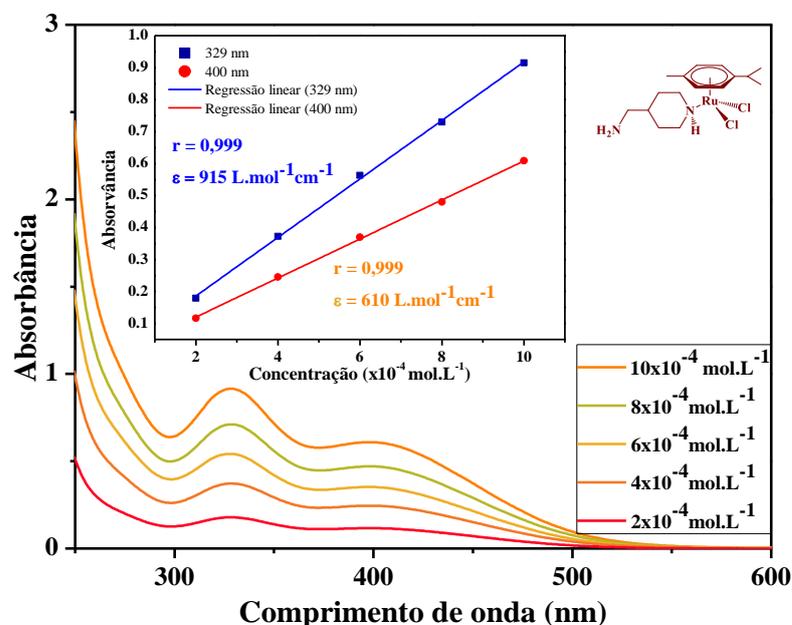


Figura 32: Cálculo experimental da absorptividade molar para o complexo **2**.

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que complexo precursor de rutênio não apresentou nenhum sinal no espectro de EPR, sua natureza diamagética foi confirmada sugerindo que o centro de rutênio apresenta configuração d^6 de spin baixo no estado de oxidação 2+. Dessa forma, foi possível caracterizar o complexo por RMN de ^1H em CDCl_3 (**Figura 33**), no qual está de acordo com a literatura [50].

Os hidrogênios do grupo amino (NH_2) apresentam um sinal na mesma região que os anéis aromáticos, logo foi observado um multipeto nesta região referente aos hidrogênios CH_{Ar} e da amina primária (6H, CH_{Ar} *p*-cim e NH_2). O hidrogênio CH do grupo isopropil aparece em 3,10 ppm (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cim). Observa-se sinais referentes ao CH_2 ligado ao anel alifático entre 3,00 e 3,10 ppm (2H, pip- CH_2), seguido do sinal relacionado aos hidrogênios CH_2 do anel alifático ligados diretamente ao NH coordenado entre 2,30 e 2,10 ppm (4H, CH_2 , pip). O sinal do hidrogênio ligado diretamente à amina secundária foi identificado em 2,00 ppm (1H, NH). Por fim, os sinais dos hidrogênios metilênicos do *p*-cimeno aparecem em 1,80 ppm como um singlete (3H, CH_3 , *p*-cim), acompanhado de um multipeto entre 1,40-1,20 ppm referentes aos

hidrogênios do grupo isopropil e CH₂ do anel alifático mais distantes da amina secundária (10 H, (CH₃)₂, CH₂).

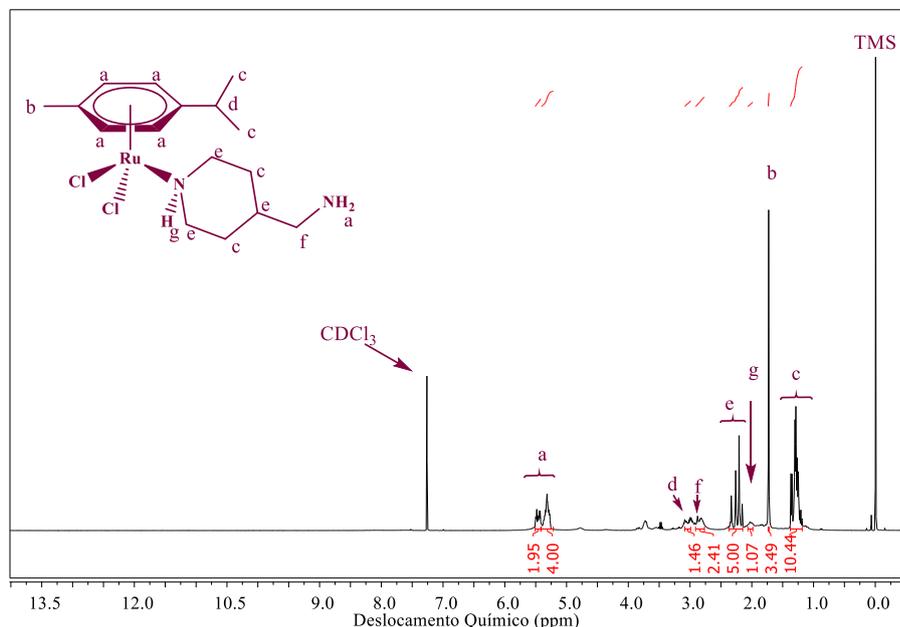


Figura 33: Espectro de RMN de ¹H do complexo **2** em CDCl₃.

Fonte: Autoria própria.

Para investigar as propriedades eletroquímicas do complexo **2** (**Figura 34**), a voltametria cíclica também foi empregada como método eletroanalítico, assim a observação dos processos anódicos e catódicos nos potenciais ajustados trazem informações sobre a densidade eletrônica no centro metálico. Dessa forma, o processo redox da interconversão Ru^{II/III} é indispensável, pois permite avaliar a estabilidade do complexo metálico, bem como auxiliar na análise de sua atividade catalítica frente a reações de ROMP, uma vez que a densidade eletrônica no centro metálico é importante na etapa de ativação da olefina. A análise foi realizada em CH₂Cl₂ e 25°C utilizando 0,1 mol.L⁻¹ de *n*-Bu₄NPF₆ como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,8 V, com uma velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹.

No voltamograma do complexo **2** é observado um processo anódico em 1,31 V e um processo catódico em 1,20 V, ambos relacionado à interconversão do par redox Ru^{II/III}. Os resultados concordam com complexos similares já reportados na literatura [22,23]. Um processo catódico bem definido é ausente no voltamograma, o que permite concluir uma condição de irreversibilidade, logo não possível calcular o E_{1/2} ou a razão I_{pa}/I_{pc} deste processo de interconversão.

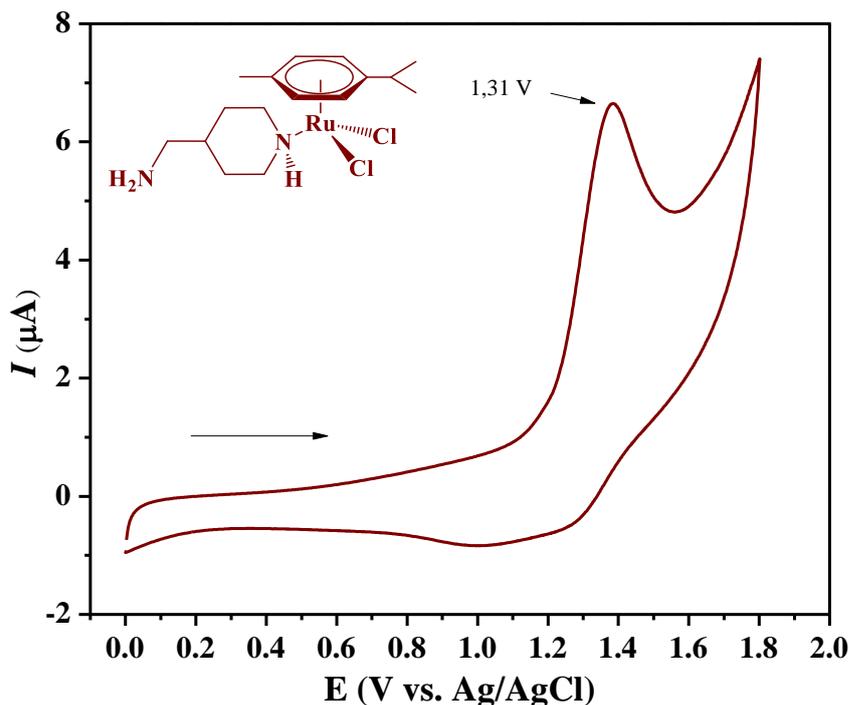


Figura 34: Voltamograma cíclico do complexo **2** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

4.6 Síntese e caracterização do complexo bimetálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})][(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Ni}(\text{Aril-NBE})(\text{PPh}_3)]$ (Complexo **3**)

Os complexos **1** e **2** e salicilaldeído foram utilizados como precursores para a síntese do complexo **3** a partir da formação da base de Schiff *in situ*. O complexo **3** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), ressonância magnética nuclear (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), voltametria cíclica, assim como o cálculo da absorvidade molar também foi realizado para o complexo **3** em diferentes concentrações utilizando o UV-vis.

A partir do espectro de FTIR do complexo **3**, juntamente as espécies precursoras e base Schiff (**Figura 35**) foi possível observar a presença dos estiramentos $\nu(\text{C-H}) (3054 \text{ cm}^{-1})_{\text{Ar}}$. O estiramento $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$ (1506 a 1339 cm^{-1}) também foi observado no espectro de FTIR do produto e precursores. Estes estiramentos podem estar relacionados ao *p*-cimeno, no caso do complexo **2**, e à PPh_3 , no complexo **1**. A vibração $\nu(\text{P-C}) (1115$ e $1109 \text{ cm}^{-1})$ presente tanto no complexo precursor de níquel, quanto no produto obtido dá indícios da permanência de pelo menos uma PPh_3 na esfera de coordenação do produto (complexo **3**). A banda referente à azometina $\nu(\text{C=N})$ pode ser observada entre 1657 e 1568 cm^{-1} no espectro vibracional do

produto e Schiff-pip, sugerindo que o complexo **2** reagiu com o salicilaldeído para a formação da azometina. Por fim, a deformação $\delta(-CH=CH-)_{Cis}$ em 980 e 902 cm^{-1} nos complexos **1** e **3**, respectivamente, também sugere que a reação ocorreu com sucesso. As energias dos demais modos vibracionais estão apresentados na **Tabela 10**.

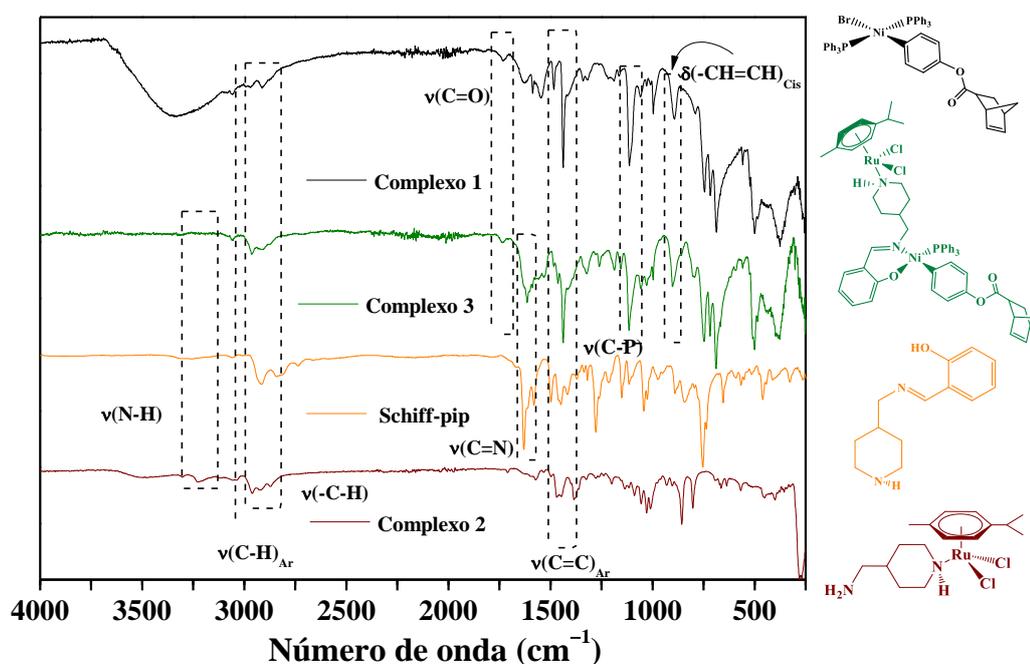


Figura 35: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo **1** (preto), complexo **3** (verde), Schiff-pip (laranja) e complexo **2** (vinho).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o Complexo **1**, Complexo **3**, Schiff-pip e Complexo **2**.

Atribuições	Complexo 1	Complexo 3	Schiff-pip	Complexo 2
$\nu(N-H)$		3216 cm^{-1}	3240 cm	3280-3144 cm
$\nu(C-H)_{Ar}$	3063 cm^{-1}	3038 cm^{-1}	3057 cm^{-1}	3047 cm
$\nu(C-H)$	3002-2705 cm^{-1}	2996-2910 cm^{-1}	3002-2836 cm^{-1}	3002-2784 cm^{-1}
$\nu(C=C)_{Ar}$		1472-1367 cm^{-1}	1479-1391 cm^{-1}	1506-1339 cm^{-1}
$\nu(C=N)$		1657-1568 cm^{-1}	1640-1584 cm^{-1}	
$\nu(C=O)$		1736 cm^{-1}	1729 cm^{-1}	
$\nu(C-P)$		1115 cm^{-1}	1109 cm^{-1}	
$\delta(CH=CH)_{Cis}$	890 cm^{-1}	902 cm^{-1}		

Fonte: Autoria própria.

A formação do complexo **3** foi analisada por espectroscopia na região do UV-Vis, juntamente com suas espécies precursoras, no intervalo de 200 a 800 nm, utilizando CH_2Cl_2 como solvente (**Figura 36**).

Os espectros dos complexos apresentaram uma banda absorção intensa na região de 228-230 nm atribuídas às transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da amina e/ou do *p*-cimeno nos compostos de rutênio, e ao ligante PPh_3 ou NBE-Aril-Br, no caso do complexo de níquel. Observa-se uma banda menor em 323 nm para os complexos **2** e **3** referentes às transições MLCT [56]. Uma banda MLCT em 409 nm presente no complexo **2** também é observada com um deslocamento hipsocrômico (390 nm) no espectro do complexo de interesse (**3**). Essas mudanças no perfil espectral quando comparada aos demais, sugere que houve a formação de uma nova espécie a partir da mudança da esfera de coordenação dos complexos precursores. Além disso, embora haja a mudança do perfil espectral por meio de deslocamentos, nota-se que todas as bandas de absorção dos precursores podem ser visualizadas no produto final.

A absorvidade molar (ϵ) foi obtida a partir dos espectros de UV-vis de diferentes concentrações do complexo **3** conforme ilustrado na **Figura 37**. Os valores de absorvidade para as bandas de 328 nm e 394 nm foi de $1,5 \times 10^3$ e $612 \text{ L.Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

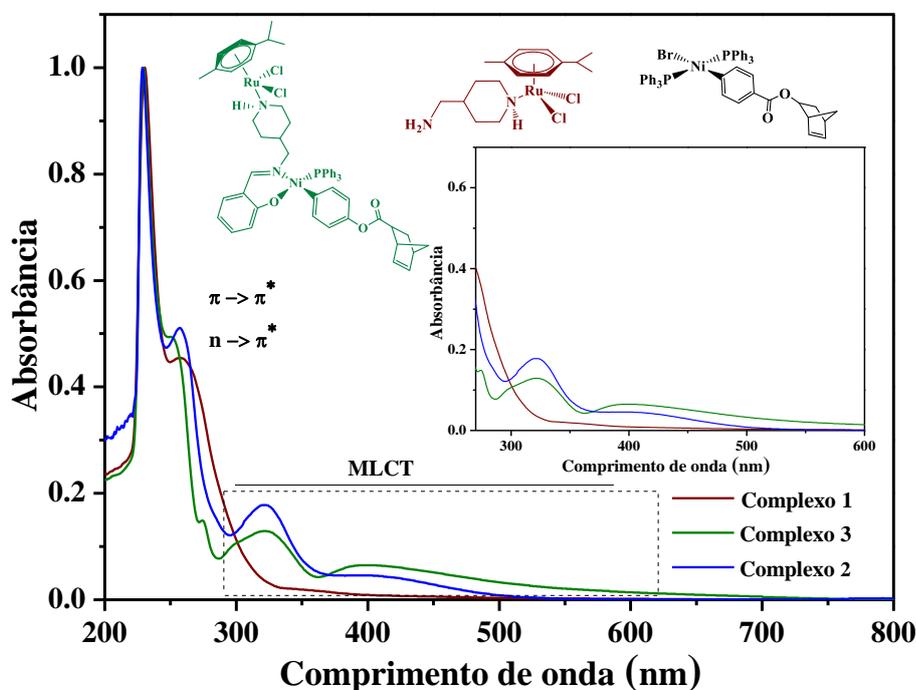


Figura 36: Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **1**, complexo **2** e complexo **3** em CH_2Cl_2 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

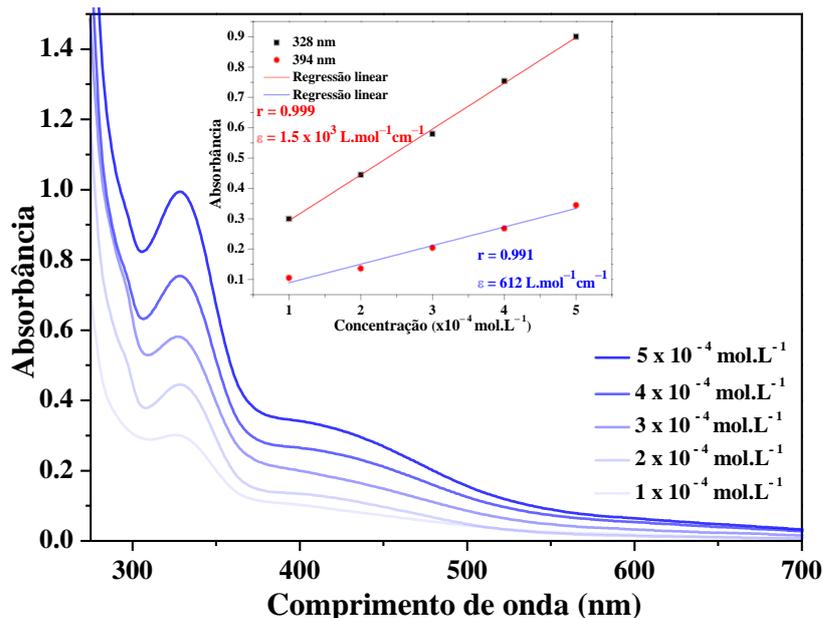


Figura 37: Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 3.

Fonte: Autoria própria.

O complexo 3 foi caracterizado por ressonância magnética nuclear para núcleos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, foi possível identificar a presença da trifetilfosfina no centro de níquel da espécie bimetalica (**Figura 38**).

Conforme o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da amostra, um singlete bem definido em 21,79 ppm pode ser observado, confirmando a presença do ligante fosfínico no centro metálico. Além disso, a presença de um único sinal, com um deslocamento químico menor em relação ao complexo 1 (**Figura 25**), sugere que houve mudança na esfera de coordenação do centro de níquel.

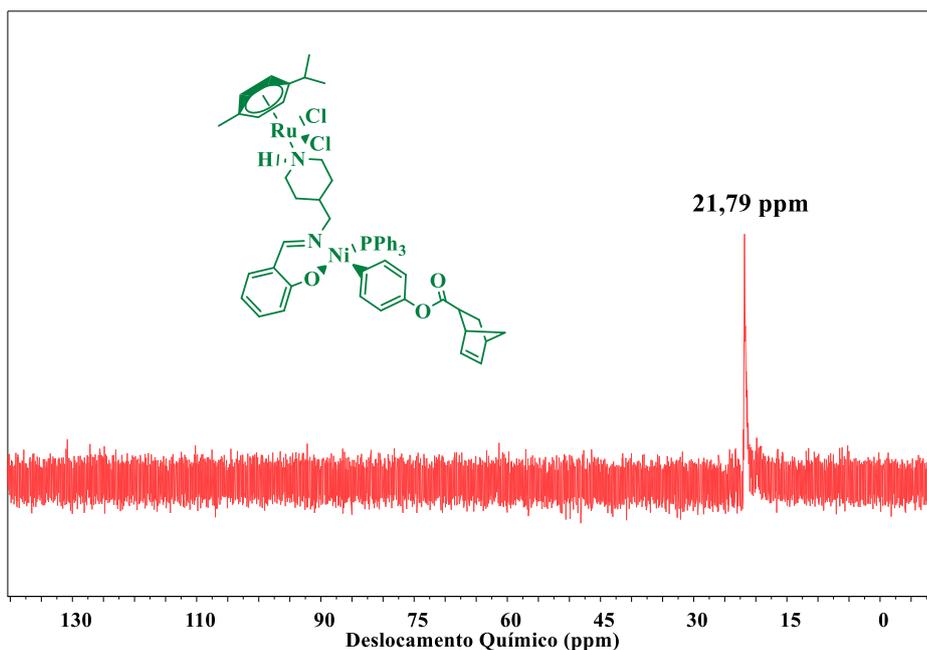


Figura 38: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **3** em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

Fonte: Autoria própria.

A geometria do complexo **3** foi otimizada usando DFT e está representada na **Figura 39**. As distâncias e ângulos de ligação obtidos na otimização estão sumarizados na **Tabela 11**. Pode ser observadas pequenas mudanças nas distâncias de ligações na formação do complexo **3** quando comparamos com os complexos monometálicos. No bimetalico, o fragmento de Ru^{II} exibe a mesma geometria predita para o complexo **2**. A maior alteração ocorre em torno do centro Ni^{II} devido à presença da base de Schiff que atua como um ligante bidentado através do N imínico e do O fenólico. Logo, como esperado para complexos tetracoordenados com configuração d^8 com ligantes volumosos na esfera de coordenação, a geometria do fragmento de Ni^{II} é de um tetraédrico distorcido, com ângulos em N–Ni–Ph e P–Ni–O de 135.749° e 117.747° , respectivamente [11,41].

Tabela 11. Parâmetros geométricos para complexo 2 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).

Parâmetros Geométricos	Ru-Ni
Ru(1)–Cnt ^a	1.7113 Å
Ru(1)–Cl(1)	2.4671 Å
Ru(1)–Cl(2)	2.4676 Å
Ru–N(1)	2.1876 Å
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	87.640°
Cl(1)–Ru(1)–N(1)	82.582°
Cl(2)–Ru(1)–N(1)	82.727°
Cnt–Ru(1)–Cl(1)	127.865°
Cnt–Ru(1)–Cl(2)	127.014°
Cnt–Ru(1)–N(1)	132.794°
Ni–Ph	1.953 Å
Ni–P	2.326 Å
Ni–N	2.232 Å
Ni–O	1.962 Å
N–Ni–O	93.705°
N–Ni–Ph	135.749°
P–Ni–O	117.747°
P–Ni–Ph	98.165°

Fonte: Autoria própria.

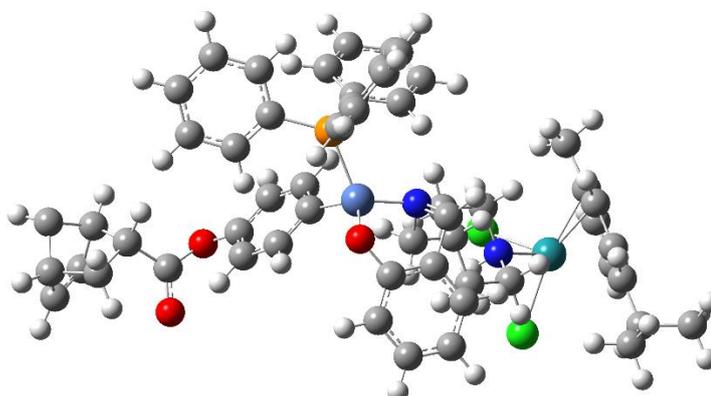


Figura 39: Otimização da estrutura do complexo 3.

Fonte: Autoria própria.

O espectro de absorção teórico obtido por DFT para o complexo **3** é representado na **Figura 40**, o qual se mostrou concordante com o espectro experimental em CH₂Cl₂. A similaridade entre os espectros indica que as análises para a estrutura do complexo bimetálico proposto possuem alta confiabilidade.

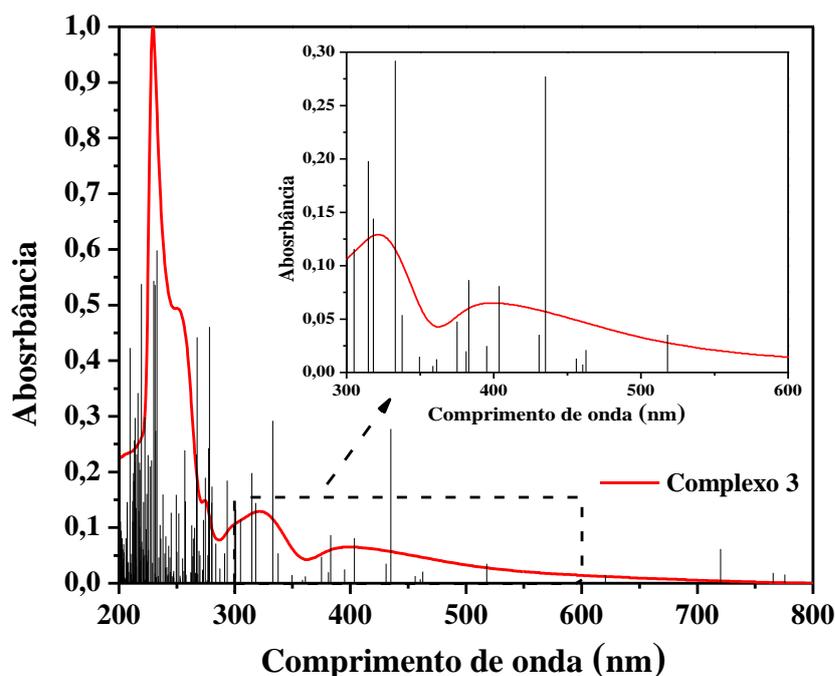


Figura 40: Comparação entre espectro teórico e experimental para complexo **3**.

Fonte: Autoria própria.

Para adquirir as informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, o complexo **3** foi analisado por voltametria cíclica em CH₂Cl₂ a 25°C, utilizando 0,1 mol.L⁻¹ de n-Bu₄NPF₆ como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 0,0 a 2,0 V e velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹ (**Figura 41**). A partir do voltamograma, é possível identificar dois processos de oxidação, um primeiro processo em 1,19 V pode ser observado e atribuído à interconversão do par redox Ru^{II/III} [11]. O deslocamento do potencial de oxidação da espécie bimetálica em relação ao par redox Ru^{II/III} do monometálico de rutênio (complexo **2**) descarta a possibilidade de haver somente uma mistura complexos **1** e **2**. Em seguida, outro processo em 1,37 V, atribuído ao par redox Ni^{II/III}, foi deslocado para um menor potencial quando comparado à espécie monometálica de níquel, sugerindo que os elétrons estejam mais acessíveis na espécie bimetálica.

Um dos critérios para que uma reação seja considerada reversível é que a razão do pico anódico e catódico seja igual a unidade e independente da velocidade de varredura, logo o

potencial do pico não deve variar com os ajustes da velocidade [57]. Com base no perfil do voltamograma da **Figura 41**, é possível dizer que se trata de processos irreversíveis, pois nenhum processo de redução bem definido foi observado [58], logo o valor de I_{pa}/I_{pc} não pode ser calculado.

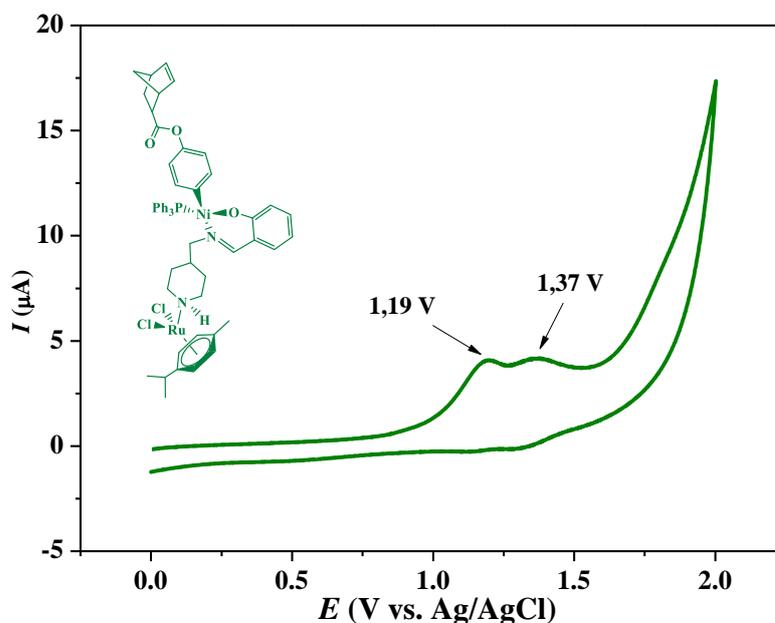


Figura 41: Voltamograma cíclico do complexo **3** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

4.7 ROMP de NBE

A polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) inicia a partir da formação da espécie metal-carbeno ($\text{Ru}=\text{C}$), dessa forma a coordenação do EDA no centro metálico do complexo mediador é fundamental para que a espécie ativa seja gerada *in-situ*. A coordenação do EDA pode ocorrer de duas formas: a associativa, onde a coordenação ocorre sem a labilização de um ligante presente no centro metálico, ou a partir de uma etapa dissociativa, em que necessariamente ocorre a labilização de alguns dos ligantes presentes. Os estudos catalíticos envolvendo pré-catalisadores similares em ROMP indicam que a formação da espécie ativa procede após a labilização completa do *p*-cimeno [27,41]. A ressonância magnética nuclear de ^1H sugeriu um mecanismo dissociativo para a coordenação do EDA no centro metálico do complexo **2**, pois foi observado sinais do *p*-cimeno livre no espectro de RMN, o que é bastante plausível para um metal saturado eletronicamente (18 elétrons).

Por fim, após a formação da espécie ativa espera-se que a olefina se coordena no sítio ativo do centro metálico e através da população de seus orbitais $p-\pi^*$ por retrodoação dos elétrons d do metal diminua a ordem de ligação da olefina havendo o rompimento (**Figura 42**).

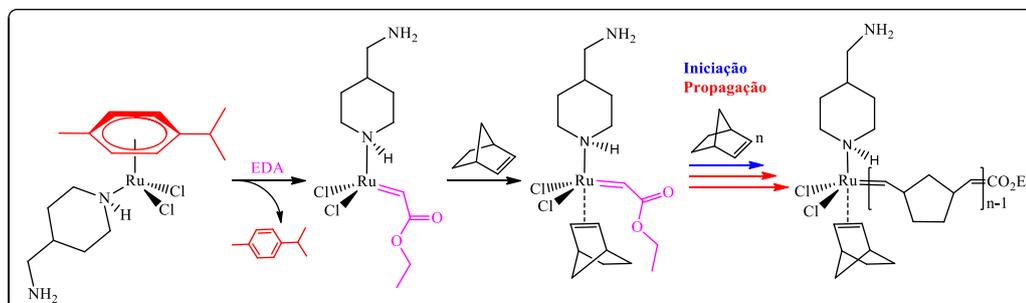


Figura 42: Mecanismo proposto para complexação do EDA ao complexo **2**, iniciação e propagação.

Fonte: Autoria própria.

Para concordar o mecanismo dissociativo proposto para a coordenação do EDA no centro de rutênio, a reação de ROMP foi realizada na presença do *p*-cimeno em excesso. A razão $[NBE]/[EDA]/[Ru]/[p\text{-cimeno}] = 5000/28/1/10$ sugeriu que a etapa dissociativa ocorra, pois não foi observado a formação de polímero. Dessa forma, o princípio de *Le Chatelier* foi respeitado e o equilíbrio foi deslocado, impedindo a formação espécie ativa e, conseqüentemente, admitindo a necessidade da labilização do *p*-cimeno para a coordenação do EDA. Assim, a cinética da coordenação do EDA ao centro metálico de rutênio foi monitorada por UV-Vis a 25 °C, como é mostrado na **Figura 43**.

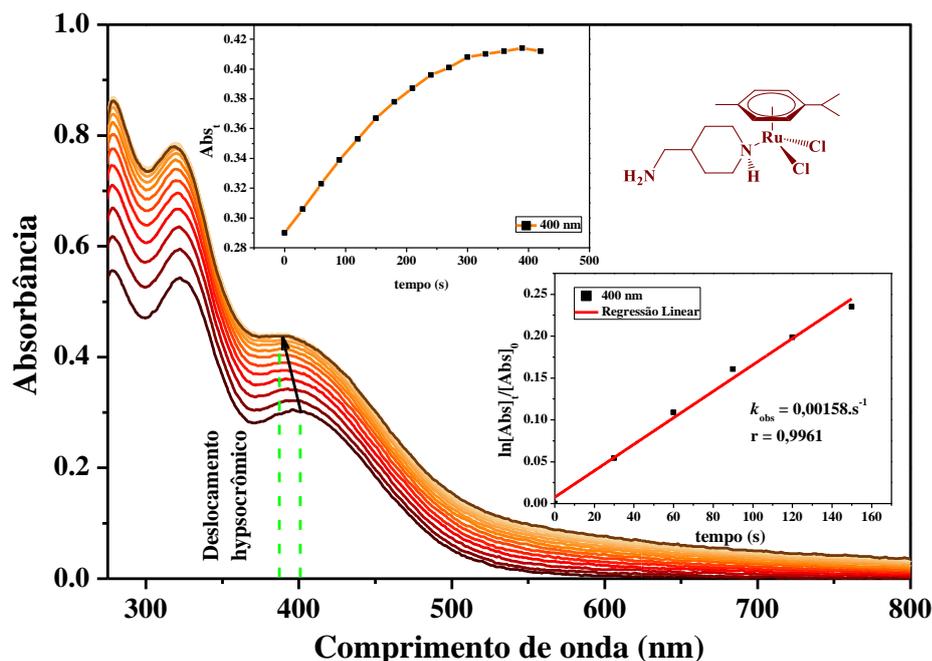


Figura 43: Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo **2** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). $[\text{Ru}] = 0,23 \text{ mmol}$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ em DCM a 25°C .

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 43** mostra que houve mudanças no perfil do espectro de UV-vis do complexo **2**, sugerindo a modificação na esfera de coordenação do centro metálico para formar a espécie metal-carbeno ($\text{Ru}=\text{C}$). É possível verificar o aumento da absorbância com o tempo, comparando o mesmo comprimento de onda, bem como um deslocamento hipsocrômico. Além disso, uma vez que a coordenação do EDA se mostrou pouco dependente do tempo indução, por se tratar de um processo rápido, não foi possível que o mesmo fosse calculado. Por fim, para calcular a constante cinética (k_{obs}), foi feito o acompanhamento cinético por UV-vis até a saturação do espectro (gráfico inserido na **Figura 43**). O valor obtido de k_{obs} foi de $1,58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A técnica de UV-vis também foi utilizada para a obtenção da energia de ativação da coordenação do EDA no centro de rutênio, logo o acompanhamento cinético também foi realizado em outras temperaturas (15 a 35°C) com intervalos de 5°C (**Figura 44**). A partir dos valores de k_{obs} obtidos em cada temperatura, um gráfico foi construído e a energia de ativação foi calculada por meio da equação Arrhenius (equação 1) para o mecanismo dissociativo de coordenação do EDA no complexo **2**.

$$\ln(k_{obs}) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

R = constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹)

T = Temperatura (K) da reação.

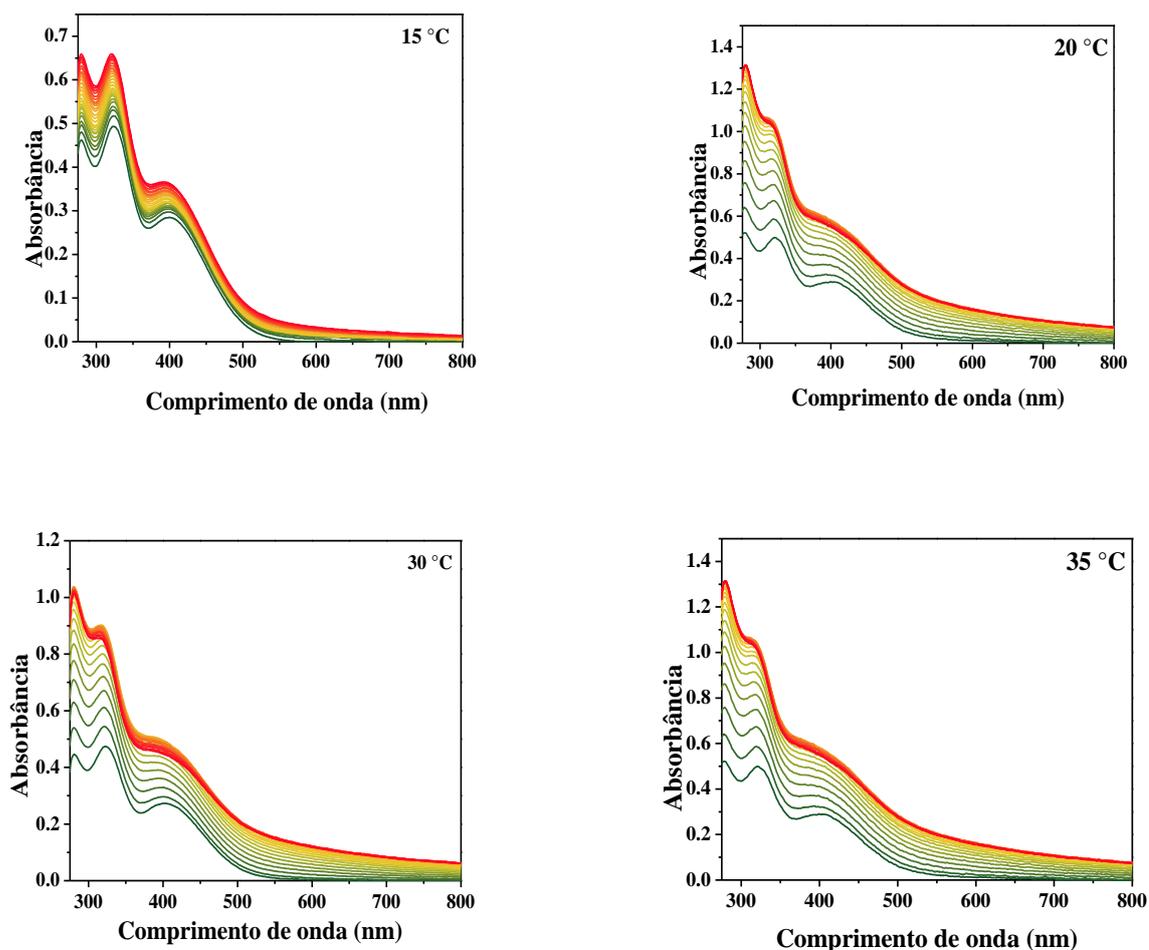


Figura 44: Cinética de *pseudo*-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo **2** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos. [Ru] = 0,228 mmol e [EDA]/[Ru] = 56 em DCM a 15, 20, 30 e 35 °C.

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que houve o favorecimento da cinética da reação conforme o aumento da temperatura, o experimento realizado deixou claro a dependência da coordenação do EDA no centro metálico com tal parâmetro. Dessa forma, o coeficiente angular obtido a partir do gráfico (**Figura 45**), fornece a energia de ativação ($Ea = 8,136 \text{ kJ.mol}^{-1}$) da reação de formação da espécie ativa, caracterizada como *pseudo*-primeira ordem considerando a condição de excesso de EDA.

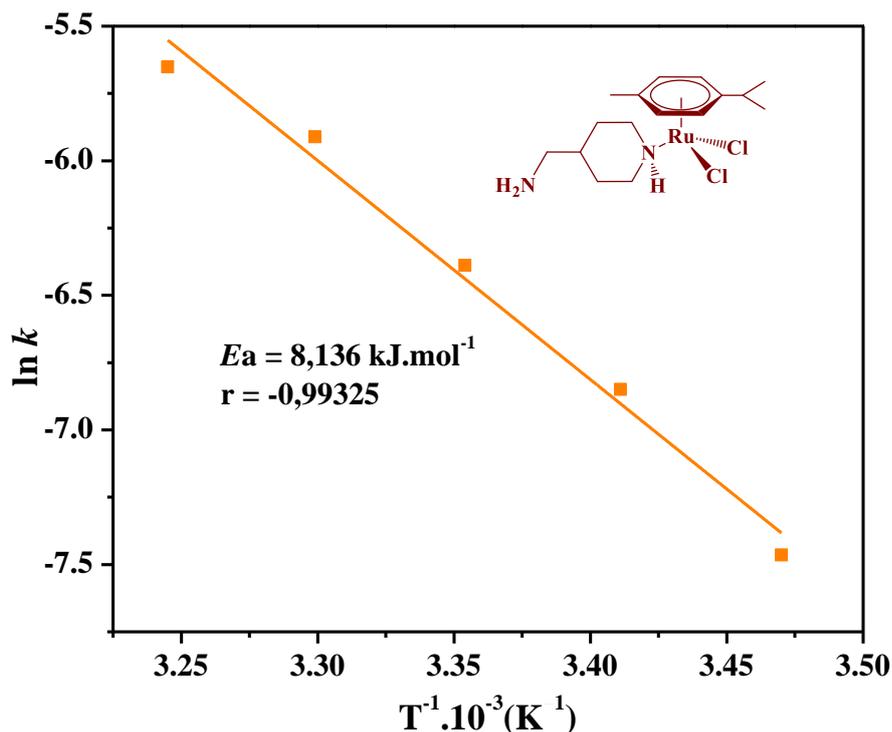


Figura 45: Dependência do $\ln k_{\text{obs}}$ com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Arrhenius.

Fonte: Autoria própria.

Com os dados obtidos, ainda foi possível se estender para a equação de Eyring (equação 2) e obter os parâmetros termodinâmicos da espécie monometálica de rutênio em um gráfico de $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ em função de T^{-1} (**Figura 46**). Os valores dos parâmetros termodinâmicos estão sumarizados na **Tabela 12**.

$$\ln \frac{k_{\text{App}}}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

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

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

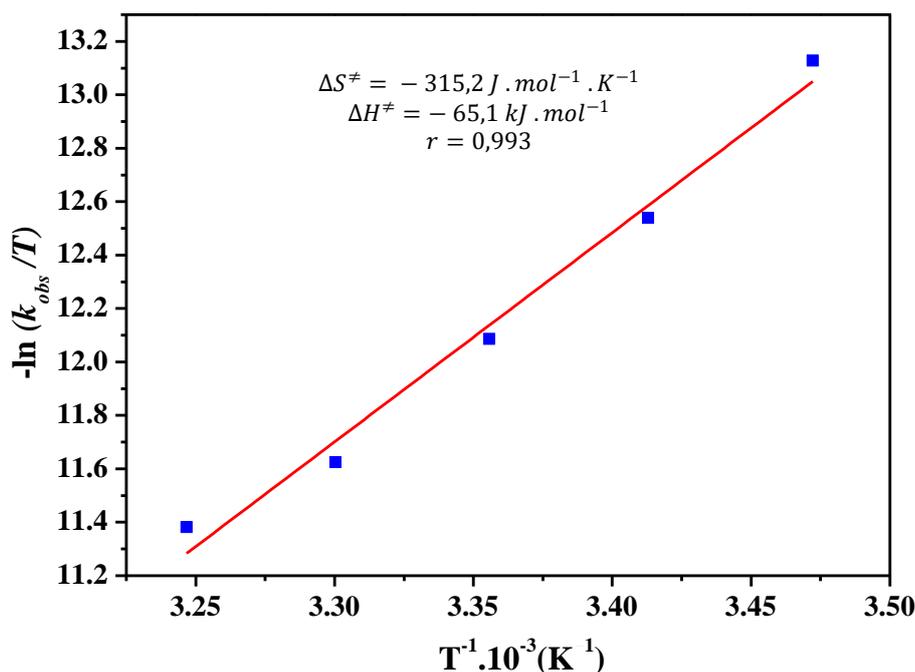


Figura 46: Dependência do $-\ln(k_{obs}/T)$ com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Eyring.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a cinética de ROMP de NBE [EDA/Ru] = 56; a 15-35 °C, em CHCl_3 .

Entrada	$\Delta S^\ddagger (\text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger (\text{kJ.mol}^{-1})$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$
EDA/Ru	-315,2	-65,1	8,136

Fonte: Autoria própria.

Os valores obtidos de ΔH^\ddagger encontrado foi de $-65,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a energia de ativação de $8,136 \text{ kJ.mol}^{-1}$ são próximos de trabalho já reportados. Um exemplo é a ROMP de NBE em THF usando catalisador de molibdênio, onde ΔH^\ddagger é 42 kJ mol^{-1} [60].

Para compreender os efeitos do fragmento de níquel na cinética de coordenação do EDA no centro de rutênio do complexo **3**, a formação da espécie ativa $\text{Ru}=\text{C}$ também foi acompanhada por UV-vis a 25 °C e está representada na **Figura 47**. O valor de k_{obs} para a cinética de pseudo-primeira ordem envolvida na formação da espécie ativa foi de $7,27 \times 10^{-5} . \text{s}^{-1}$. A significativa alteração na ordem de grandeza do k_{obs} do complexo **3** em relação ao complexo **2** indica uma forte influência sinérgica do centro de Ni^{II} ao centro metálico de Ru^{II} .

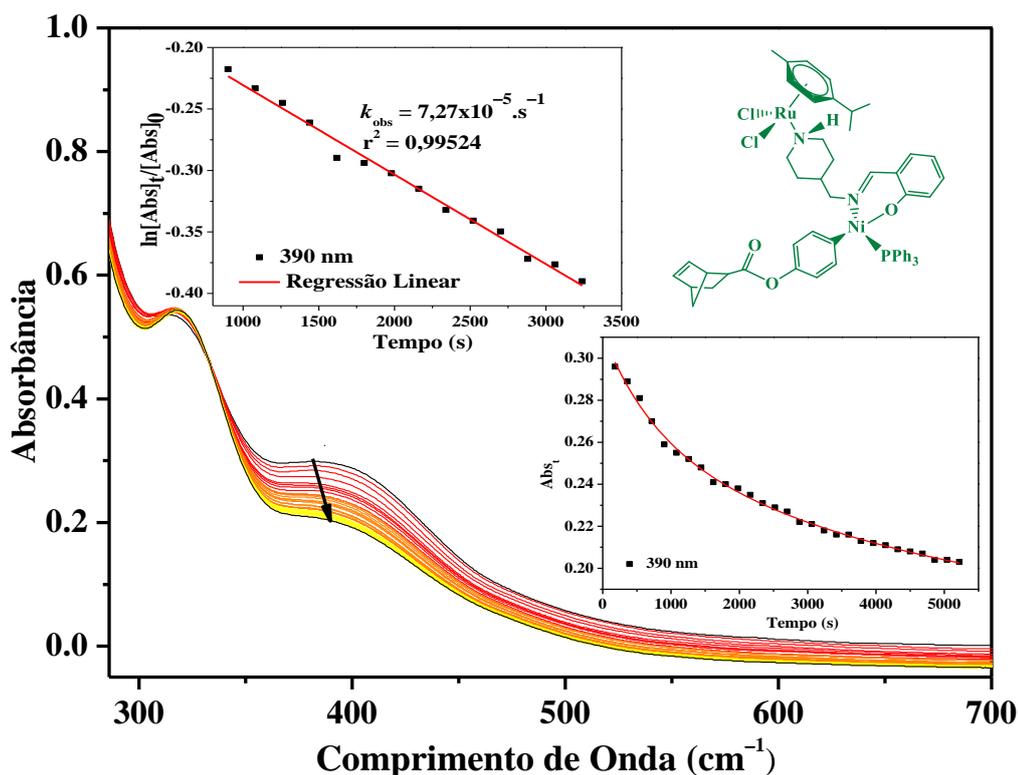


Figura 47: Cinética de *pseudo*-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo **3** monitorado em 390 nm a cada 3 minutos (gráfico inserido). $[Ru] = 0,23$ mmol e $[EDA]/[Ru] = 56$ em DCM a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

O complexo **2** foi testado em reações de ROMP e seus resultados já foram reportados na literatura [11]. O monometálico de rutênio apresentou boa atividade catalítica em altas temperaturas (50 °C), alcançando cerca de 50% de produto e valores de polidispersidade entre 1,64 e 3,70.

O complexo **3** também foi avaliado como precursor catalítico para as reações de ROMP de norborneno na razão $[NBE]/[Ru] = 5000/1$, usando 3 μ L de EDA, temperaturas de 25 e 50 °C e com variação do tempo de 10 a 60 min em $CHCl_3$ como solvente (**Figura 48**). Os rendimentos obtidos em 60 min foi cerca de 35 e 40% em temperaturas de 25 e 50 °C, respectivamente.

Os resultados de rendimentos obtidos utilizando o complexo **2** e **3** podem ser relacionados com seus dados eletroquímicos. O potencial de oxidação de **3** (1,19 V) (**Figura 41**) sugere uma maior densidade eletrônica no centro de rutênio da espécie bimetálica (**Figura 34**), favorecendo a ativação do monômero cíclico. Embora o complexo **3** seja favorecido eletronicamente, o seu maior impedimento estérico pode dificultar a coordenação da olefina no

centro metálico de rutênio, justificando a sua menor atividade catalítica em relação à espécie monometálica.

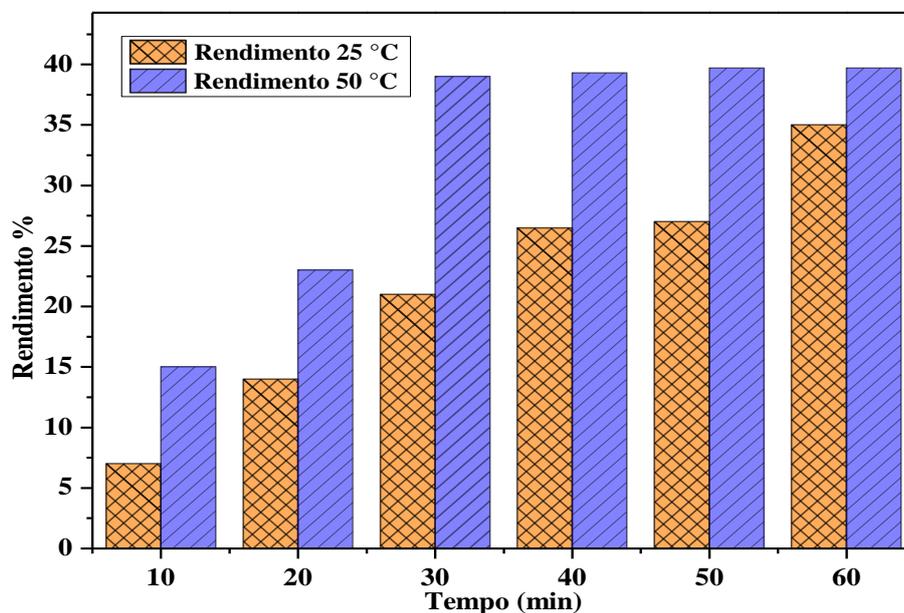


Figura 48: Dependência do rendimento (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o complexo **3** em função do tempo a 25 e 50 °C. Condições: [NBE]/[Ru] = 5000/1; EDA = 5 μ L; CHCl_3 como solvente.

Fonte: Autoria própria.

As massas molares dos polímeros obtidos nas reações conduzidas em 25 e 50 °C aumentaram em função do tempo (**Tabela 13**), o que é esperado em tempos maiores de reação. Ao analisar os \bar{M} obtidos, nota-se uma diminuição em tempos maiores para ambas as temperaturas. Como as reações de ROMP requer certo tempo para que todo complexo disponível no sistema reaja com o EDA para formar a espécie ativa, é plausível que os \bar{M} diminuam com o decorrer do tempo, devido a maior homogeneidade das cadeias [61].

Tabela 13. Dados de polimerização via ROMP usando complexo **3** como catalisador^a.

Entrada	Tempo (min)	T (°C)	Mn ($\times 10^3$) (g.mol ⁻¹)	D
1	10	25	125	2,3
2	20		178	2,1
3	30		265	2,2
4	40		564	2,3
5	50		856	1,5
6	60		880	1,5
7	10	50	152	2,9
8	20		202	2,6
9	30		217	2,8
10	40		210	2,6
11	50		323	2,4
12	60		370	2,3

^aCondições reacionais: [Ru] = 1 μ mol, [NBE]/[Ru] = 5.000, V_{CHCl₃} = 3 mL.

Fonte: Autoria própria.

4.8 Polimerização por adição

As reações de polimerização via adição foram realizadas utilizando o complexo **3** (2,5 μ mol), MAO como cocatalisador e o NBE como monômero durante um tempo fixo de 15 min e tolueno como solvente. A razão [Al]/[Ni] e temperatura foram variadas de 1000-3000 e 30-90 °C, respectivamente, a fim de encontrar a melhor condição reacional (**Tabela 14**).

Inicialmente, a polimerização foi realizada na ausência de MAO a 30 °C (ensaio 1) e não foi observado a formação de polímero, demonstrando que a polimerização não ocorre sem adição do cocatalisador. Nos ensaios de 2 a 6, é possível observar que a razão [Al]/[Ni] exerce grande influência nesse mecanismo de polimerização, pois com o aumento das razões [Al]/[Ni], observa-se também um aumento dos rendimentos dos polímeros obtidos. No entanto, ao aumentar a razão [Al]/[Ni] para 3000 (ensaio 6), houve uma queda no rendimento, indicando que grandes razões [Al]/[Ni] podem desativar o centro de Ni^{II}. Nesse sentido, a melhor razão encontrada de [Al]/[Ni] foi de 2500 (ensaio 5) com um rendimento de 90%, assim essa razão foi fixada para encontrar a condição de temperatura ideal. Os ensaios 7 e 8 foram realizados em temperaturas de 60 e 90 °C, respectivamente. Nota-se que a variação da temperatura não

influenciou nos rendimentos obtidos, uma vez que não foi observado uma variação significativa da massa dos polímeros.

Tabela 14. Dados de polimerização via adição usando complexo **3** como catalisador^a.

Ensaio	[Al]/[Ni]	T (°C)	Rendimento (%)	Atividade ^b
1	0	30	0	---
2	1000	30	45	3,36
3	1500	30	53	4,00
4	2000	30	52	3,90
5	2500	30	90	6,80
6	3000	30	49	3,66
7	2500	60	88	6,60
8	2500	90	92	6,96

^aCondições reacionais: [Ni] = 2,5 μmol , [NBE]/[Ni] = 20.000, V_{Total} = 10 mL e 15 min de reação. ^b $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ Ni}\cdot\text{h}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Para verificar a necessidade da labilização PPh_3 para a formação da espécie ativa da polimerização via adição, o ensaio 9 foi realizado com 10 equivalente de PPh_3 em excesso em uma temperatura de 90°C durante 15 minutos de reação, não sendo observado nenhuma formação de polímero. Nesse sentido, sugere-se que o excesso de PPh_3 impediu a saída desse ligante, logo não houve formação do sitio vacante no fragmento de níquel [62]. Com base nisso, nota-se que a falta de um sitio ativo impossibilita a formação da espécie ativa, corroborando para a polimerização. Dessa forma, entende-se que há a necessidade da labilização da PPh_3 para que um sitio vacante seja gerado e a coordenação da olefina ocorra conforme representado na **Figura 49**.

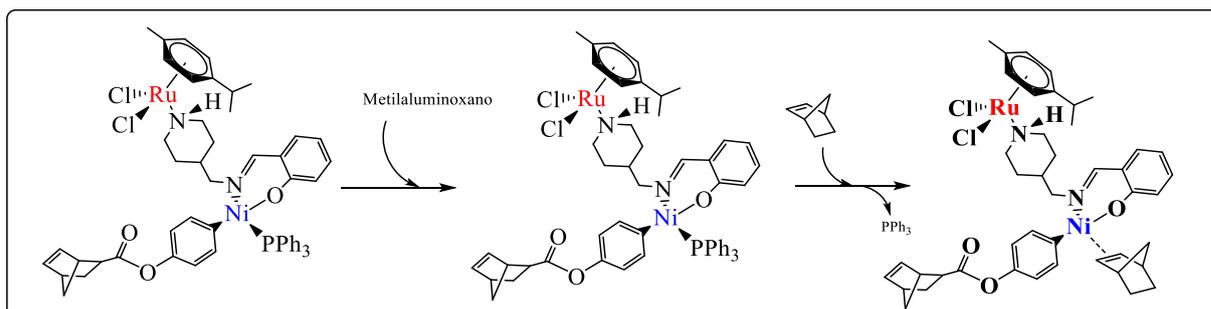


Figura 49: Mecanismo proposto para reações de polimerização de norborneno utilizando o complexo 3 como catalisador.

Fonte: Autoria própria.

Os polímeros obtidos na polimerização de adição (ensaios 2, 5, 7 e 8) foram caracterizados por análise de espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 50**). Inicialmente, identificou-se o desaparecimento do estiramento referente à ligação $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1609 cm^{-1} do monômero de norborneno indicando que o produto obtido concentrava somente a presença das cadeias de poliNBE [63]. A presença de uma pequena banda na região entre $1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ é um indicativo da presença de umidade no polímero [64]. Além disso, vibrações de flexão $\nu(-\text{CH}_2-)$ podem ser observadas em 1450 e 1373 cm^{-1} [59,60]. Por fim, o estiramento referente ao anel biciclo[2.2.1]heptano pode ser identificado em 941 cm^{-1} [67].

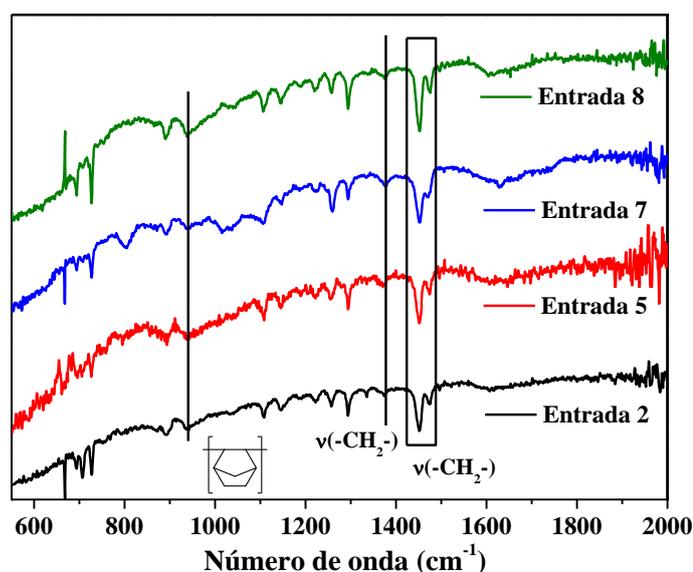


Figura 50: Espectro de FTIR dos polinorbornenos obtidos utilizando complexo 3 na polimerização por adição.

Fonte: Autoria própria.

Os polímeros tiveram suas propriedades térmicas avaliadas por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). A técnica de calorimetria diferencial fornece informações químicas e

físicas da amostra conforme a variação da temperatura. Para a realização das análises foram utilizadas cerca de 10 mg das amostras e aquecidas de 25 até 700 °C em uma taxa de 10 °C·min⁻¹.

Os polinorbornenos, obtidos via polimerização de adição, apresentam transição vítrea (T_g) acima de 220 °C e sua temperatura de decomposição acima de 400 °C utilizando complexos níquel [67]. Para os polímeros obtidos (entradas 2, 5, 7 e 8) foi observado uma temperatura de decomposição acima de 400 °C (**Figura 51**). Entretanto, a transição vítrea é característica por uma mudança na linha de base da curva [68], porém, a observação dessa alteração pode ter sido parcialmente mascarada pela perda de massa concomitante que ocorre na região e também por ser próxima da temperatura de decomposição (**Figura 52**) [69].

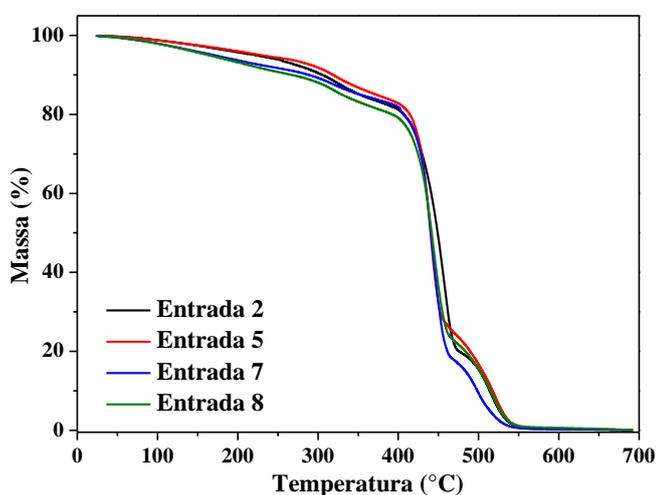


Figura 51: Curvas de TGA de polímeros de polinorborneno obtido pelo complexo **3** na polimerização por adição.

Fonte: Autoria própria.

O gráfico de *Heat Flow* (mW) em função da temperatura (°C) da **Figura 52** permite observar com melhor precisão o processo similar à transição vítrea, característico por ser um processo endotérmico [67]. Uma outra observação notória no espectro de fluxo de calor é a influência evidente do MAO sobre a T_g, o aumento da razão Al/Ni diminui a temperatura em que transição vítrea ocorre.

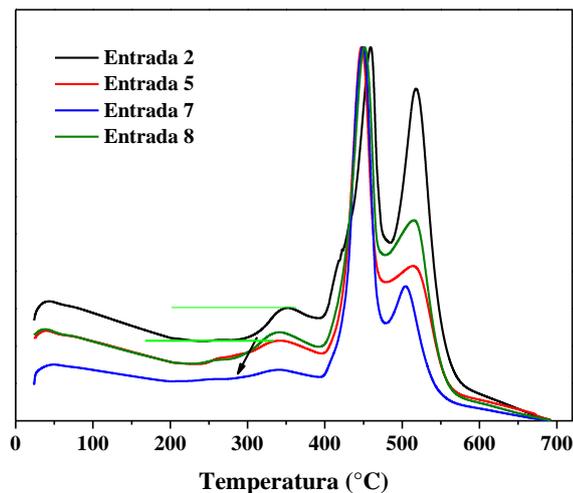


Figura 52: Fluxo de calor de polímeros de polinorborno obtidos pelo complexo **3** na polimerização por adição.

Fonte: Autoria própria.

5. Conclusão

O NBE-Aril-Br, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph-NBE})\text{Br}]$ (complexo **1**), $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{pip}(4\text{-metilamina})]$ e $[\text{Br}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N,O-Ru}(p\text{-cimen})\text{pip})]$ (complexo **3**) foram sintetizados com sucesso. O NBE-Aril-Br foi caracterizado pelas técnicas de FTIR, UV-vis e RMN ^1H , além disso, foi empregado o método de DEPTq 135 para realizar o RMN ^{13}C , no qual foi possível atribuir todos os carbonos quaternários, juntamente com carbonos metilênicos na fase negativa do espectro. Os carbonos de metilas e metinos foram atribuídos na fase positiva. O complexo **1** e **3** foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, UV-vis, RMN ^{31}P e voltametria cíclica. O complexo monometálico de rutênio (complexo **2**), já reportado na literatura, também foi sintetizado com sucesso e caracterizado pelas técnicas espectroscópicas que concordaram com a literatura. Os complexos **1**, **2** e **3** apresentaram comportamentos irreversíveis para a análise de voltametria cíclica, o complexo **1** apresentou o potencial de oxidação em 1,55 V associado ao par redox $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, enquanto o potencial redox do complexo **2** foi de 1,37 V para o par $\text{Ru}^{\text{II/III}}$. Por fim, o complexo **3** apresentou dois potenciais de oxidação em 1,19 e 1,37 V, referentes aos pares $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ e $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, respectivamente, sugerindo a modificação na esfera de coordenação do centro de rutênio e níquel. O complexo **3** apresentou uma boa atividade catalítica para reações de ROMP, com maior rendimento em temperatura de 50 °C, quando comparada a de 25 °C, confirmando a temperatura maior favorece formação da espécie ativa. As polimerizações via adição também apresentaram bons resultados, chegando a um rendimento quantitativo usando uma razão de $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 2500$, 2,5 μmol de catalisador em 90 °C. Os testes de polimerização demonstraram a bifuncionalidade na atividade do complexo **3** para reações de ROMP de NBE

e polimerização via adição de NBE, assim como a influência da temperatura no crescimento das cadeias poliméricas. Como perspectivas futuras, espera-se realizar as análises de RMN de ^1H e Maldi-Tof para o complexo **1** e **3** para concordar com as caracterizações já realizadas. Concluindo as caracterizações, ainda será feito o acompanhamento das reações de ROMP em RMN de ^1H para auxiliar na elucidação do mecanismo da reação. Por fim, realizará o acoplamento das reações de polimerizações de ROMP e adição de norborneno através da tandem.

REFERÊNCIAS

- [1] M. L. Gringolts, Y. I. Denisova, E. S. Finkelshtein, and Y. V. Kudryavtsev, "Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 15, pp. 218–235, Jan. 2019, doi: 10.3762/bjoc.15.21.
- [2] A. Debuigne, M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jérôme, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, "Interpolymer radical coupling: A toolbox complementary to controlled radical polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 7, pp. 1004–1030, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.01.003.
- [3] G. Morandi, S. Piogé, S. Pascual, V. Montembault, S. Legoupy, and L. Fontaine, "ATRP and ROMP: Modular chemical tools for advanced macromolecular engineering," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 2, pp. 367–371, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.07.027.
- [4] J. M. Ren *et al.*, "Star Polymers," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, pp. 6743–6836, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00008.
- [5] C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, "Living ring-opening metathesis polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–29, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006.
- [6] K. V. Bernaerts and F. E. Du Prez, "Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 8, pp. 671–722, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.007.
- [7] M. J. Bitzer, A. Pöthig, C. Jandl, F. E. Kühn, and W. Baratta, "Ru–Ag and Ru–Au dicarbene complexes from an abnormal carbene ruthenium system," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 26, pp. 11686–11689, 2015, doi: 10.1039/C5DT01914A.
- [8] S. Sabater, J. A. Mata, and E. Peris, "Dual Catalysis with an Ir III -Au I Heterodimetallic Complex: Reduction of Nitroarenes by Transfer Hydrogenation using Primary Alcohols," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 20, pp. 6380–6385, May 2012, doi: 10.1002/chem.201103657.
- [9] G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, "Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 3, pp. 1746–1787, Mar. 2010, doi: 10.1021/cr9002424.
- [10] P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, "Synthesis and Applications of RuCl₂(CHR')(PR₃)₂: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 1, pp. 100–110, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja952676d.
- [11] G. H. C. Masson *et al.*, "Ruthenium–nickel heterobimetallic complex as a bifunctional catalyst for ROMP of norbornene and ethylene polymerization," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 26, pp. 11466–11473, 2021, doi: 10.1039/D1NJ01498F.

- [12] S. Varlas, S. B. Lawrenson, L. A. Arkinstall, R. K. O'Reilly, and J. C. Foster, "Self-assembled nanostructures from amphiphilic block copolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization (ROMP)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 107, p. 101278, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101278.
- [13] M. V. Bermeshev and P. P. Chapala, "Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 84, pp. 1–46, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003.
- [14] J. Huang, "Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 459–526, 1995, doi: 10.1016/0079-6700(94)00039-5.
- [15] A. Razavi, "Metallocene catalysts technology and environment," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 7, pp. 615–625, Oct. 2000, doi: 10.1016/S1387-1609(00)01175-0.
- [16] W. Kaminsky, "Environmentally compatible polymerization of olefins by the use of metallocene catalysts," *Chemosphere*, vol. 43, no. 1, pp. 33–38, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(00)00321-0.
- [17] W. Kaminsky, "Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 9, pp. 1413–1418, 1998, doi: 10.1039/a800056e.
- [18] L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 23, pp. 6414–6415, Jun. 1995, doi: 10.1021/ja00128a054.
- [19] L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 1, pp. 267–268, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja953247i.
- [20] S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 4, pp. 1169–1204, Apr. 2000, doi: 10.1021/cr9804644.
- [21] F. Blank and C. Janiak, "Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 7–8, pp. 827–861, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.ccr.2008.05.010.
- [22] I. Tritto, C. Marestin, L. Boggioni, M. C. Sacchi, H.-H. Brintzinger, and D. R. Ferro, "Stereoregular and Stereoirregular Alternating Ethylene–Norbornene Copolymers," *Macromolecules*, vol. 34, no. 17, pp. 5770–5777, Aug. 2001, doi: 10.1021/ma010122r.

- [23] Y. Mitsushige *et al.*, “Methylene-Bridged Bisphosphine Monoxide Ligands for Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Polar Monomers,” *ACS Macro Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 305–311, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsmacrolett.8b00034.
- [24] J. Wang *et al.*, “Recent Progress in Ethylene Polymerization Catalyzed by Ni and Pd Catalysts,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 13, pp. 1450–1468, Apr. 2018, doi: 10.1002/ejic.201701336.
- [25] L. Guo, W. Liu, and C. Chen, “Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 12, pp. 2487–2494, 2017, doi: 10.1039/C7QM00321H.
- [26] C. G. de Souza, R. F. de Souza, and K. Bernardo-Gusmão, “Effect of alkylaluminum cocatalyst on ethylene polymerization with nickel- α -diimine complex,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 325, no. 1, pp. 87–90, May 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.007.
- [27] J. L. Rhinehart, L. A. Brown, and B. K. Long, “A Robust Ni(II) α -Diimine Catalyst for High Temperature Ethylene Polymerization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 44, pp. 16316–16319, Nov. 2013, doi: 10.1021/ja408905t.
- [28] D. Das, S. S. Mohapatra, and S. Roy, “Recent advances in heterobimetallic catalysis across a ‘transition metal–tin’ motif,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 11, pp. 3666–3690, 2015, doi: 10.1039/C4CS00523F.
- [29] P. D. de S. Gois *et al.*, “Monometallic and heterobimetallic ruthenium (II) and palladium (II) complexes based on a pyridine-hydrazone ligand as bifunctional catalysts for ROMP of norbornene and ethylene polymerization,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 36, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.1002/aoc.6491.
- [30] K. C. Gupta and A. K. Sutar, “Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 252, no. 12–14, pp. 1420–1450, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ccr.2007.09.005.
- [31] Q. Peng *et al.*, “Effects of different ligand modifications on catalytic transfer hydrogenation of Lewis acid catalysts: Quantum chemical studies on the case of ZrCl₂-Sal(ph)en,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 134, p. 104299, May 2022, doi: 10.1016/j.jtice.2022.104299.
- [32] S. Z. Tasker, E. A. Standley, and T. F. Jamison, “Recent advances in homogeneous nickel catalysis,” *Nature*, vol. 509, no. 7500, pp. 299–309, May 2014, doi: 10.1038/nature13274.
- [33] C. Samojłowicz, M. Bieniek, and K. Grela, “Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 8, pp. 3708–

3742, Aug. 2009, doi: 10.1021/cr800524f.

[34] Y. Chen, M. M. Abdellatif, and K. Nomura, "Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET)," *Tetrahedron*, vol. 74, no. 6, pp. 619–643, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.tet.2017.12.041.

[35] J. Li, Y. Luo, H. W. Cheo, Y. Lan, and J. Wu, "Photoredox-Catalysis-Modulated, Nickel-Catalyzed Divergent Difunctionalization of Ethylene," *Chem*, vol. 5, no. 1, pp. 192–203, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.10.006.

[36] M. Jawiczuk, A. Marczyk, and B. Trzaskowski, "Decomposition of Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst," *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 887, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080887.

[37] A. D. Phillips *et al.*, "Modulating the Steric, Electronic, and Catalytic Properties of Cp* Ruthenium Half-Sandwich Complexes with β -Diketiminato Ligands," *Organometallics*, vol. 30, no. 22, pp. 6119–6132, Nov. 2011, doi: 10.1021/om2006479.

[38] E. Namiecińska *et al.*, "Anticancer and antimicrobial properties of novel η^6 -p-cymene ruthenium(II) complexes containing a N,S-type ligand, their structural and theoretical characterization," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 66, pp. 38629–38645, 2019, doi: 10.1039/C9RA08736B.

[39] A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, and A. F. Noels, "Novel Ruthenium-Based Catalyst Systems for the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Low-Strain Cyclic Olefins," *Macromolecules*, vol. 30, no. 11, pp. 3127–3136, Jun. 1997, doi: 10.1021/ma961040j.

[40] D. P. Oliveira *et al.*, "In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene," *Catal. Today*, vol. 381, pp. 34–41, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.018.

[41] T. R. Cruz *et al.*, "Dual catalytic performance of arene-ruthenium amine complexes for norbornene ring-opening metathesis and methyl methacrylate atom-transfer radical polymerizations," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 34, no. 5, May 2020, doi: 10.1002/aoc.5602.

[42] I. Tritto, M. C. Sacchi, and R. H. Grubbs, "From ring-opening metathesis polymerization to Ziegler–Natta polymerization: A method for obtaining polynorbornene–polyethylene block copolymers," *J. Mol. Catal.*, vol. 82, no. 1, pp. 103–111, Jun. 1993, doi: 10.1016/0304-5102(93)80075-6.

[43] R. Manivannan, G. Sundararajan, and W. Kaminsky, "Studies in switching the mechanism of polymerisation by single-site catalysts — from vinyl addition to metathesis," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 85–95, Oct. 2000, doi: 10.1016/S1381-1169(00)00235-1.

- [44] R. Manivannan, G. Sundararajan, and W. Kaminsky, "Switching the mechanism of polymerisation from vinyl addition to metathesis using single-site catalysts," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, no. 14, pp. 968–972, Sep. 2000, doi: 10.1002/1521-3927(20000901)21:14<968::AID-MARC968>3.0.CO;2-S.
- [45] M. R. Buchmeiser, "Tandem Ring-Opening Metathesis - Vinyl Insertion Polymerization: Fundamentals and Application to Functional Polyolefins," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, no. 6, p. 1600672, Mar. 2017, doi: 10.1002/marc.201600672.
- [46] H. Cheng, Y. Su, Y. Hu, X. Zhang, and Z. Cai, "Ethylene Polymerization and Copolymerization with Polar Monomers Using Nickel Complexes Bearing Anilinobenzoic Acid Methyl Ester Ligand," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 7, p. 754, Jul. 2018, doi: 10.3390/polym10070754.
- [47] A. B. Lutjen, M. A. Quirk, and E. M. Kolonko, "Synthesis of Esters Via a Greener Steglich Esterification in Acetonitrile," *J. Vis. Exp.*, no. 140, Oct. 2018, doi: 10.3791/58803.
- [48] B. Neises and W. Steglich, "Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 17, no. 7, pp. 522–524, Jul. 1978, doi: 10.1002/anie.197805221.
- [49] D. Lomjanský, F. Varga, C. Rajnák, J. Moncol', R. Boča, and J. Titiš, "Redetermination of Zero-Field Splitting in [Co(qu)2Br2] and [Ni(PPh3)2Cl2] Complexes," *Nov. Biotechnol. Chim.*, vol. 15, no. 2, pp. 200–211, Dec. 2016, doi: 10.1515/nbec-2016-0020.
- [50] G. Winkhaus and H. Singer, "Ruthen(II)-komplexe mit zweizähmigem cycloheptatrien und benzol," *J. Organomet. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 487–491, Mar. 1967, doi: 10.1016/S0022-328X(00)85370-X.
- [51] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *No*, 6th ed. 2014.
- [52] G. R. Fulmer *et al.*, "NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist," *Organometallics*, vol. 29, no. 9, pp. 2176–2179, May 2010, doi: 10.1021/om100106e.
- [53] J. Dupont, *Química Organometálica*. Porto Alegre, 2005.
- [54] P. J. Desrochers, J. Telsler, S. A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, and D. A. Vicic, "Electronic Structure of Four-Coordinate C₃v Nickel(II) Scorpionate Complexes: Investigation by High-Frequency and -Field Electron Paramagnetic Resonance and Electronic Absorption Spectroscopies," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 22, pp. 8930–8941, Oct. 2006, doi: 10.1021/ic060843c.
- [55] J. C. Lima *et al.*, "Group 10 metal complexes with a tetradentate thiosemicarbazone"

ligand: Synthesis, crystal structures and computational insights into the catalysis for C–C coupling via Mizoroki-Heck reaction,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1199, p. 126997, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.126997.

[56] D. M. Martins, P. I. S. Maia, V. P. Carvalho-Jr, and B. S. Lima-Neto, “Cooperative Effects of Aniline with DMSO in Ru II Complexes: Tuning the Reactivity for Ring-Opening Metathesis Polymerization,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2019, no. 41, pp. 4421–4426, Nov. 2019, doi: 10.1002/ejic.201900887.

[57] E. P. Randviir, “A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry,” *Electrochim. Acta*, vol. 286, pp. 179–186, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.021.

[58] D. H. Evans, K. M. O’Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, “Cyclic voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 4, p. 290, Apr. 1983, doi: 10.1021/ed060p290.

[59] M. Ahr, C. Thieuleux, C. Copéret, B. Fenet, and J.-M. Basset, “Noels’vs. Grubbs’ Catalysts: Evidence for One Unique Active Species for Two Different Systems!,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 349, no. 10, pp. 1587–1591, Jul. 2007, doi: 10.1002/adsc.200700149.

[60] M. G. Holland, V. E. Griffith, M. B. France, and S. G. Desjardins, “Kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of a 7-oxanorbornene derivative by Grubbs’ catalyst,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 13, pp. 2125–2131, Jul. 2003, doi: 10.1002/pola.10761.

[61] K. Grela, Ed., *Olefin Metathesis*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014.

[62] D.-P. Song, W.-P. Ye, Y.-X. Wang, J.-Y. Liu, and Y.-S. Li, “Highly Active Neutral Nickel(II) Catalysts for Ethylene Polymerization Bearing Modified β -Ketoiminato Ligands,” *Organometallics*, vol. 28, no. 19, pp. 5697–5704, Oct. 2009, doi: 10.1021/om900477k.

[63] J. L. Brumaghim and G. S. Girolami, “Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene by Cp* 2 Os 2 Br 4 and Related Compounds,” *Organometallics*, vol. 18, no. 10, pp. 1923–1929, May 1999, doi: 10.1021/om980434r.

[64] A. Soleimannezhad, S. M. M. Mortazavi, S. Ahmadjo, S. Mansouri, and R. Rashedi, “Study on polymerization conditions in homo- and copolymer syntheses of norbornene/1-hexene with nickel-based late-transition metal catalyst,” *Iran. Polym. J.*, vol. 31, no. 2, pp. 237–245, Feb. 2022, doi: 10.1007/s13726-021-00986-x.

[65] P. Huo, W. Liu, X. He, and G. Mei, “Vinyllic copolymerization of norbornene and higher 1-alkene with three-dimensional geometry binickel catalyst,” *J. Polym. Res.*, vol. 22, no. 10, p. 194, Oct. 2015, doi: 10.1007/s10965-015-0835-y.

- [66] Y. Liu, M. Ouyang, X. He, Y. Chen, and K. Wang, "Novel Ni and Pd(benzocyclohexan-*ketonaphthylimino*)₂ complexes for copolymerization of norbornene with octene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 1, pp. 216–223, Apr. 2013, doi: 10.1002/app.38171.
- [67] X. Mi, Z. Ma, N. Cui, L. Wang, Y. Ke, and Y. Hu, "Vinyl polymerization of norbornene with dinuclear diimine nickel dichloride/MAO," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, no. 14, pp. 3273–3278, Jun. 2003, doi: 10.1002/app.12149.
- [68] N. Cobo, "OsHCl(CO)(PiPr₃)₂ as catalyst for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and tandem ROMP–hydrogenation of norbornene and 2,5-norbornadiene," *J. Catal.*, vol. 223, no. 2, pp. 319–327, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.01.028.
- [69] M. D. Walter, R. A. Moorhouse, P. S. White, and M. Brookhart, "Vinyl addition polymerization of norbornene with cationic (allyl)Ni catalysts: Mechanistic insights and characterization of first insertion products," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, no. 10, pp. 2560–2573, May 2009, doi: 10.1002/pola.23340.