



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

Thaís Regina Cruz

Complexos heterobimetálicos de Ru^{II}-Pd^{II} como catalisadores multifuncionais de reações mecanisticamente distintas: Heck, ROMP e Polimerização Vinílica

São José do Rio Preto

2024

Thaís Regina Cruz

Complexos heterobimetálicos de Ru^{II}-Pd^{II} como catalisadores multifuncionais para reações mecanisticamente distintas: Heck, ROMP e Polimerização Vinílica

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Coorientadora: Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

São José do Rio Preto

2024

C957c Cruz, Thaís Regina
Complexos heterobimetálicos de RuII -PdII como catalisadores multifuncionais de reações mecanisticamente distintas: Heck, ROMP e Polimerização Vinílica / Thaís Regina Cruz. -- São José dos Campos, 2025
143 p. : il., tabs.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos
Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho-Jr
Coorientadora: Beatriz Eleutério Goi
1. Complexos heterobimetálicos. 2. Catálise tandem. 3. Polimerização controlada. 4. Rutênio. 5. Paládio. I. Título.

Thaís Regina Cruz

Complexos heterobimetálicos de Ru^{II}-Pd^{II} como catalisadores multifuncionais para reações mecanisticamente distintas: Heck, ROMP e Polimerização Vinílica

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutora em Química.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Valdemiro Pereira De Carvalho Junior
UNESP - Câmpus De Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques De Lima
UNESP - Câmpus De Presidente Prudente

Prof. Dr. Caio Costa Oliveira
UNICAMP - Instituto De Química

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul

São José do Rio Preto
04 de dezembro de 2024

*“Ao meu amado avô José Antônio (in
memoriam), cuja sabedoria e amor
incondicional moldaram quem sou hoje.”*

“Ao meu companheiro de vida, Anderson, por ser meu porto seguro e maior incentivador.”

*“Aos meus amados pais Silvana e Wilson,
irmãos Christian, Caio e Gabriel e avó
Marina.”*

AGRADECIMENTOS

A minha fé não me permite iniciar sem agradecer primeiramente à Deus “porque vivemos por fé, e não pelo que vemos.” - 2 Coríntios 5:7.

A realização deste trabalho só foi possível graças à orientação dedicada e inspiradora de meus orientadores. Ao professor Valdemiro, expressei minha profunda gratidão pela paciência incansável, pela sabedoria e pelo conhecimento compartilhados. Sua capacidade de transmitir seu conhecimento foi fundamental para minha formação. À professora Beatriz, agradeço imensamente pela crença em meu potencial e pelo constante incentivo. Sua sabedoria e visão inovadora sempre me inspiraram a buscar novos desafios. A vocês, meus sinceros agradecimentos por terem sido meus guias nesta jornada desde 2014. Sou imensamente grata por terem feito parte da minha história e por terem contribuído de forma significativa para meu crescimento. Tenho consciência de que sem vocês eu não estaria aqui hoje.

Aos meus amigos do LaCOM por todo o companheirismo, experiências e aprendizados que me proporcionaram. Ao professor Lionel Delaude, da Universidade de Liège (Bélgica), por me acolher em seu laboratório durante meu período de doutorado sanduíche e por proporcionar uma experiência acadêmica e pessoal extremamente enriquecedora. Ao doutorando François, colega indispensável no laboratório, por todo o apoio dedicado nas análises de RMN, pela paciência e pela amizade ao longo dessa jornada. Ao professor Antônio Eduardo da Hora Machado (Universidade Federal de Uberlândia – UFU), por ter nos ajudado com os cálculos teóricos. Ao professor Pedro Ivo da Silva Maia (Universidade Federal do Triângulo Mineiro – Uberaba/MG) pela parceria desenvolvida. Ao programa de pós-graduação do IBILCE.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

A integração de dois centros metálicos em complexos heterobimetálicos oferece versatilidade para aplicação em catálise homogênea. Para explorar essas vantagens, duas séries de complexos heterobimetálicos de Ru-Pd foram sintetizadas. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina}(4\text{-aminometil}))]$ (**mono-Ru^{Pip}**) foi sintetizado a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e 4-(aminometil)piperidina (pip-NH₂), enquanto o complexo $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ (**mono-Pd^{Sc}**) foi obtido pela reação de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ com a base de Schiff. O complexo heterobimetálico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**) foi sintetizado via reação one-pot a partir do salicilaldeído, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e **mono-Ru^{Pip}**. Na segunda série, complexos do tipo $[\text{Pd}(\text{N,N,S-tsc})(4\text{-aminopiridina})]$ (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**) foram preparados a partir da reação entre $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ e o ligante tiossemicarbazona (tsc) apropriado e 4-aminopiridina (4-NH₂-Py). Estes complexos mono-Pd^L reagiram com $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ para produzir os complexos heterobimetálicos $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}_\mu\text{-}\{(4\text{-NH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{tsc})\}]$ (**Ru-Pd^L** = **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**). Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de FTIR, UV-Vis, RMN, voltametria cíclica e cálculos teóricos. Adicionalmente, **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foram caracterizados por espectrometria de massas MALDI-TOF e **mono-Pd^{Me}** foi caracterizado por difração de raios X. Na avaliação catalítica, o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** polimerizou o norborneno (NBE) via ROMP e polimerização vinílica. Na ROMP de NBE, foram alcançados rendimentos de 68% para **mono-Ru^{Pip}** e 31% para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 3000$, 5 μL EDA, 50 °C), produzindo poli(NBE) com massas molares na ordem de 10^4 g mol⁻¹ e \bar{M} entre 1,48 e 1,79. Na polimerização vinílica, usando MAO como cocatalisador, rendimento de 47,0% foi obtido para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** e quantitativo para **mono-Pd^{Sc}** ($[\text{Al}]/[\text{Pd}] = 2500$, $[\text{NBE}]/[\text{Pd}] = 20000$, 60 °C). Os complexos Ru-Pd^L foram testados como catalisadores bifuncionais na reação de Heck redutiva do norbornadieno (NBD) e na ROMP do fenilnorborneno (Ph-NBE). Esses complexos mostraram-se ativos para a reação de Heck redutiva, alcançando rendimentos superiores a 90% ($[\text{Pd}]/[\text{NBD}]/[\text{PhI}] = 1/418/1344$, 120 °C). Na ROMP de Ph-NBE, foram obtidos rendimentos em torno de 70% ($[\text{Ph-NBE}]/[\text{Ru-Pd}^{\text{L}}] = 3000$, $V_{\text{EDA}} = 300$ μL , 50 °C, 30 min). O **Ru-Pd^{Me,Me}** catalisou com sucesso a síntese de poli(Ph-NBE) via catálise tandem assistida, alcançando 78% de rendimento.

Palavras-chave: Complexo heterobimetálico; metátese; catálise tandem; paládio; rutênio.

Abstract

The integration of two metal centers in heterobimetallic complexes offers versatility for application in homogeneous catalysis. To explore these advantages, two series of Ru-Pd heterobimetallic complexes were synthesized. The complex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl-piperidine}(4\text{-aminomethyl})]$ (**mono-Ru^{Pip}**) was synthesized from $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ and 4-(aminomethyl)piperidine (pip-NH₂), while the complex $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ (**mono-Pd^{Sc}**) was obtained by reacting $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ with the Schiff base. The heterobimetallic complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**) was synthesized via a one-pot reaction from salicylaldehyde, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and **mono-Ru^{Pip}**. In the second series, complexes of the type $[\text{Pd}(\text{N,N,S-tsc})(4\text{-aminopyridine})]$ (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** and **mono-Pd^{Ph}**) were prepared from the reaction between $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ and the appropriate thiosemicarbazone (TSC) ligands and 4-aminopyridine (4-NH₂-Py). These mono-Pd^L complexes reacted with $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ to produce the heterobimetallic complexes $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}_\mu\{(4\text{-NH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{tsc})\}]$ (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** and **Ru-Pd^{Ph}**). All complexes were characterized by elemental analysis, FTIR, UV-Vis, NMR spectroscopy, cyclic voltammetry, and DFT calculations. Additionally, **mono-Ru^{Pip}** and **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** were characterized by MALDI-TOF mass spectrometry and **mono-Pd^{Me}** was characterized by X-ray diffraction. In the catalytic evaluation, the **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** complex polymerized norbornene (NBE) via ROMP and vinyl polymerization. In the ROMP of NBE, yields of 68% for **mono-Ru^{Pip}** and 31% for **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** were achieved ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 3000$, 5 μL EDA, 50 °C), producing poly(NBE) with molar masses in the order of 10^4 g mol⁻¹ and \bar{D} between 1.48 and 1.79. In vinyl polymerization, using MAO as a cocatalyst, a yield of 47.0% was obtained for **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** and quantitative for **mono-Pd^{Sc}** ($[\text{Al}]/[\text{Pd}] = 2500$, $[\text{NBE}]/[\text{Pd}] = 20000$, 60 °C). The Ru-Pd^L complexes were tested as bifunctional catalysts in the reductive Heck reaction of norbornadiene (NBD) and in the ROMP of phenylnorbornene (Ph-NBE). They showed activity for the reductive Heck reaction, achieving yields above 90% ($[\text{Pd}]/[\text{NBD}]/[\text{PhI}] = 1/418/1344$, 120 °C). In the ROMP of Ph-NBE, yields around 70% were obtained ($[\text{Ph-NBE}]/[\text{Ru-Pd}^{\text{L}}] = 3000$, $V_{\text{EDA}} = 300$ μL , 50 °C, 30 min). **Ru-Pd^{Me,Me}** successfully catalyzed the synthesis of poly(Ph-NBE) via assisted tandem catalysis, achieving 78% yield.

Keywords: Heterobimetallic complex; metathesis; tandem catalysis; ruthenium; palladium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um sistema catalítico dual.	22
Figura 2. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.	23
Figura 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.	24
Figura 4. Formação da espécie ativa M=C a partir da reação com diazocomposto.	25
Figura 5. Ilustração do mecanismo geral para a reação de polimerização vinílica de uma olefina cíclica.	26
Figura 6. Mecanismo geral para reação de Heck.	28
Figura 7. Processo de inserção da olefina ao centro metálico.	29
Figura 8. Tolerância à grupos funcionais de vários catalisadores de metátese de olefina	31
Figura 9. Complexos heterobimetálicos Ru-Pd ^L e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} propostos para atuar no acoplamento de diferentes mecanismos de reação.	36
Figura 10. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip-NH ₂)] (mono-Ru^{Pip}).	44
Figura 11. Estrutura do complexo mono-Pd^{Sc} .	46
Figura 12. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃)(μ-Pip-Schiff)Pd(PPh ₃)Cl] (Ru ^{Pip} -Pd ^{Sc}).	46
Figura 13. Estrutura dos ligantes H₂L^{Me} , H₂L^{Me,Me} e H₂L^{Ph} .	47
Figura 14. Estrutura dos complexos mono-Pd^{Me} , mono-Pd^{Me,Me} e mono-Pd^{Ph} .	49
Figura 15. Estrutura dos complexos Ru-Pd^{Me} , Ru-Pd^{Me,Me} ou Ru-Pd^{Ph}	50
Figura 16. Reação de síntese dos complexos mono-Ru^{Pip} , mono-Pd^{Sc} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} .	55
Figura 17. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do ligante pip-NH ₂ (vermelho), mono-Ru^{Pip} (verde) e [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (azul).	56

- Figura 18.** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o complexo **mono-Pd^{Sc}** (laranja), pip-Schiff(rox) e *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (verde). 57
- Figura 19.** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante pip-Schiff (azul) e para os complexos mono-Pd^{Sc} (laranja), **mono-Ru^{Pip}** (verde) e **mono-Ru^{Pip}** (vinho). 59
- Figura 20.** Espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo **mono-Ru^{Pip}** em CDCl₃. 60
- Figura 21.** Espectro de RMN de ¹H do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃. 61
- Figura 22.** Comparação entre o espectro de RMN de ¹H do A) ligante Pip-Schiff livre e o B) complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃. 61
- Figura 23.** Espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃. 62
- Figura 24.** Espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em CDCl₃. 64
- Figura 25.** Formação das espécies **I** e **V** em solução observados de RMN de ³¹P{¹H} do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. 64
- Figura 26.** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **mono-Ru^{Pip}** e [RuCl₂(PPh₃)₃] em CH₂Cl₂ a 25 °C; [Ru] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. 66
- Figura 27.** Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo **mono-Pd^{Sc}** (laranja), do precursor *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (verde) e da base de Pip-Schiff (azul). [M] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂. 67
- Figura 28.** Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos complexos precursores mono-Ru^{Pip} (verde), **mono-Pd^{Sc}** (laranja), do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** (vinho) e da pip-Schiff (azul). [mono-Ru] = [Ru-Pd] = [mono-Pd] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂. 68
- Figura 29.** Voltamograma cíclico do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CH₂Cl₂ à 25 °C. [Ru] = 1,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹, corrente anódica iniciando em 0,0 até 0,8 V; velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. 69
- Figura 30.** Voltamograma cíclico do complexo **mono-Ru^{Pip}** (a), 4-(aminometil)-piperidina (b) e trifenilfosfina (c) em CH₂Cl₂ à 25 °C. [Ru] = [*pip*-NH₂] = [PPh₃] = 1,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹, corrente anódica iniciando em 0,0 até 2,0 V; velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. 70

- Figura 31.** Voltamograma cíclico do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0.0 a 1.0 V; [Ru^{Pip}-Pd^{Sc}] = 4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [n-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹. 71
- Figura 32.** Espectroscopia de massas MALDI-TOF do complexo **mono-Ru^{Pip}** obtida em CH₂Cl₂. 72
- Figura 33.** Espectroscopia de massas MALDI-TOF calculada (a) e experimental (b) do íon molecular do complexo **mono-Ru^{Pip}** obtida em CH₂Cl₂. 73
- Figura 34.** Espectroscopia de massas MALDI-TOF do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** obtida em CH₂Cl₂. 74
- Figura 35.** Espectroscopia de massas MALDI-TOF calculada (a) e experimental (b) do íon molecular do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** obtida em CH₂Cl₂. 74
- Figura 36.** Estruturas otimizadas por cálculos teóricos dos complexos **mono-Ru^{Pip}, mono-Pd^{Sc} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. 75
- Figura 37.** Espectros de absorção experimental (vinho) e teórico (espectro de linhas – verde) obtidos para o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. Condições: [Ru^{Pip}-Pd^{Sc}] = 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂. 77
- Figura 38.** Esquema representando os diferentes tipos de polimerização de NBE. 78
- Figura 39.** Atividade catalítica como função da razão molar Al/Pd. V_{total} = 10 mL, [NBE]/[Pd] = 20.000, **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** = 2,5 μmol em uma temperatura de 30 °C por 15 minutos. 79
- Figura 40.** Espectro de FTIR dos polinorbornenos obtidos utilizando os complexos **mono-Pd^{Sc} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. 80
- Figura 41.** Dependência do rendimento como função do V_{EDA}, em 25 °C para ROMP de NBE com os complexos **mono-Ru^{Pip}** and **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em CHCl₃ por 30 min; [NBE]/[Ru] = 3000. 82
- Figura 42.** Acompanhamento cinético da reação entre o complexo **mono-Ru^{Pip}** e EDA monitorado por espectroscopia eletrônica de absorção a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do ln(Abs_t - Abs_{inf}) como uma função do tempo em 310 nm. [Ru] = 4,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹; [EDA] = 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ em CHCl₂ e 25 °C. 84
- Figura 43.** Acompanhamento cinético da reação entre o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** e EDA monitorado por espectroscopia eletrônica de absorção a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do ln(Abs_t - Abs_{inf}) 85

como uma função do tempo em 310 nm. $[\text{Ru}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$;
 $[\text{EDA}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl_2 e 25°C .

- Figura 44.** Mecanismo de formação da espécie ativa da reação de ROMP em complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ a partir da reação com o EDA. 87
- Figura 45.** Mapas estéricos topográficos das espécies ativas na polimerização vinílica e reações de ROMP e suas respectivas estruturas otimizadas. Espécies ativas para **mono-Pd^{Sc}** e **mono-Ru^{Pip}** (esquerda) e espécies ativas para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** (direita). As curvas de iso-contorno são apresentadas em Å . 88
- Figura 46.** Reação de síntese dos complexos mono-Pd^L (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** ou **mono-Pd^{Ph}**) e Ru-Pd^L (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**). 90
- Figura 47.** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Me}** (azul) e **Ru-Pd^{Me}** (verde). 92
- Figura 48.** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$ (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Me,Me}** (azul) e **Ru-Pd^{Me,Me}** (verde). 92
- Figura 49.** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Ph}** (azul) e **Ru-Pd^{Ph}** (verde). 94
- Figura 50.** Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ em d^6 -DMSO. 94
- Figura 51.** Espectro de RMN de ^1H do complexo **mono-Pd^{Me}** em d^6 -DMSO. 95
- Figura 52.** Espectro de RMN de ^1H do complexo **Ru-Pd^{Me}**. 95
- Figura 53.** RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ em d^6 -DMSO. 97
- Figura 54.** RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do complexo **mono-Pd^{Me}** em d^6 -DMSO. 97
- Figura 55.** RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do complexo **Ru-Pd^{Me}** em d^6 -DMSO. 98
- Figura 56.** Estrutura cristalina e molecular do complexo **mono-Pd^{Me}**. 99
- Figura 57.** Estrutura de Lewis do complexo **mono-Pd^{Me}**: (I) híbrido de ressonância, (II) e (III) espécies contribuintes para a ressonância. 100

- Figura 58.** Estruturas otimizadas dos complexos mono-Pd^L (**mono-Pd^{Me}**, **mon Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**) e dos complexos Ru-Pd^L (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**). 101
- Figura 59.** Estruturas otimizadas dos complexos **mono-Ru** e **mono-Ru***. 104
- Figura 60.** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **H₂L^{Me}**, **mono-Pd^{Me}** e **Ru-Pd^{Me}** em DMSO a 25 °C; [complexos] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. 104
- Figura 61.** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **H₂L^{Me,Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Me,Me}** em DMSO a 25 °C; [complexos] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. 106
- Figura 62.** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **H₂L^{Ph}**, **mono-Pd^{Ph}** e **Ru-Pd^{Ph}** em DMSO a 25 °C; [complexos] = 1,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. 106
- Figura 63.** Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro d linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Me}**. Condições: [Ru-Pd] = 1.0 × 10⁻⁴ m L⁻¹; DMSO como solvente, em 25 °C. 107
- Figura 64.** Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro d linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Me,Me}**. Condições: [Ru-Pd] = 1.0 × 10 mol L⁻¹; DMSO como solvente, em 25 °C. 108
- Figura 65.** Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro d linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Ph}**. Condições: [Ru-Pd] = 1.0 × 10⁻⁴ m L⁻¹; DMSO como solvente, em 25 °C. 109
- Figura 66.** Voltamograma cíclico dos complexos **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** **mono-Pd^{Ph}** em DMSO obtido em *n*-Bu₄NPF₆/DMSO 0,1 mol L⁻¹ v AgCl a uma velocidade de varredura 50 mV s⁻¹; Velocidade d varredura de 50 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0,0 a 1,4 V [mono-Pd^L] = 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0, mol L⁻¹. 110
- Figura 67.** Voltamograma cíclico dos complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** and **Ru Pd^{Ph}** em DMSO obtido em *n*-Bu₄NPF₆/DMSO 0,1 mol L⁻¹ vs. AgC a uma velocidade de varredura 50 mV s⁻¹; Velocidade de varredur de 50 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0,4 a 1,6 V; [mono-Pd 111

= 1.0×10^{-3} mol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹.

- Figura 68.** Orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**. 112
- Figura 69.** Esquema representando a funcionalização do NBE e a consecutiva polimerização do Ph-NBE via ROMP. 113
- Figura 70.** Formação do produto da Heck na presença de base e do produto da Heck reductiva na presença de trialquilaminas/ácido fórmico. 114
- Figura 71.** Reação de Heck catalisada por **mono-Pd^{Me}** e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln([S]_i - [S]_f)$ como uma função do tempo em 310 nm. [Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fórmico] = 1/681/650; [Cat.]/[PhI]/[NBD] = **(a)** 1/209/672, **(b)** 1/209/672 em DMSO e 120 °C. 118
- Figura 72.** Espectro de RMN de ¹H do norborneno funcionalizado (Ph-NBE) em CDCl₃. 119
- Figura 73.** RMN de ¹H da reação entre **mono-Pd^{Me}** e I-Ph em *d*⁶-DMSO. 120
- Figura 74.** RMN de ¹H em CDCl₃ para a) monômero Ph-NBE e b) poli(Ph-NBE) obtido via catálise tandem assistida. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.	39
Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para mono-Pd^{Me} .	42
Tabela 3. Comprimentos e ângulos de ligações teóricos para os complexos mono-Ru^{Pip} , mono-Pd^{Sc} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} .	77
Tabela 4. Polimerização vinílica de norborneno usando mono-Pd^{Sc} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} como pre catalisadores ativada por MAO. ^a	82
Tabela 5. ROMP de norborneno com mono-Ru^{Pip} e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} .	84
Tabela 6. Ângulos [°] e comprimentos de ligação[Å] selecionados para mono-Pd^{Me} , mono-Pd^{Me,Me} , mono-Pd^{Ph} .	103
Tabela 7. Ângulos [°] e comprimentos de ligação[Å] teóricos selecionados para Ru-Pd^{Me} , Ru-Pd^{Me,Me} , Ru-Pd^{Ph} , mono-Ru e mono-Ru* .	104
Tabela 8. Heck redutiva de NDB e haleto de arila usando mono-Pd^L e Ru-Pd^L como catalisadores em 8h.	117
Tabela 9. ROMP de Ph-NBE e NBE catalisada por Ru-Pd^L ou mono-Ru em diferentes V_{EDA} e temperaturas.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CD₂Cl₂	Diclorometano deuterado
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia Gasosa
CV	Voltametria Cíclica
<i>d</i>⁶-DMSO	Dimetilsulfóxido deuterado
DFT	Teoria de densidade funcional
DRX	Determinação das estruturas cristalinas por difração de raios
EDA	Etildiazoacetato
Et₃N	Trietilamina
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
IL	Transferência de carga Intra-Ligante
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
MAO	Metilaluminoxano
MeOH	Metanol
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
M_n	Massa molecular numérica média
NBD	Norbornadieno
NBE	Norborneno
NH₂-Py	4-Aminopiridina
OPPh₃	Trifenilfosfina oxidada
Ph(NBE)	Fenilnorborneno
Pip-Schiff	Salicilideno-metil-piperidina
pip-NH₂	4-(Aminometil)-piperidina
Poli(NBE)	Polinorborneno
PPh₃	Trifenilfosfina

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPE	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
ROMP	Ring-opening metathesis polymerization
TMS	Trimetilsilano
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
D	Índice de polidispersidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Polimerização via metátese por abertura de anel - ROMP	23
1.2 Polimerização vinílica	25
1.3 Funcionalização do norborneno	26
1.3.1 Reação de Heck reductiva	27
1.4 Planejamento do catalisador	29
1.4.1 Configuração do centro metálico para mediar as reações de ROMP	30
1.4.2 Configuração do centro metálico para mediar as reações de Heck reductiva e polimerização vinílica	33
1.5 Proposta do trabalho	35
2 OBJETIVOS	37
3 PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 Procedimentos Gerais	38
3.2 Instrumentação e análises	39
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)	40
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)	40
3.2.3 Espectroscopia de massas MALDI-TOF	40
3.2.4 Determinação das estruturas cristalinas por difração de raios X (DRX)	40
3.2.5 Detalhes computacionais	42
3.2.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)	42
3.2.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica - (RPE)	42
3.2.8 Análise Elementar	42
3.2.9 Voltametria cíclica	43
3.2.10 Cromatografia Gasosa (CG)	43
3.2.11 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)	43
3.3 Reações de síntese dos complexos	44

	20
3.3.1 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ (mono-Ru ^{Pip})	44
3.3.2 Síntese do complexo $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ (mono-Pd ^{Sc})	45
3.3.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (Ru ^{Pip} - Pd ^{Sc})	46
3.3.4 Síntese dos ligantes tsc – H ₂ L	47
3.3.5 Síntese dos complexos monometálicos de paládio $[\text{Pd}(\text{N,N,S-tsc})(4\text{-NH}_2\text{-Py})]$ (mono-Pd ^L)	48
3.3.6 Síntese dos complexos heterobimetálicos $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})\}\mu\text{-}(4\text{-NH}_2\text{-Py})\{\text{Pd}(\text{tsc})\}]$ (Ru-Pd ^L)	50
3.4 Reações catalíticas	52
3.4.1 Reações de ROMP	52
3.4.2 Reações de polimerização vinílica	52
3.4.3 Reações Heck redutiva	52
3.4.4 Acoplamento Heck redutiva/ROMP via catálise tandem	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ (mono-Ru^{Pip}), $[\text{PdCl}_2(\text{Pip-Schiff})]$ (mono-Pd^{Sc}) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (Ru^{Pip}-Pd^{Sc})	54
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)	55
4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ³¹ P{ ¹ H} - RMN de ¹ H ³¹ P{ ¹ H}	59
4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	65
4.1.4. Voltametria cíclica – (CV)	68
4.1.5 Espectroscopia de massas - MALDI-TOF	72
4.1.6 Otimização estrutural	74
4.2 Atividade catalítica dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ (mono-Ru^{Pip}), $[\text{PdCl}_2(\text{Pip-Schiff})]$ (mono-Pd^{Sc}) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (Ru^{Pip}-Pd^{Sc})	77
4.2.1 Polimerização vinílica de NBE	78
4.2.2 Reações de ROMP do NBE	81
4.2.3 Investigação dos mecanismos	83

	21
4.3 Caracterização dos ligantes tiossemicarbazonas (H₂L) e dos complexos[Pd(N,N,S-tsc-Me)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^L), [{RuCl₂(p-cimeno)}]_μ-(4-NH₂-Py){Pd(tsc)}] (Ru-Pd^L)	89
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho-FTIR	90
4.3.2 Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C { ¹ H} - RMN de ¹ H e ¹³ C { ¹ H}	93
4.3.3 Difração de Raio-X - DRX	98
4.3.4 Cálculos de otimização estrutural-DFT	100
4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	104
4.3.6 Voltametria cíclica – CV	109
4.4 Atividade catalítica dos complexos complexos[Pd(N,N,S-tsc-Me)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^L) e [{RuCl₂(p-cimeno)}]_μ-(4-NH₂-Py){Pd(tsc)}] (Ru-Pd^L)	113
4.4.1 Reação de Heck reductiva	113
4.4.2 Reações de ROMP	120
4.4.3 Acoplamento Heck/ROMP via catálise tandem assistida	122
5 CONCLUSÃO	123
REFERÊNCIAS	125
APÊNDICE A. Caracterização do complexo precursor [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].	131
APÊNDICE B. Caracterização do complexo precursor [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂].	132
APÊNDICE C. Caracterização do ligante pip-Schiff.	133
APÊNDICE D. Caracterização do complexo [RuCl ₂ (p-cimeno)] ₂ .	134
APÊNDICE E. Caracterização do complexo [RuCl ₂ (p-cimeno)(NH ₂ Ph)] (mono-Ru)	135
APÊNDICE F. RMN de ¹ H dos ligantes H ₂ L e complexos mono-Pd ^L e Ru-Pd ^L .	136
APÊNDICE G. RMN de ¹³ C { ¹ H} dos ligantes H ₂ L e complexos mono-Pd ^L e Ru-Pd ^L .	139
APÊNDICE H. Voltametria cíclica dos ligantes H ₂ L e do complexo mono-Ru .	142
APÊNDICE I. RMN de ¹ H da 4-aminopiridina em <i>d</i> ⁶ -DMSO.	143

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais com propriedades avançadas tem impulsionado o desenvolvimento de polímeros bem definidos, capazes de atender às demandas de tecnologias emergentes. Isso inclui polímeros com massa molecular controlada, distribuição estreita de massas ($\mathcal{D} < 1,5$) e extremidades funcionais preservadas, essenciais para aplicações específicas. Copolímeros em bloco, formados pela ligação de cadeias poliméricas distintas, destacam-se por combinarem propriedades de diferentes homopolímeros, permitindo a criação de materiais versáteis usados como compatibilizadores, revestimentos, adesivos e carreadores de drogas.¹

A síntese tradicional desses copolímeros utiliza a polimerização “viva”, que apresenta limitações, como a restrição de reatividades relativas dos monômeros.²⁻⁴ Novas abordagens, como a catálise dual, superam essas barreiras, permitindo a incorporação simultânea de monômeros mecanicamente incompatíveis. Catalisadores heterofuncionais iniciam mecanismos distintos de polimerização de forma independente e seletiva, eliminando etapas intermediárias e melhorando a eficiência. Além disso, o processo autotandem possibilita que diferentes ciclos catalíticos ocorram espontaneamente no mesmo sistema, usando um único precursor catalítico, destacando-se como uma alternativa direta e eficiente para a síntese de copolímeros em bloco. (Figura 1).

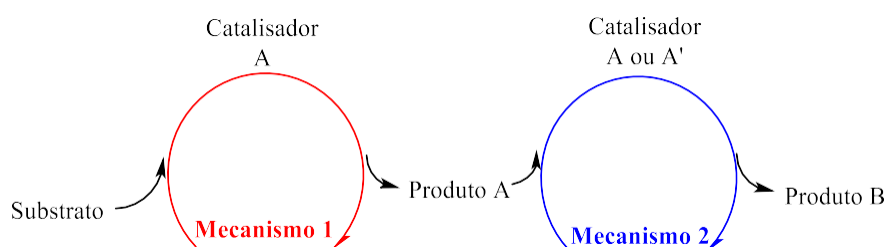


Figura 1. Representação de um sistema catalítico dual.

Fonte: Elaborado pelo autor

1.1 Polimerização via metátese por abertura de anel - ROMP

A polimerização do norborneno tem sido amplamente empregada na indústria devido as propriedades ópticas e mecânicas especiais exibidas por esta classe de polímeros. Poli(norbornenos) com diferentes microestruturas podem ser obtidos através

do emprego de diferentes métodos de polimerização bem estabelecidos.⁵⁻⁷

A reação via ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) é uma técnica capaz de produzir poli(norborneno) com as insaturações preservadas no esqueleto carbônico da macromolécula. A reação de ROMP de norborneno é aplicada tecnicamente no processo conhecido como Norsorex® e tem sido alvo de muito interesse devido as propriedades únicas dos polímeros resultantes. A arquitetura singular dos materiais a base de poli(norborneno) proporciona boas propriedades de amortecimento, alta resistência a tração, alta capacidade de absorção e a utilização como materiais ópticos altamente transparentes.⁸

Uma grande vantagem da ROMP é que suas características podem ser ajustadas, permitindo um maior controle sobre a massa molar, a forma e a funcionalidade do polímero. Através da seleção do catalisador, a ROMP pode ser usada como uma polimerização viva sem a presença de reações secundárias e, conseqüentemente, polímeros com massas molares pré-determinadas e com baixa polidispersidade podem ser sintetizados, além da possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco através da adição sequencial de diferentes monômeros.^{9,10}

O mecanismo da ROMP baseia-se na reatividade das duplas ligações, que permite a formação de polímeros altamente estruturados e funcionais a partir de olefinas. A polimerização ocorre através do processo de metátese, em que há troca de átomos de carbono entre as duplas ligações (Figura 2). O termo 'metátese' tem origem nas palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar), refletindo com precisão a essência desse mecanismo.

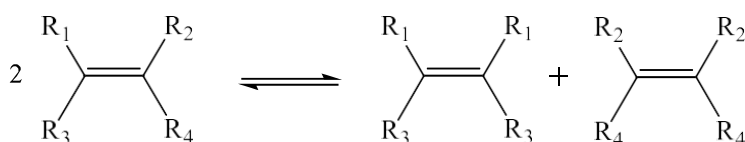


Figura 2. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

A etapa de iniciação da reação é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo carbênico para ocorrer a formação do intermediário metalaciclobutano, seguido da formação da primeira unidade polimérica. Embora o complexo resultante apresente uma estrutura diferente devido ao monômero incorporado, sua reatividade em relação as olefinas cíclicas é semelhante a do iniciador. Esta etapa é muito importante, pois ela se

desenvolve quando os ligantes L na esfera de coordenação do complexo propiciam uma organização eletrônica e estérica junto ao centro metálico.

Na etapa de propagação, a nova espécie metal carbeno reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma sequência de reações de forma similar à etapa de iniciação. Este processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero, caracterizando uma polimerização viva (“*living polymerization*”). A reação pode ser finalizada pela adição de um agente de terminação de cadeia (Figura 3). A função deste reagente pode estar envolvida na remoção e desativação seletiva do metal na extremidade do polímero em crescimento ou na instalação de um grupo funcional no lugar do metal.

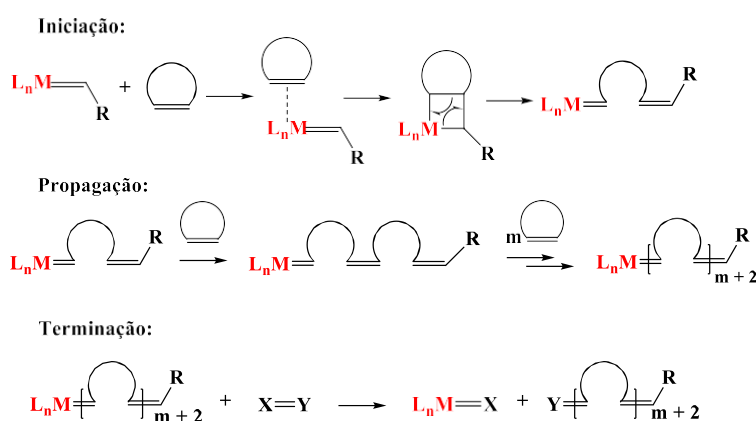


Figura 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

Os sistemas catalíticos para metátese de olefinas podem ser classificados em três tipos: (i) espécies que contém a ligação metal-carbeno, como os catalisadores de Grubbs, que compõe o sistema mais eficiente conhecido para as reações de metátese¹¹⁻¹⁵; (ii) metais mono- ou dialquilados que podem produzir a espécie ativa metal-carbeno e (iii) pré-catalisadores que não apresentam a ligação metal-carbeno nem grupos alquil e como consequência, a espécie ativa precisa ser gerada *in situ* de outra maneira. Em particular, os carbenos da terceira classe são relevantes para este trabalho, uma vez que são robustos e podem catalisar a ROMP de olefinas menos tensionadas.^{16,17} Neste caso, é necessário a adição de uma fonte de carbeno no meio reacional para a formação da espécie ativa (M=C) *in situ*. Frequentemente, diazo compostos são empregados para essa finalidade, uma vez que o átomo de carbono sp^2 é inserido no centro metálico acompanhado do

desprendimento de N_2 , como mostra a Figura 4.

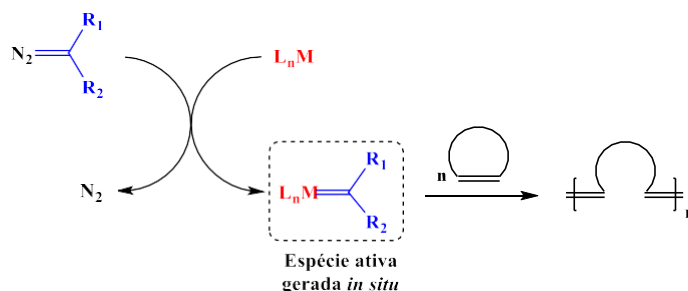


Figura 4. Formação da espécie ativa $M=C$ a partir da reação com diazocomposto.

Fonte: Elaborado pelo autor

1.2 Polimerização vinílica

O norborneno também pode ser polimerizado preservando a unidade estrutural bicíclica intacta, ou seja, promover o rompimento apenas do componente π da ligação, de maneira semelhante a uma polimerização de olefina clássica. Na polimerização via adição ou também denominada vinílica, os produtos não contêm insaturações conferindo uma estabilidade importante para o polímero gerado. Embora a polimerização vinílica do norborneno seja menos difundida, o poli(vinil-norborneno) é certamente um polímero valioso e destaca-se pelas suas propriedades mecânicas, resistividade ao calor, boa solubilidade em solventes orgânicos e transparência.¹⁸

Alguns complexos de paládio apresentam atividade sem a necessidade do uso de um co-catalisador. Normalmente, esses sistemas são catiônicos, apresentam contra íons com interações fracas e ligantes coordenados fracamente ao centro metálico. Entretanto, a maioria dos complexos são inativos e requerem o uso de um co-catalisador para que a ativação do pré-catalisador ocorra.²⁰ O metilaluminoxano (MAO) é frequentemente utilizado como co-catalisador nas reações que envolvem a inserção de olefinas no centro metálico. As etapas de ativação das espécies metálicas ativadas pelo MAO não são bem estabelecidas.²⁰⁻²³ Entretanto, investigações reportadas indicam que a polimerização vinílica do norborneno é iniciada pela coordenação da olefina ao sítio vacante do complexo metálico mono-alquilado para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, seguido de um rearranjo das ligações para a formação da primeira unidade polimérica. Na etapa de propagação, o complexo metálico mono-alquilado reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma sequência de reações. Este

processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal alquil continua presente em uma das extremidades do polímero (Figura 5).

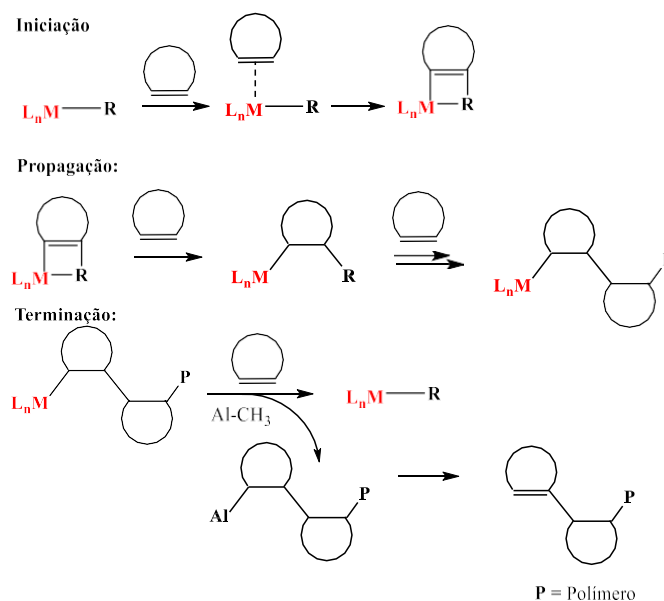


Figura 5. Ilustração do mecanismo geral para a reação de polimerização vinílica de uma olefina cíclica.

Fonte: Adaptado de NOZAKI (2010).

1.3 Funcionalização do norborneno

As propriedades dos poli(NBE)s obtidos não dependem apenas do sistema catalítico e rotas envolvidas, mas também da natureza do substrato. As possibilidades sintéticas para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados são extremamente amplas a partir do uso de diferentes derivados do norborneno. Os polinorbornenos podem ser projetados para diferentes aplicações a partir do uso de substituintes variados nas unidades monoméricas, gerando diferentes composições nos polímeros. Nesta direção, a polimerização de norbornenos substituídos permite o desenvolvimento de novos polímeros com uma ampla variedade de propriedades para a engenharia de novos materiais de alto desempenho.¹⁰

A polimerização vinílica do norborneno leva a formação de uma estrutura saturada a partir da cadeia principal do polímero. Assim, materiais termicamente e quimicamente mais estáveis podem ser preparados em comparação com os produtos da metátese. Embora a polimerização vinílica seja termodinamicamente mais favorável do que a ROMP²⁴, é mais sensível à presença de substituintes no substrato. Assim, norbornenos

substituídos por grupos hidrocarbonetos, compõem uma importante classe de monômeros adequados para a polimerização via ROMP e adição. Esta classe de monômeros derivados do norborneno contribui para a atividade do catalisador uma vez que eles contêm substituintes inertes e, fornecem uma oportunidade para excluir interações entre a espécie cataliticamente ativa e o grupo substituinte. Além disso, a incorporação dessas unidades monoméricas em polinorbornenos de adição, especialmente grupos fenil, permitem regular a solubilidade, propriedades mecânicas e Tg dos polímeros resultantes, já que o produto da adição é frequentemente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.¹²⁻¹⁶

1.3.1 Reação de Heck redutiva

A reação de Heck é conhecida como uma das ferramentas mais poderosas para a formação de ligações C-C, desde que Mizoroki²⁵ e Heck²⁶ descobriram a arilação e vinilação de olefinas catalisadas a partir de complexos de Pd. Esta metodologia é atrativa do ponto de vista sintético devido à alta seletividade e o uso de condições brandas, além de estar associada ao emprego de reagentes de baixa toxicidade e baixo custo, demonstrando-se uma excelente alternativa para a funcionalização do norborneno. A reação de acoplamento é realizada com o uso de um catalisador de metal de transição para mediar a reação entre um haleto de arila e a olefina (Figura 6). O mecanismo de reação inclui quatro etapas: (I) A formação do complexo σ -aril-Pd^{II} ou σ -alquil-Pd^{II} via adição oxidativa; (II) Labilização de um ligante para gerar um sítio de coordenação vazio que será ocupado pela olefina; (III) Eliminação do hidrogênio β para gerar o produto do acoplamento; (IV) Regeneração do catalisador a partir da remoção de HX mediada pelo uso de uma base.

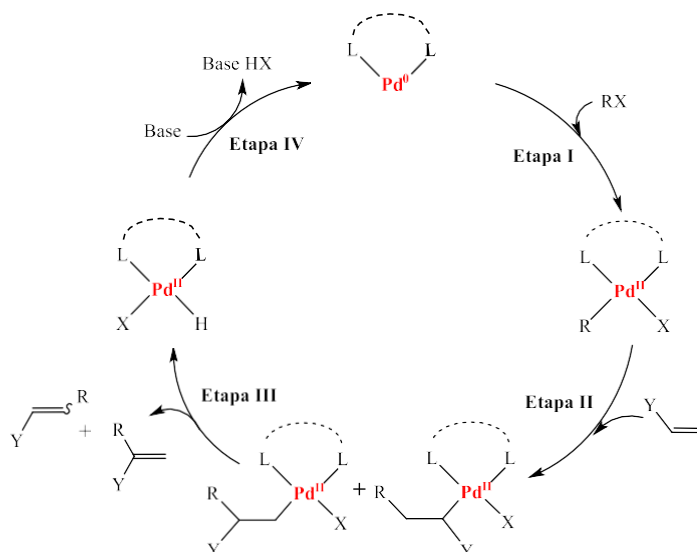


Figura 6. Mecanismo geral para reação de Heck.

Fonte: Adaptado de Ohshima (2004).

A espécie cataliticamente ativa da reação de Heck é um complexo de 14 elétrons do tipo $\text{PdL}_2(0)^{27}$ onde a presença dos ligantes é fundamental para que a adição oxidativa no Pd(0) ocorra em condições brandas de temperatura (Figura 6, Etapa I). Os ligantes frequentemente selecionados para perfazer a esfera de coordenação dos metais empregados nas reações de Heck, são principalmente fosfinas mono- ou bidentadas e derivados de fenantrolinas, que por sua vez também atuam como ligantes bidentados do tipo -N,N.

A geometria dos complexos é um ponto central para o sucesso da reação de Heck e vários estudos teóricos que visam a investigação e identificação das espécies ativas envolvidas na coordenação/inserção de olefinas em complexos de Pd^{II} têm sido reportados na literatura. O mecanismo envolvido na etapa de inserção é baseado em duas vias diferentes (Figura 7). O caminho A envolve a coordenação da olefina a partir da dissociação de um ligante neutro, enquanto a rota B está associada à dissociação de um ligante aniônico. Os dois sítios de coordenação do complexo são ocupados pela olefina e o fragmento R, portanto, o controle exercido pelo catalisador depende dos dois ligantes ainda coordenados, que são um neutro e outro aniônico para o caminho A, ou ambos neutros em um complexo catiônico para o caminho B.

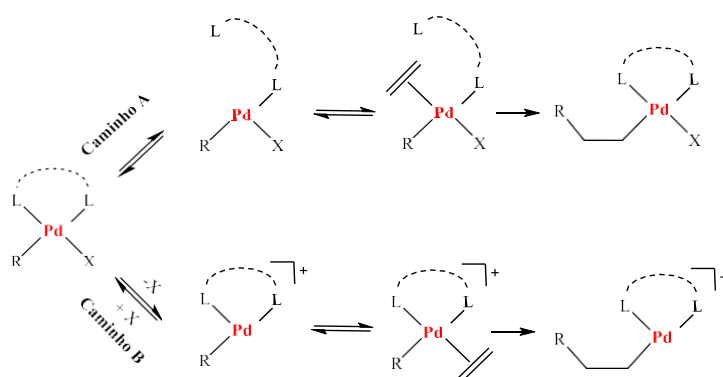


Figura 7. Processo de inserção da olefina ao centro metálico.

Fonte: Adaptado de Ohshima (2004).

A etapa de eliminação do hidrogênio β é estereoseletiva e ocorre de maneira *syn*²⁸. A eficiência desta etapa está relacionada com a facilidade da dissociação da olefina a partir do complexo $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-H}$. A eliminação do hidrogênio β é um processo reversível e uma dissociação mais lenta da olefina pode levar a formação de vários produtos devido a isomerização da dupla ligação. Entretanto, essa desvantagem pode ser eliminada em reações entre olefinas cíclicas e haletos de arila.²⁹⁻³¹ O catalisador é reciclado na última etapa da reação fechando o ciclo catalítico. Nesta etapa, a presença de uma base é necessária para transformar o $\text{L}_2\text{Pd}(\text{H})\text{X}$ no complexo inicial $\text{L}_2\text{Pd}(0)$. As bases tipicamente empregadas nas reações de Heck são triálquilaminas, principalmente a Et_3N e a menos difundida $^i\text{Pr}_2\text{Net}$ e também AcONa , K_2CO_3 , etc.²⁸

1.4 Planejamento do catalisador

No âmbito da catálise homogênea, a incorporação de um segundo centro metálico a um complexo mononuclear tem se revelado uma estratégia promissora para potencializar ainda mais as capacidades catalíticas. Embora os complexos mononucleares tenham emergido como catalisadores versáteis em virtude de suas estruturas bem definidas e propriedades ajustáveis, os complexos heterobimetálicos representam um avanço significativo neste campo.

Complexos heterobimetálicos demonstraram ser excelentes catalisadores de polimerização por inserção/coordenação. Os sistemas catalíticos que apresentam dois centros metálicos diferentes podem apresentar vantagens sobre os monometálicos e até homobimetálicos por alguns motivos. Catalisadores heterobimetálicos podem ser ajustados simplesmente trocando metais sem a necessidade de modificar a estrutura do

ligante. As inúmeras possibilidades de combinações diferentes entre dois metais, proporcionam uma nova dimensão para a projeção de novos catalisadores e podem complementar as estratégias tradicionais que se concentram em fazer variações estruturais ou eletrônicas a partir dos ligantes. Em alguns sistemas, ambos os íons metálicos estão diretamente envolvidos na catálise, enquanto em outros a catálise envolve um centro metálico e, a presença do metal secundário tem a função de modular a reatividade do metal principal.³²

Os complexos heterobimetálicos surgiram como catalisadores potentes para a ROMP. A combinação de um metal de transição (Ru, Mo ou W) e um metal do grupo principal (Al, B ou Si) demonstrou notável atividade na polimerização de olefinas cíclicas. A utilização de complexos heterobimetálicos como catalisadores bifuncionais em reações de polimerização não tem sido explorada. Motivados pelas vantagens da utilização de complexos contendo dois centros metálicos distintos em reações de polimerização, recentemente, nosso grupo reportou o uso de complexos heterobimetálicos como catalisadores bifuncionais capazes de mediar as reações de ROMP de norborneno e polimerização de etileno.³² Estes complexos foram capazes de gerar poli(norbornenos) e poli(etilenos) com bons valores de rendimentos e controle satisfatório sobre a polidispersidades das cadeias. Essa abordagem promissora abriu novos caminhos para a copolimerização de monômeros mecanisticamente incompatíveis a partir de um catalisador de componente único, no qual cada metal tem a capacidade de mediar um mecanismo específico.

1.4.1 Configuração do centro metálico para mediar as reações de ROMP

Catalisadores específicos são necessários para as reações de ROMP a fim de alcançar os requisitos necessários para satisfazer uma polimerização controlada. Neste sentido, os complexos empregados devem apresentar algumas características para atuarem de maneira eficiente. Os principais pré-requisitos que um catalisador deve conter são: (1) exibir uma cinética de iniciação rápida; (2) mediar a polimerização impedindo as reações de transferência de cadeia; (3) exibir boa solubilidade em solventes orgânicos comuns; (4) devem ser robustos, estáveis ao ar, à umidade e a grupos funcionais.

Uma grande diversidade de catalisadores em reações de ROMP tem sido testados a partir de complexos de Ru, W, Mo, Ti, Ta, Nb, V, Re, etc.³³⁻³⁶ Entretanto, tem sido demonstrado que metais de transição das séries intermediárias e finais são especialmente

mais estáveis em relação a grupos funcionais polares (Figura 8) e, por meio da escolha adequada dos ligantes, podem exibir atividade comparável aos metais de transição das séries iniciais.^{33,34}

Ti/Ta	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefina
Álcool	Álcool	Álcool	Ácidos
Aldeído	Aldeído	Aldeído	Álcool
Cetona	Cetona	Olefina	Aldeído
Éster/Amida	Olefina	Cetona	Cetona
Olefina	Éster/Amida	Éster/Amida	Éster/Amida

↑
Reatividade

Figura 8. Tolerância a grupos funcionais de vários catalisadores de metátese de olefinas.

Fonte: Elaborado pelo autor

Dentre os vários metais empregados 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 baixo custo e a ampla faixa de estados de oxidação acessíveis. Essa habilidade de coordenação a uma variedade de ligantes e em diferentes estados de oxidação potencializa a capacidade de complexos de Ru atuarem como catalisadores devido a possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos. Em especial, 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.³⁷ Tal característica torna os complexos de Ru^{II} uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP. Vários catalisadores de rutênio têm sido reportados para mediar reações de ROMP e demonstraram ser eficazes para polimerizar uma variedade de olefinas cíclicas.¹⁷⁻¹⁹ Em especial, complexos de rutênio contendo trifenilfosfina (PPh₃) combinada a diferentes tipos de ligantes, como *p*-cimeno, bases de Schiff, e carbenos *N*-heterocíclicos com uma fórmula geral [RuCl₂(PPh₃)(L)] têm sido investigados como catalisadores ROMP.³⁸

Os arenos destacam-se na química de coordenação e na catálise homogênea devido à sintonia eletrônica e pela estabilidade que conferem aos complexos organometálicos, em especial complexos de Ru^{II}. A presença do ligante aromático estabiliza e protege o centro metálico, impedindo a oxidação rápida a rutênio^{III}, um

comportamento um pouco diferente daquele observado para complexos do tipo Ru-fosfina. Os arenos possuem uma capacidade de modular a densidade eletrônica promovida entre os ligantes e o centro metálico através de uma ligação de retrodoação de caráter π .³⁹ A presença da ligação π areno-Ru^{II} exerce uma grande influência sobre a reatividade química dos compostos deste tipo. Existe um equilíbrio entre a ligação σ , formada pela interação dos orbitais moleculares $p\pi$ ligantes preenchidos, do areno, com o orbital σ receptor do rutênio. A retrodoação π da ligação envolve a interação de um orbital $4d^6$ do metal com a orbital $p\pi^*$, vazio, do areno. Os ligantes η^6 -arenos coordenam-se ao centro metálico ocupando três sítios de coordenação em uma estrutura conhecida como “*half sandwich*” comumente chamada de banquetta de piano, onde os outros três sítios vazios do metal podem ser ocupados por outros ligantes.⁴⁰ Além disso, os grupos substituintes podem ser modificados para ajustar as propriedades dos complexos.

As fosfinas, por sua vez, compõem a mais versátil classe de ligantes neutros para reações de metátese uma vez que os parâmetros eletrônicos e estéricos podem ser facilmente ajustados a partir da variação dos grupos R. Além disso, é possível encontrar um grande número de fosfinas polidentadas (bis-, tris-, tetra, penta- e hexafosfinas são conhecidas) que podem adotar uma geometria de coordenação específica. A trifenilfosfina (PPh₃) em especial, apresenta uma forte característica π -aceptora e além disso, estudos demonstram que este ligante é capaz de estabilizar a espécie ativa Ru=C, característica importante para o desempenho da catálise.⁴¹

A combinação estratégica de ligantes arenos e amina tem se mostrado uma abordagem extremamente promissora no design de catalisadores de rutênio(II) altamente eficientes e versáteis. Os ligantes aminas, quando combinados com arenos em complexos de rutênio, complementam as propriedades eletrônicas e estéricas do sistema de maneira notável. As aminas, sendo ligantes σ -doadores, aumentam a densidade eletrônica no centro metálico, enquanto os arenos, como discutido anteriormente, proporcionam estabilidade e modulação eletrônica através da ligação π . Além disso, a presença do ligante aromático estabiliza e protege o centro metálico, impedindo a oxidação rápida a rutênio(III) Esta combinação resulta em complexos com uma distribuição eletrônica balanceada, o que é crucial para o controle da reatividade e seletividade em processos catalíticos. Os complexos de Ru^{II} contendo ligantes areno e amina têm demonstrado excelente desempenho em diversas reações catalíticas, incluindo hidrogenação, transferência de hidrogênio, e reações de acoplamento C-C.⁴²

Uma outra estratégia interessante para o desenvolvimento de novos catalisadores heterobimetálicos é combinar fosfinas e aminas no mesmo centro metálico. Apesar das aminas alifáticas NR_3 só fazerem ligações- σ , a capacidade doadora- σ amina \rightarrow M pode também ser modulada em função dos substituintes “R”; isto é, doadora- σ forte (com R = hidrocarbonetos saturados) ou fraca (com R = hidrocarbonetos aromáticos). As aminas só podem apresentar capacidade receptora- π quando fizerem parte de anéis aromáticos, tais como em compostos *N*-piridínicos. Dessa forma, aminas podem também ser empregadas como ligantes ancilares de forma similar aos arenos, apresentando também diferentes efeitos eletrônicos e estéricos.⁴³⁻⁴⁵

1.4.2 Configuração do centro metálico para mediar as reações de Heck redutiva e polimerização vinílica

O paládio tem se destacado como um metal de transição excepcionalmente versátil e eficiente em catálise, particularmente em reações de polimerização vinílica e acoplamento de Heck. Suas propriedades únicas o tornam uma escolha promissora para o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais, capazes de mediar uma ampla gama de transformações químicas. Na polimerização vinílica do norborneno, os pré-catalisadores baseados em Pd apresentam atividades comparáveis às dos complexos de Ni, que são tradicionalmente mais estudados. A versatilidade dos complexos de Pd(II) permite sua aplicação em diversas reações, o que é crucial para explorar o caráter multifuncional do catalisador. Esta característica torna o Pd uma alternativa interessante ao Ni, especialmente quando se busca um catalisador capaz de mediar múltiplas transformações.

Além disso, o Pd é reconhecido como o metal de escolha para reações de acoplamento, incluindo a reação de Heck. A acessibilidade do par redox Pd(0)/Pd(II) é fundamental para estas reações, oferecendo uma vantagem sobre complexos de Ni, que podem sofrer oxidação em um elétron.⁴⁶ Os catalisadores de Pd geralmente exibem uma notável tolerância a diversos grupos funcionais, permitindo a funcionalização de monômeros e, conseqüentemente, a modulação das propriedades dos polímeros resultantes. Uma característica particularmente vantajosa dos complexos de Pd(II) é sua estabilidade ao ar e à umidade, facilitando seu manuseio e aplicação. Embora o custo do Pd seja uma consideração importante, estudos têm demonstrado que concentrações mais

baixas de catalisadores de Pd podem produzir resultados eficientes em diversas reações, incluindo a polimerização vinílica e a reação de Heck. Isso se traduz em condições reacionais mais brandas, com temperaturas mais baixas e tempos de reação mais curtos, tanto para processos de polimerização quanto para reações de acoplamento.^{26,28}

Na reação de Heck, o Pd se destaca por sua capacidade de formar ligações C-C entre substratos adequadamente funcionalizados com alta estéreo- e regioseletividade. Os catalisadores de Pd geralmente proporcionam excelentes rendimentos em comparação com outros metais de transição, tanto na polimerização vinílica quanto nas reações de acoplamento. Outra vantagem significativa do uso de complexos de Pd é a facilidade da compreensão dos mecanismos reacionais, o que é valioso tanto para o estudo da polimerização vinílica quanto para as reações de Heck. Este entendimento mais claro dos processos catalíticos permite o design racional de catalisadores mais eficientes e seletivos. Em suma, a versatilidade, eficiência e tolerância a grupos funcionais fazem do Pd uma escolha superior para o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais. Sua capacidade de mediar eficientemente tanto a polimerização vinílica quanto reações de acoplamento, como a reação de Heck, sob condições relativamente brandas, torna os complexos de Pd particularmente atrativos para o design de sistemas catalíticos avançados e multifuncionais.

Os ligantes base de Schiff derivados de grupos salicilatos comportam-se como ligantes flexíveis na coordenação ao metal e normalmente são coordenados através do átomo de oxigênio desprotonado e o nitrogênio do grupo azometina.⁷³ Na base de Schiff, o nitrogênio e outros átomos doadores, como o oxigênio, desempenham um papel fundamental na química de coordenação, uma vez que são capazes de formar complexos estáveis com íons metálicos. Esta característica é fundamental para o sucesso da catálise uma vez que os complexos gerados são preservados nas reações catalíticas quando são empregadas altas temperaturas e, também na presença de misturas. Nesta direção, estudos prévios também demonstraram que complexos de paládio contendo ligantes bidentados do tipo [N,O], ou bases de Schiff, apresentaram atividade catalítica eficiente na polimerização vinílica do norborneno.¹⁸

Uma outra classe interessante de ligantes do tipo base de Schiff conhecida pelo modo de coordenação versátil é a tiossemicarbazona (TSC), que se destaca no grupo de ligantes com a presença do átomo de enxofre.⁴⁷⁻⁵⁰ Os catalisadores típicos inicialmente empregados nas reações de Heck foram os complexos $[Pd(PPh_3)_4]$ e $Pd(OAc)_2/PPh_3$. Entretanto, diferentes complexos de Pd baseados em ligantes do tipo TSC, com eficiência

catalítica considerável, têm sido reportados.^{51,52}

Os complexos de metais de transição contendo ligantes com átomos doadores como N, S ou N, S, O são conhecidos por exibir propriedades eletrônicas e estereoquímicas interessantes. Os ligantes TSCs do tipo $R^1R^2C=N^1-N^2(H)-C(=S)N^3R^3R^4$ apresentam quatro sítios de coordenação potenciais (três N e um S) e, além disso, a reação com grupos funcionais de compostos carbonílicos também podem gerar um local de coordenação adicional a partir da tiossemicarbazida. A capacidade de coordenação dos ligantes TSCs é atribuída à deslocalização da densidade eletrônica distribuída sobre o sistema $R^1R^2C=N^1-N^2(H)-C(=S)N^3R^3R^4$, que pode ser modulada a partir da modificação dos substituintes R^3 e R^4 no átomo de N terminal. Os substituintes no carbono da azometina dos ligantes TSC também influenciam no modo de coordenação ao centro metálico. Estudos demonstraram que a capacidade de coordenação dos TSCs aumenta acentuadamente quando substituintes contendo átomos de nitrogênio ou oxigênio são adicionados no carbono da azometina.^{53,54} As propriedades diferenciadas dos ligantes TSCs têm atraído muito interesse principalmente, em explorar o comportamento na coordenação com diferentes íons metálicos.

1.5 Proposta do trabalho

Em nosso grupo de pesquisa, complexos mononucleares de Ru^{II} não-carbênicos têm sido investigados como mediadores em reações de ROMP e muitos desses compostos têm exibido boa atividade, formando polímeros e copolímeros em altos rendimentos, com diferentes características térmicas e morfológicas.⁵⁵⁻⁶⁴ Entre esses pré-catalisadores, compostos do tipo Ru^{II} -amina combinados a ligantes fosfinas produziram polímeros de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD) a partir da reação ROMP com bons valores de rendimento e grau de controle. Recentemente, nosso grupo de pesquisa também reportou a síntese do primeiro exemplo de complexo heterobimetálico do tipo Ru^{II}/Ni^{II} como catalisador em reação de ROMP e polimerização de etileno.³²

Neste trabalho, dois sistemas heterobimetálicos diferentes foram desenvolvidos para atuarem como catalisadores multifuncionais em reações mecanisticamente distintas. Inicialmente, o sistema heterobimetálico proposto baseou-se no complexo heterobimetálico $[RuCl_2(PPh_3)(\mu-Pip-Schiff)Pd(PPh_3)Cl]$ (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**) com a presença de um ligante do tipo base de Schiff, formado *in situ*, para atuar como ponte entre os dois centros metálicos. O complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foi desenvolvido para atuar como catalisador

multifuncional nos mecanismos de ROMP e polimerização vinílica do norborneno, e no acoplamento dessas reações via catálise tandem a partir do centros metálicos de Ru^{II} e Pd^{II}, respectivamente (Figura 9). Outra configuração proposta para o sistema heterobimetálico baseou-se em complexos do tipo [RuCl₂(*p*-cimeno)μ-(4-aminopiridina)Pd(tsc)] para atuarem como catalisadores multifuncionais nas reações de Heck e ROMP do monômero funcionalizado. Para a obtenção dos complexos heterobimetálicos, os complexos monometálicos de Pd foram desenvolvidos com a presença da 4-aminopiridina como ligante ancilar, para atuar como ponte entre os dois metais a partir da coordenação ao Ru pelo grupo -NH₂ (Figura 9). Neste sistema catalítico, o centro metálico de Pd atuará nos mecanismos de Heck e polimerização vinílica enquanto o centro de Ru é capaz de mediar a reação de ROMP. A atividade catalítica dos fragmentos monometálicos de Ru (mono-Ru) e Pd (mono-Pd) para as duas propostas também foi investigada a fim de obter um parâmetro compartilhado entre os sistemas mono- e heterobimetálicos.

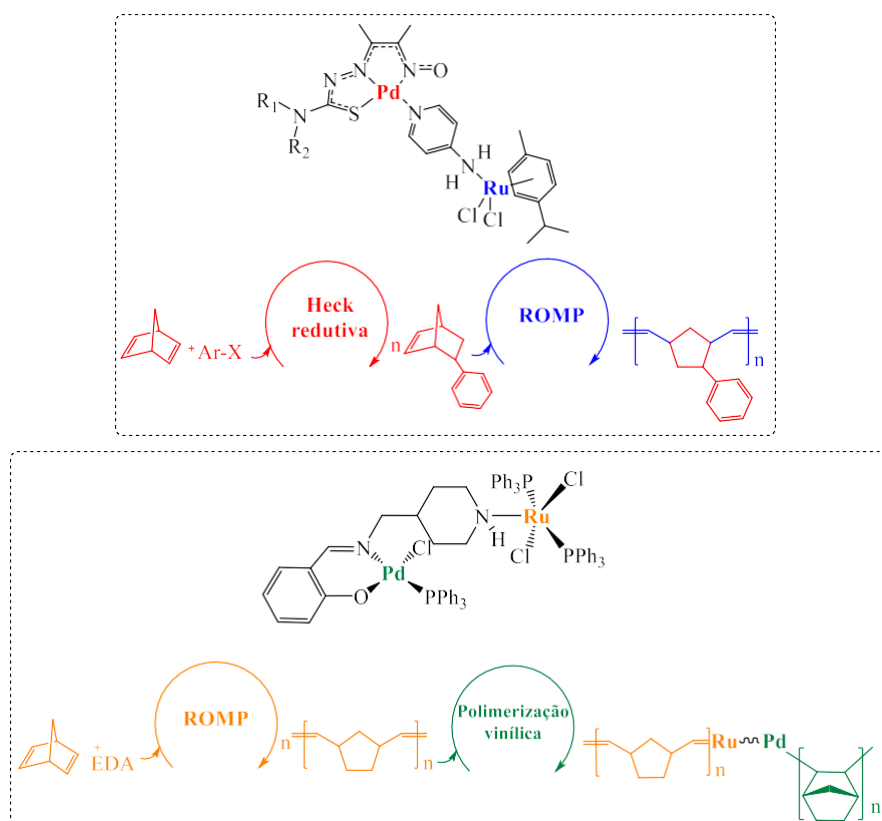


Figura 9. Complexos heterobimetálicos Ru-Pd^L e Ru^{Pip}-Pd^{Sc} propostos para atuar no acoplamento de diferentes mecanismos de reação.

Fonte: Elaborado pelo autor

2 OBJETIVOS

Sintetizar complexos heterobimetálicos de Ru^{II} e Pd^{II} e testá-los como precursores catalíticos em reações de Heck redutiva, ROMP e polimerização vinílica do norborneno e no acoplamento Heck redutiva/ROMP e ROMP/Polimerização vinílica

✓ **Objetivos específicos**

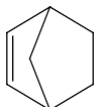
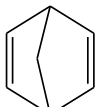
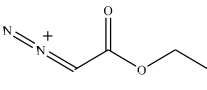
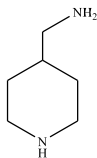
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos monometálicos [(PPh₃)PdCl(Salicilideno-metil-ciclohexilamina)] (**mono-Pd^{Sc}**) e e [RuCl₂(PPh₃)₂(pip-NH₂)] (**mono-Ru^{Pip}**).
- ❖ Sintetizar e caracterizar o complexo heterobimetálico [RuCl₂(PPh₃)(μ-Schiff-pip)Pd(PPh₃)Cl] (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**).
- ❖ Aplicar os complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** como precursores catalíticos em reações ROMP e os complexos **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em reações de polimerização vinílica do norborneno (NBE).
- ❖ Aplicar os complexos **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** como precursores catalíticos no acoplamento ROMP/Polimerização vinílica via catálise tandem.
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos monometálicos [Pd(N,N,S-tsc)(4-aminopiridina)] (**mono-Pd^L**)
- ❖ Sintetizar e caracterizar o complexo heterobimetálico [RuCl₂(*p*-cimeno)(μ-4-aminopiridina)Pd(tsc)] (**Ru-Pd^L**)
- ❖ Avaliar os complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L como precursores catalíticos em reações de Heck e o complexo Ru-Pd^L em reações de ROMP.
- ❖ Aplicar os complexos Ru-Pd^L como precursores catalíticos no acoplamento Heck redutiva/ROMP via catálise tandem.
- ❖ Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos.
- ❖ Avaliar os mecanismos envolvidos na ativação dos complexos e correlacionar com as atividades observadas.

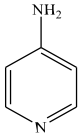
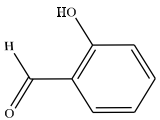
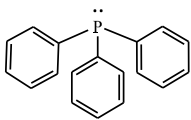
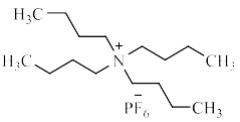
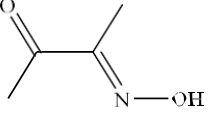
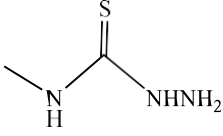
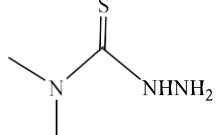
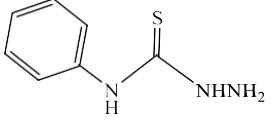
3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás nitrogênio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados a linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau analítico/HPLC. Os reagentes 4-(aminometil)piperidina (pip-NH₂), 4-aminopiridina (NH₂-Py), salicilaldeído, trifenilfissina, cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.xH₂O), cloreto de paládio (II) (PdCl₂), metanol (MeOH), etanol (EtOH), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (*n*-Bu₄NPF₆), metilaluminoxano (MAO), norborneno (NBE), norbornadieno (NBD), diacetilmonoxime, 4-metil-3-tiossemicarbazida, 4,4-dimetil-3-tiossemicarbazida, 4-feniltiossemicarbazida e etildiazoacetato (EDA) foram utilizados como recebidos, com suas propriedades descritas na Tabela 1. O diclorometano (CH₂Cl₂) foi seco com hidreto de cálcio (CaH₂) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark.

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrut./Fórmula	Pur.	P.F (°C)	P.E. (°C)
Norborneno	94,15		99%	44- 46	96
Norbornadieno	92,14		97%	-20	350
Etildiazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140- 141
4- (aminometil)piperidin a (pip-NH ₂)	114,19		99%	25	200

4-amino(piridina)	108,14		98%	-8	230
Salicilaldeído	122,12		98%	-7	197
Trifenilfosfina (PPh ₃)	262,29		98%	80	360
Cloreto de Rutênio hidratado	207,43	RuCl ₃ .xH ₂ O	40-49 %	-	-
Cloreto de Paládio	177,33	PdCl ₂	99,9%	140	-
Metilaluminoxano (MAO)	-	[(CH ₃) _{0,95} (n- C ₈)H ₁₇] _{0,05} AlO] _n	10%	-	-
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (n-NH ₄ PF ₆)	387,43		98 %	244	-
Diacetil monoxime	101,10		99%	-	-
4-metil-3- tiossemicarbazida	105,16		97%	-	-
4,4-dimetil-3- tiossemicarbazida	119,19		98	-	-
4- Feniltiossemicarbazid a	167,23		99%	-	-

3.2 Instrumentação e análises

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 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 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 de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos compostos em diclorometano (CH_2Cl_2) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 200 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV-2600. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.3 Espectroscopia de massas MALDI-TOF

Análises de MALDI-TOF foram realizadas em um equipamento Bruker Daltonics autoflex III smartbeam, equipado com um laser Nd: YAG modificado (330-360, 495-540, 808, 990-180 nm). As medições foram realizadas no modo positivo usando configuração linear, com os seguintes parâmetros: tensão da fonte de íons 1 de 16,6 kV, tensão da fonte de íons 2 de 9 kV, 300 disparos de laser por espectro a uma taxa de 100 Hz. 1,5-diaminonaftaleno foi utilizado como matriz dissolvido em diclorometano (0,1 mg/mL) e aplicado no local contendo a amostra complexa em MeCN. Este equipamento pertence ao Laboratório de Proteômica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para as análises, foi utilizado o solvente metanol, matriz α -ciano.

3.2.4 Determinação das estruturas cristalinas por difração de raios X (DRX)

Os estudos por difração de raios X foram realizados em um difratômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com sistema OXFORD de baixa temperatura. Foi utilizada radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), com monocromador de grafite. Procedimentos padronizados foram aplicados para a redução dos dados e correção de absorção. As soluções e refinamentos das estruturas foram realizados utilizando os programas SHELXS97 e SHELXL2014, respectivamente.⁶⁵ As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas e tratadas com a opção “riding model” do programa SHELXL2014. Mais detalhes sobre a coleta dos dados e refinamento das estruturas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para **mono-Pd^{Me}**.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ OPd S	
Formula weight	386.76	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/a	
Unit cell dimensions	a = 15.1417(13) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 6.3172(4) Å	$\beta =$
		116.772(7)°.
	c = 16.6878(15) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1425.1(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.803 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.454 mm ⁻¹	
F(000)	776	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	4.888 to 29.223°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -8 ≤ k ≤ 7, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	13048	
Independent reflections	3837 [R(int) = 0.0632]	
Completeness to theta = 25.242°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3837 / 0 / 185	
Goodness-of-fit on F ²	0.843	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0567	
R indices (all data)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.0609	
Extinction coefficient	0.0019(3)	
Largest diff. peak and hole	0.602 and -0.644 e.Å ⁻³	

3.2.5 Detalhes computacionais

A estrutura dos compostos em estudo foi otimizada e suas frequências vibracionais calculadas usando a teoria da densidade funcional (DFT) no nível do M06 funcional,⁶⁶ implementado em Gaussian 09,⁶⁷ usando o conjunto de base DGDZVP. As estruturas foram resolvidas usando o modelo IEFPCM.⁶⁸ Os espectros eletrônicos foram calculados para os primeiros 30 estados eletrônicos singletos, considerando também as moléculas solvatadas em diclorometano (IEFPCM), utilizando o funcional de densidade CAM-B3LYP combinado com o conjunto de bases def2-TZVPP de qualidade triple-zeta com dupla polarização. Os mapas estéricos topográficos das espécies ativas da polimerização vinílica e reações de ROMP foram obtidas usando o software SambVca 2.1 a partir das estruturas otimizadas dos complexos **mono-Pd^{Sc}**, **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.

3.2.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} e ³¹P{¹H} foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl₃ ou *d*⁶-DMSO a 25,0 ± 0,1 °C e transferidas via cânula para tubos de RMN. 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. As análises de RMN referentes aos ligantes e complexos tsc foram realizadas em equipamento da marca Bruker DRX-400 na Universidade de Liège na Bélgica em parceria com o professor Lionel Delaude durante o período de doutorado sanduíche.

3.2.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica - (EPR)

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.

3.2.8 Análise Elementar

Os teores dos elementos C, H, N e S foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo, utilizando o equipamento da Perkin-Elmer modelo CHN 2400 ou na Central Analítica do IQSC, utilizando o equipamento da CE Instruments modelo EA110 CHNS-O.

3.2.9 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 DMSO (mono-Pd^L e Ru-Pd^L) ou CH₂Cl₂ (mono-Ru, mono-Pd^{Sc} e Ru-Pd^{Pip}-Pd^{Sc}) como solventes e concentração dos complexos de 1×10^{-3} 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; ou carbono vítreo (GC) 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu₄PF₆) (0,1 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.

3.2.10 Cromatografia Gasosa (CG)

Os valores de conversão foram determinados por cromatografia gasosa (CG) com um sistema Varian 3900 GC equipado com FID e Injetor 1041 Packed e uma coluna Excel Capillary (Phase XL-: 30 M, Ø = 8,0 mm). Anisol foi utilizado como padrão interno com a seguinte rampa de aquecimento: 2°C/min até 270 °C, mantida por 2 min; 4°C/min até 300°C. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise da Universidade de Liège (Bélgica) do Professor Lionel Delaude.

3.2.11 Cromatografia de permeação em gel - (GPC/SEC)

As massas moleculares e a distribuição da massa molecular dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um desgaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, Ø = 8,0 mm). O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a 40 °C com um fluxo de 1,0 mL min⁻¹. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA e, de poliSt para os polímeros de poli(NBE) 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 µm) 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.

3.3 Reações de síntese dos complexos

3.3.1 Síntese do complexo precursor $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip-NH_2)]$ (*mono-Ru^{Pip}*)

Para a síntese do complexo precursor $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip-NH_2)]$ (**mono-Ru^{Pip}**) (Figura 10), dissolveu-se 0,40 mmol de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (0,40g) e 0,80 mmol da amina 4-(aminometil)piperidina (64,0 µL) em 25 mL de acetona e deixou-se a mistura mediante agitação por 4 h para a formação de um precipitado de cor rosa. Em seguida, o precipitado rosa formado foi filtrado, lavado com éter etílico gelado e seco sob vácuo com um rendimento médio de 68%.

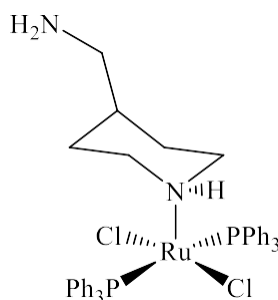


Figura 10. Estrutura do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip-NH_2)]$ (**mono-Ru^{Pip}**).

Fonte: Elaborado pelo autor

[RuCl₂(PPh₃)₂(pip-NH₂)] (mono-Ru^{Pip}): Cor: rosa claro. Rendimento: 63%. Análise elementar para: C₄₂H₄₄Cl₂N₂Ru: calculado: C 62,22; H 5,47; N 3,46; encontrado: C 62,48; H 5,83; N 3,21. UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [10² L mol⁻¹ cm⁻¹]): 230 (1,26), 260 (0,97), 346 (0,15), 640 (0,09). FTIR (cm⁻¹): 3255 ν (N-H), 3058 ν (C-H), 1585-1433 ν (C=C), 1089 ν (P-C), 287 ν (Ru-Cl). RMN de ³¹P{¹H} (CDCl₃, 202,46 MHz, δ): 62,19, 44,38. MALDI-TOF (CHCl₃) calcul./encontrado (*m/z*): [mono-Ru^{Pip}]+H⁺ 811,1479/811,1387. EPR: Nenhum sinal foi observado.

3.3.2 Síntese do complexo [PdCl(PPh₃)(Schiff-pip)] (mono-Pd^{Sc})

Uma solução de NaOH (0,05 mmol) em metanol foi adicionada a uma solução contendo a base de Schiff em metanol e a mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por 2 h. A solução foi transferida com o auxílio de uma cânula para um Schlenk de 50 mL contendo o precursor [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,05 mmol). A mistura foi mantida sob refluxo e agitação durante 4 h. O precipitado amarelo obtido correspondente ao complexo mono-Pd^{Sc} (Figura 11) foi então filtrado e lavado com metanol e éter etílico e seco sob vácuo.

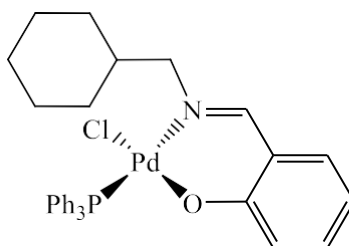


Figura 11. Estrutura do complexo **mono-Pd^{Sc}**.

Fonte: Elaborado pelo autor

[PdCl(PPh₃)(Schiff-pip)] (mono-Pd^{Sc}): Cor: amarelo. Redimento: 86%. Análise Elementar para C₃₂H₃₃ClNOPPd: C, 61,95; H, 5,36; N, 2,26. Encontrado: C, 61,97; H, 5,33; N, 2,22 %. a) UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]): 230 (99,19), 260 (54,60), 283 (23,80), 397 (8,95). b) FTIR (cm⁻¹): 3047 ν (C-H) *sp*², 2972-2770 ν (C-H) *sp*³, 1080 ν (P-C), 1428 e 746 ν (C=C)_{ar}, 1623 ν (C=N), 400 ν (Pd-Cl). RMN de ¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃): 7,48–7,39 (m, 16 H, CH_{ar} e CH=N), 7,26 – 7,20 (m, 2H), 6,89 – 6,83 (m,

1H), 6,58 (ddd, $J = 7,8, 6,9, 1,1$ Hz, 1H), 3,52 (s, 1 H, CH–N), 1,85–1,82 (m, 2H CH_{hex}), 1,72–1,59 (m, 3 H, CH_{hex}), 1,30–1,11 (m, 3 H, CH_{hex}), 0,97–0,88 (m, 2 H, CH_{hex}); ³¹P{¹H} RMN (CDCl₃, 161,98 MHz, δ): 23,24. EPR: Nenhum sinal foi encontrado.

3.3.3 Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)](μ-Pip-Schiff)Pd(PPh₃)Cl] (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**)

Para a síntese do complexo bimetálico [RuCl₂(PPh₃)](μ-Pip-Schiff)Pd(PPh₃)Cl] (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**), Figura 12, foram adicionados 15 mL de CH₂Cl₂ previamente seco e desairado a um Schlenk de 100 mL contendo os complexos precursores sendo, 150 mg do **mono-Ru^{Pip}** (0,185 mmol) e 129 mg do complexo [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0,185 mmol), seguido da adição de 24,0 μL de salicialdeído (0,222 mmol). O sistema foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente por 12h. O volume da solução foi então reduzido sob fluxo de gás nitrogênio. O sólido vermelho escuro resultante foi então lavado com éter etílico (3 × 5 mL) e seco sob vácuo obtendo um rendimento de 64%.

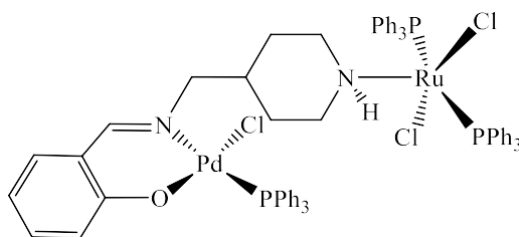


Figura 12. Estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)](μ-Pip-Schiff)Pd(PPh₃)Cl] (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**).

Fonte: Elaborado pelo autor

[RuCl₂(PPh₃)](μ-Pip-Schiff)Pd(PPh₃)Cl] (Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**):** Cor: vermelho escuro. Redimento: 64%. Análise elementar para C₆₇H₆₂Cl₃N₂P₃PdOPRu: calculado C, 61,06; H, 4,74; N, 2,13; encontrado C, 61,05; H, 4,73; N, 2,41. UV–Vis λ_{max} nm (ε_{max} [10² L mol⁻¹ cm⁻¹]): 233 (3,80), 355 (0,37), 395 (0,29), 636 (0,07). FTIR (cm⁻¹): 3264 ν(N–H); 3052 ν(C–H)_{ar}, 2964–2869 ν(C–H), 1622 ν(C=N), 1481–1437 ν(C=C), 1083 ν(P–C), 340 ν(Pd–Cl), 298 ν(Ru–Cl). RMN de ³¹P{¹H} (CDCl₃, 202,46 MHz, δ): 66,23, 44,18, 38,96, 32,59. MALDI-TOF (CHCl₃) cal/encontrado (m/z): -[Ru/Pd+NH₄]⁺: 1364,132/1364,323. EPR: Nenhum sinal foi observado.

3.3.4 Síntese dos ligantes Tiosemicarbazona (tsc) – H_2L

Os ligantes H_2L^{Me} , $H_2L^{Me,Me}$ e H_2L^{Ph} (Figura 13) foram sintetizados a partir de adaptações do método previamente reportado por Zahrtmann.⁶⁹ A uma solução de diacetilmonoxima (8.0 mmol) em uma mistura de 2:3 de EtOH:H₂O (10 mL) foi adicionada uma quantidade equimolar da respectiva tiosemicarbazida (H_2L^{Me} , $H_2L^{Me,Me}$ e H_2L^{Ph}). Em seguida, 0,5 mL de ácido acético foram adicionados para catalisar a reação. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por 4 h. Então o precipitado foi filtrado, lavado com n-hexano e seco sob vácuo. O sólido obtido foi recristalizado em etanol à quente para obtenção do produto final com valores de rendimento de 76-89%.

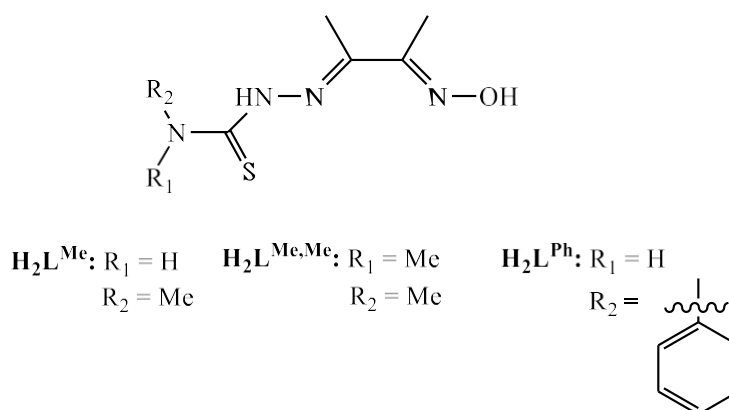


Figura 13. Estrutura dos ligantes H_2L^{Me} , $H_2L^{Me,Me}$ e H_2L^{Ph} .

Fonte: Elaborado pelo autor

(E)-2-((E)-3-(hidroxiimino)butan-2-ilideno)- N,N-metilhidrazina-1 carbotioamida

(H_2L^{Me}) : Cor: incolor. Rendimento: 83%. Análise elementar para $C_6H_{12}N_4OS$ (188,07 g mol⁻¹): calculado C, 38,28; H, 6,43; N, 29,76; S, 17,03; encontrado C, 38,32; H, 6,47; N, 29,84; S, 17,08. FTIR (cm⁻¹): 3353 ν (O-H), 3294, 3205 ν (N-H), 1605 ν (C=N)_{tsc}, 1543 ν (C=N)_{ox}, 1363 δ (O-H), 1005 ν (N-O), 829 ν (C=S). UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]): 301 nm (49,539). RMN de ¹H (400 MHz, *d*⁶-DMSO, δ /ppm): 11,54 (s, 1H, OH), 10,19 (s, 1H, =N-NH), 8,28 (s, 1H, NH), 3,03 (s, 3H, CH₃), 2,09 (s, 3H, (CH₃)CNOH), 2,03 (s, 3H, (CH₃)CNNH). RMN de ¹³C{¹H} (δ /ppm): 179,09; 155,08; 147,45; 31,63; 12,12; 9,88.

(E)-2-((E)-3-(hidroxiimino)butan-2-ilideno)-N,N-dimetilhidrazina-1 carbotioamida

$(H_2L^{Me,Me})$: Cor: incolor. Rendimento: 76%. Análise elementar para $C_7H_{14}N_4OS$ (202,09

g mol⁻¹): calculado C, 41,57; H, 6,98; N, 27,70; S, 15,85; encontrado C, 41,62; H, 7,17; N, 27,78; S, 15,97. FTIR (cm⁻¹): 3300 ν (O-H), 3254, 3180 ν (N-H), 1592 ν (C=N)_{tsc}, 1543 ν (C=N)_{ox}, 1358 δ (O-H), 1014, ν (N-O), 829 ν (C=S). UV-Vis λ_{\max} nm (ϵ_{\max} [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]): 297 nm (50,634). RMN de ¹H (400 MHz, *d*⁶-DMSO, δ /ppm): 11,50 (s, 1H, OH), 9,46 (s, 1H, =N-NH), 3,26 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,08 (s, 3H, (CH₃)CNOH), 1,97 (s, 3H, (CH₃)CNNH). RMN de ¹³C{¹H} (δ /ppm): 181,36; 177,79; 154,79; 148,55.

(E)-2-((E)-3-(hidroxiimino)butan-2-ilideno)-N-fenilhidrazina-1-carbotioamida

(**H₂L^{Ph}**): Cor: incolor. Rendimento: 89%. Análise elementar para C₁₁H₁₄N₄OS (250,09 g mol⁻¹): calculado C, 52,78; H, 5,64; N, 22,38; S, 12,81; encontrado 52,86; H, 5,70; N, 22,49; S, 12,89. FTIR (cm⁻¹): 3320 ν (O-H), 3262, 3159 ν (N-H), 1597 ν (C=N)_{tsc}, 1538 ν (C=N)_{ox}, 1358 δ (O-H), 1010 ν (N-O), 829 ν (C=S). UV-Vis λ_{\max} nm (ϵ_{\max} [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]): 303 nm (47,624). RMN de ¹H (400 MHz, *d*⁶-DMSO, δ /ppm): 11,65 (s, 1H, OH), 10,60 (s, 1H, =N-NH), 9,89 (s, 1H, NH), 7,59 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,68 Hz, Ph), 7,37 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,62 Hz, Ph), 2,21 (t, 1H, ³J_{HH} = 7,38 Hz, Ph), 2,18 (s, 3H, (CH₃)CNOH), 2,09 (s, 3H, (CH₃)CNNH). RMN de ¹³C{¹H} (δ /ppm): 177,39; 155,11; 148,76; 139,45; 128,62; 125,87; 12,49; 9,94.

3.3.5 Síntese dos complexos monometálicos de paládio [Pd(N,N,S-tsc)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^L)

Uma mistura contendo 1,0 mmol (26 mg) de *trans*-[PdCl₂(MeCN)₂] e 1,0 mmol do ligante (**H₂L^{Me}**, **H₂L^{Me,Me}** ou **H₂L^{Ph}**) em acetonitrila foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente por 1 h. Em seguida, 1,0 mmol (90 mg) de NH₂-Py aminopiridina e 140 μ L de Et₃N foram adicionados ao sistema. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 12h. O sólido obtido foi filtrado e lavado com MeCN para obtenção dos produtos com valores de rendimento de 73, 80 e 89 % para os complexos **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**, respectivamente (Figura 14).

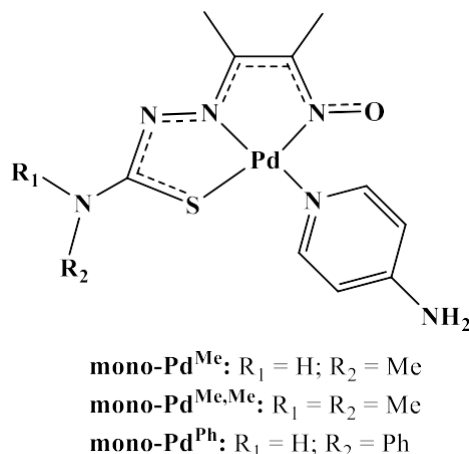


Figura 14. Estrutura dos complexos **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**.

Fonte: Elaborado pelo autor

[Pd(N,N,S-tsc-Me)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^{Me}): Cor: laranja. Rendimento: 73%. Análise elementar para C₁₁H₁₆N₆OPdS (386.01 g mol⁻¹): calculated C, 34,16; H, 4,17; N, 21,73; S, 8,29; encontrado C, 34,38; H, 4,35; N, 21,98; S, 8,48. FTIR (cm⁻¹): 3319, 3202 ν(N-H), 1614 ν(C=N)_{tsc}, 1522 ν(C=N)_{ox}, 1134 ν(N-O), 728 ν(C-S), 338 ν(Pd-S). UV-Vis λ_{max} nm (ε_{max} [L mol⁻¹ cm⁻¹]): 257 nm (41,364), 305 nm (31,659), 398 nm (12,437), 489 nm (4,643). RMN de ¹H 400 MHz, d⁶-DMSO, δ/ppm): 8,00 (d, 2H, ¹J_{HH} = 6,70 Hz, Ar), 7,12 (s, 1H, NH), 7,78 (s, 2H, NH₂), 6,50 (d, 2H, ¹J_{HH} = 4,67 Hz, Ar), 2,75 (d, 3H, ²J_{HH} = 5,42 Hz, NCH₃), 2,14 (s, 3H, (CH₃)CNO), 1,82 (s, 3H, (CH₃)CNN). RMN de ¹³C{¹H} (δ/ppm): 156,34; 151,60; 150,10; 109,65; 32,62; 13,56; 12,18.

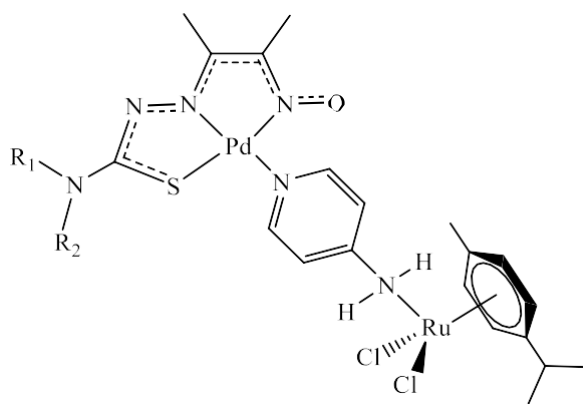
[Pd(N,N,S-tsc-Me,Me)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^{Me,Me}): Cor: Laranja escuro. Rendimento: 70%. Análise elementar para C₁₂H₁₈N₆OPdS (400.03 g mol⁻¹): calculado, C, 35,96; H, 4,53; N, 20,97; S, 8,00; encontrado C, 36,21; H, 4,75; N, 21,18; S, 8,28. FTIR (cm⁻¹): 3327, 3198 ν(N-H), 1614 ν(C=N)_{tsc}, 1534 ν(C=N)_{ox}, 1132 ν(N-O), 728 ν(C-S), 335 ν(Pd-S). UV-Vis λ_{max} nm (ε_{max} [L mol⁻¹ cm⁻¹]): 258 nm (45,538), 315 nm (29,973), 382 nm (10,873), 530 nm (8,643). RMN de ¹H (400 MHz, d⁶-DMSO, δ/ppm): 8,03 (d, 2H, ¹J_{HH} = 6,86 Hz, Ar), 6,79 (s, 2H, NH₂), 6,50 (d, 2H, ¹J_{HH} = 6,91 Hz, Ar), 3,10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,12 (s, 3H, (CH₃)CNO), 1,81 (s, 3H, (CH₃)CNN). RMN de ¹³C{¹H} (δ/ppm): 171,08; 158,74; 156,38; 151,53; 150,05; 109,67; 41,24; 13,51; 12,02.

[Pd(N,N,S-tsc-Ph)(4-aminopiridina)] (mono-Pd^{Ph}): Cor: Vermelho. Rendimento: 89%. Análise elementar para C₁₆H₁₈N₆OPdS (448.03 g mol⁻¹): calculado C, 42,82; H, 4,04; N,

18,72; S, 7,14, encontrado C, 43,12; H, 4,26; N, 18,96; S, 7,31. FTIR (cm^{-1}): 3302, 3194 $\nu(\text{N-H})$, 1597 $\nu(\text{C=N})_{\text{tsc}}$, 1522 $\nu(\text{C=N})_{\text{ox}}$, 1084 $\nu(\text{N-O})$, 748 $\nu(\text{C-S})$ e 337 $\nu(\text{Pd-S})$. UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 258 nm (52,786), 323 nm (34,875), 382 nm (11,234), 499 nm (8.126). RMN de ^1H (400 MHz, d^6 -DMSO, δ/ppm): 9,44 (s, 1H, NH), 8,01 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,85$ Hz, Ph_{Amine}), 7,62 (d, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7.83$ Hz, Ph), 7,28 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,79$ Hz, Ph), 6,95 (t, 1H, $J = 7,28$ Hz, Ph), 6,82 (s, 2H, NH₂), 6,53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,93$ Hz, Ph_{Amina}), 2,27 (s, 3H, (CH₃)CNO), 1,86 (s, 3H, (CH₃)CNN). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ/ppm): 165,07; 162,96; 156,41; 151,61; 150,31; 141,75; 128,98; 122,17; 119,24; 109,77; 14,31; 12,04.

3.3.6 Síntese dos complexos heterobimetálicos $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}]_{\mu}-(4\text{-NH}_2\text{-Py})\{\text{Pd}(\text{tsc})\}$ (Ru-Pd^{L})

Para as reações de síntese dos complexos heterobimetálicos 0,327 mmol do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ e 0,327 mmol dos respectivos complexos de Pd (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** ou **mono-Pd^{Ph}**) foram adicionados em 10 mL CH_2Cl_2 . A mistura reacional foi mantida sob agitação e temperatura ambiente por 24 h. Os precipitados gerados foram filtrados, lavados e seco sob vácuo para obtenção dos complexos de interesse (Figura 15). Os produtos foram isolados como pós de coloração laranja, laranja escuro e vermelho para os complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**, respectivamente com rendimentos variando de 71 a 84%.



Ru-Pd^{Me}: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Me}$

Ru-Pd^{Me,Me}: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$

Ru-Pd^{Ph}: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Ph}$

Figura 15. Estrutura dos complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**

Fonte: Elaborado pelo autor

$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}]_{\mu}-(4\text{-NH}_2\text{-Py})\{\text{Pd}(\text{tsc-Me})\}$ (**Ru-Pd^{Me}**): Cor: Laranja. Rendimento:

71%. Análise elementar para $C_{21}H_{30}Cl_2N_6OPdRuS$ ($691,97 \text{ g mol}^{-1}$): calculado C, 36,40; H, 4,36; N, 12,13; 14,59; S, 4,63 encontrado C, 36,61; H, 4,53; N, 12,36; 14,72; S, 4,78. FTIR (cm^{-1}): 3317, 3179 $\nu(\text{N-H})$, 1642 $\nu(\text{C=N})_{\text{tsc}}$, 1511 $\nu(\text{C=N})_{\text{ox}}$, 1123 $\nu(\text{N-O})$, 693 $\nu(\text{C-S})$, 278 $\nu(\text{Ru-Cl})$ e 355 $\nu(\text{Pd-S})$. UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 257 nm (61,683), 312 nm (38,761), 357 nm (14,594), 467 nm (9,633). RMN de ^1H (400 MHz, d^6 -DMSO, δ/ppm): 7,98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5,59 \text{ Hz}$, Py_{Ar}), 7,12 (s, 1H, NH), 6,78 (s, 2H, NH_2), 6,49 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5,66 \text{ Hz}$, Py_{Ar}), 5,82 (dd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 5,54 \text{ Hz}$, p -cim CH_{ar}), 2,83 (sept, $J = 6,91 \text{ Hz}$ 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2, p$ -cim), 2,76 (d, 3H, NCH_3), 2,14 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{CNO}$), 2,09 (s, 3H, CH_3, p -cim), 1,82 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{CNN}$), 1,30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,76 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, p$ -cim). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ/ppm): 156,34; 151,60; 150,11; 109,65; 106,85; 100,56; 86,83; 85,98; 32,62; 30,45; 21,97; 18,34; 13,56; 12,02.

[{RuCl₂(*p*-cimeno)}] μ -(4-NH₂-Py){Pd(tsc-Me,Me)}] (Ru-Pd^{Me,Me}): Cor: Laranja escuro. Rendimento: 69%. Análise elementar para $C_{22}H_{32}Cl_2N_6OPdRuS$ ($706,03 \text{ g mol}^{-1}$): calculado C, 37,38; H, 4,56; N, 11,89; S, 4,53; encontrado C, 37,44; H, 4,69; N, 12,12; S, 4,77. FTIR (cm^{-1}): 3324, 3198 $\nu(\text{N-H})$, 1618 $\nu(\text{C=N})_{\text{tsc}}$, 1532 $\nu(\text{C=N})_{\text{ox}}$, 1210 $\nu(\text{N-O})$, 713 $\nu(\text{C-S})$, 268 $\nu(\text{Ru-Cl})$ e 364 $\nu(\text{Pd-S})$. UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 256 nm (47,785), 317 nm (23,987), 360 nm (10,764), 512 nm (8,294). RMN de ^1H (400 MHz, d^6 -DMSO, δ/ppm): 8,10 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,20 \text{ Hz}$, Py_{Ar} e 2H, NH_2), 6,80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,13 \text{ Hz}$, Py_{Ar}), 5,83 (dd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6,30 \text{ Hz}$, p -cim CH_{ar}), 3,18 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e 3H $(\text{CH}_3)\text{CNO}$), 2,83 (sept, $J = 6,91 \text{ Hz}$ 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2, p$ -cim), 2,09 (s, 3H, CH_3, p -cim), 2,07 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{CNN}$), 1,20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,76 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, p$ -cim). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ/ppm): 179,24; 165,22; 160,30; 152,39; 140,25; 109,23; 106,84; 100,56; 86,84; 85,98; 40,00; 30,44; 21,97; 18,34; 14,36; 13,65.

[{RuCl₂(*p*-cimeno)}] μ -(4-NH₂-Py){Pd(tsc-Me,Me)}] (Ru-Pd^{Ph}): Cor: Vermelho. Rendimento: 84%. Análise elementar para $C_{26}H_{32}Cl_2N_6OPdRuS$ ($753,98 \text{ g mol}^{-1}$): calculado C, 41,36; H, 4,27; N, 11,13; S, 4,25; encontrado C, 41,55; H, 4,40; N, 11,31; S, 4,41. FTIR (cm^{-1}): 3298, 3199 $\nu(\text{N-H})$, 1597 $\nu(\text{C=N})_{\text{tsc}}$, 1517 $\nu(\text{C=N})_{\text{ox}}$, 1084 $\nu(\text{N-O})$, 745 $\nu(\text{C-S})$, 272 $\nu(\text{Ru-Cl})$ e 368 $\nu(\text{Pd-S})$. UV-Vis λ_{max} nm (ϵ_{max} [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 258 nm (47,785), 316 nm (23,987), 352 nm (10,764), 512 nm (8,294). RMN de ^1H (400 MHz, d^6 -DMSO, δ/ppm): 9,44 (s, 1H, NH), 8,01 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,84 \text{ Hz}$, Py_{Ar}), 7,61 (d, 2H $^3J_{\text{HH}} = 7,94 \text{ Hz}$, Ph), 7,28 (t, 2H, $J = 7,80 \text{ Hz}$, Ph), 6,80 (t, 1H, $J = 7,24 \text{ Hz}$, Ph), 6,83 (s, 2H, NH_2),

6,53 (d, 2H, $^3J_{HH} = 6,92$ Hz, Py_{Ar}), 5,82 (dd, 4H, $^3J_{HH} = 6,27$ Hz, *p*-cim CH_{ar}), 2,83 (sept, $J = 6.91$ Hz 1H, CH-(CH₃)₂), *p*-cim), 2,27 (s, 3H, (CH₃)CNOH), 2,09 (s, 3H, CH₃,*p*-cim), 1,85 (s, 3H, (CH₃)CNN), 1,20 (d, $^3J_{HH} = 6,91$ Hz, 6H, -CH (CH₃)₂, *p*-cim). RMN de ¹³C{¹H} (δ/ppm): 165,06; 162,95; 156,41; 151,59; 150,28; 141,74; 128,96; 122,16; 119,24; 109,48; 106,84; 100,55; 86,82; 85,97; 30,43; 21,96; 18,32; 14,29; 12,02.

3.4 Reações catalíticas

3.4.1 Reação de ROMP

Para realização das reações de ROMP, dissolveu-se 1,1 μmol de complexo (**mono-Pd** ou **Ru-Pd**) 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 períodos de 5, 15, 30 e 60 min, a 25°C. Ao final do tempo determinado adicionaram-se 5 mL de MeOH e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e secado numa estufa de vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata com um erro de 1% no máximo. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.

3.4.2 Reações de polimerização vinílica

As reações de polimerização vinílica foram conduzidas dissolvendo-se 2,5 μmol do complexo **mono-Pd^{Sc}** ou **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em 1,0 mL de tolueno e 1,80 g de NBE em 3 mL de tolueno, em seguida, uma quantidade apropriada de tolueno foi adicionada a um frasco Schlenk (50 mL) sob atmosfera de nitrogênio. Após agitação em 30, 60 ou 90 °C por 10 min, uma determinada quantidade de MAO foi adicionada ao sistema de polimerização e a reação foi iniciada. Após 15 min, uma mistura etanol:ácido (V_{etanol}:V_{HCl conc.} = 20:1) foi adicionado para finalizar a reação. O polivinil(NBE) foi isolado por filtração, lavado com etanol e seco a 100 °C por 24 h sob vácuo. Para todos os procedimentos de polimerização, o volume total da reação foi de 10,0 mL.

3.4.3 Reação de Heck reductiva

Em um procedimento típico para a reação de Heck uma mistura de 20 μmol do complexo (**mono-Pd^L** ou **Ru-Pd^L**), iodeto de fenila (96 μL , 0,8607 mmol), norbornadieno (262,5 mg, 2,7878 mmol), trietilamina (390 μL , 2,798 mmol) e ácido fórmico (84 μL , 2,226 mmol) em DMSO (5 mL) é matida sob agitação e temperatura (60-120 °C) por 16 h. À solução resultante foram adicionados 5 mL de água e a mistura foi extraída com pentano (3 \times 10 mL). A fase orgânica foi secada com MgSO_4 e posteriormente filtrada. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida para gerar o produto da hidroarilação.

3.4.4 Acoplamento Heck redutiva/ROMP via catálise tandem

Em um balão de fundo redondo seco em estufa sob uma atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente, foi adicionado o complexo (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**) (0,0005 mmol) e DMSO (3 mL). Após agitação, o PhI (5,0 mmol), NBD (10 mmol) e $\text{HCOOH/Et}_3\text{N}$ (6,0 mmol) foram introduzidos no balão de reação. A mistura reacional foi aquecida até 120 °C por 4 h. Posteriormente, 300 mL de EDA foram introduzidos no sistema sob uma atmosfera de nitrogênio. A reação foi continuada por mais 30 min. O poli(Ph-NBE) foi caracterizado por análise de RMN de ^1H .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ (**mono-Ru^{Pip}**), $[\text{PdCl}_2(\text{Pip-Schiff})]$ (**mono-Pd^{Sc}**) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**)

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ **mono-Ru^{Pip}** foi sintetizado a partir da reação entre o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ com 1 equivalente do ligante 4-aminometilpiperidina (pip-NH_2). A reação foi realizada em acetona à temperatura ambiente acompanhada pela formação de um produto sólido de coloração rosa claro. A reação de síntese do complexo monometálico de Pd $[(\text{PPh}_3)\text{PdCl}(\text{Salicilideno-metil-ciclohexilamina})]$ (**mono-Pd^{Sc}**) ocorreu a partir da reação entre o complexo precursor $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e o ligante Salicilideno-metil-ciclohexilamina (pip-Schiff) em metanol, gerando um precipitado de coloração amarela. A reação entre os complexos $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, **mono-Ru^{Pip}** e salicilaldeído foi realizada com razões equimolares para gerar o complexo heterobimetálico $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (**Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**) em diclorometano. Os complexos **mono-Pd^{Sc}**, **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, RMN, voltametria cíclica e estudos computacionais. Os complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foram adicionalmente caracterizados por espectrometria de massas MALDI-TOF. Os complexos precursores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e o ligante Salicilideno-metil-ciclohexilamina (pip-Schiff) foram sintetizados de acordo com a literatura e a formação dos compostos foi confirmada por análises espectroscópicas descritas nos **APÊNDICES A, B e C** respectivamente.⁷⁰⁻⁷²

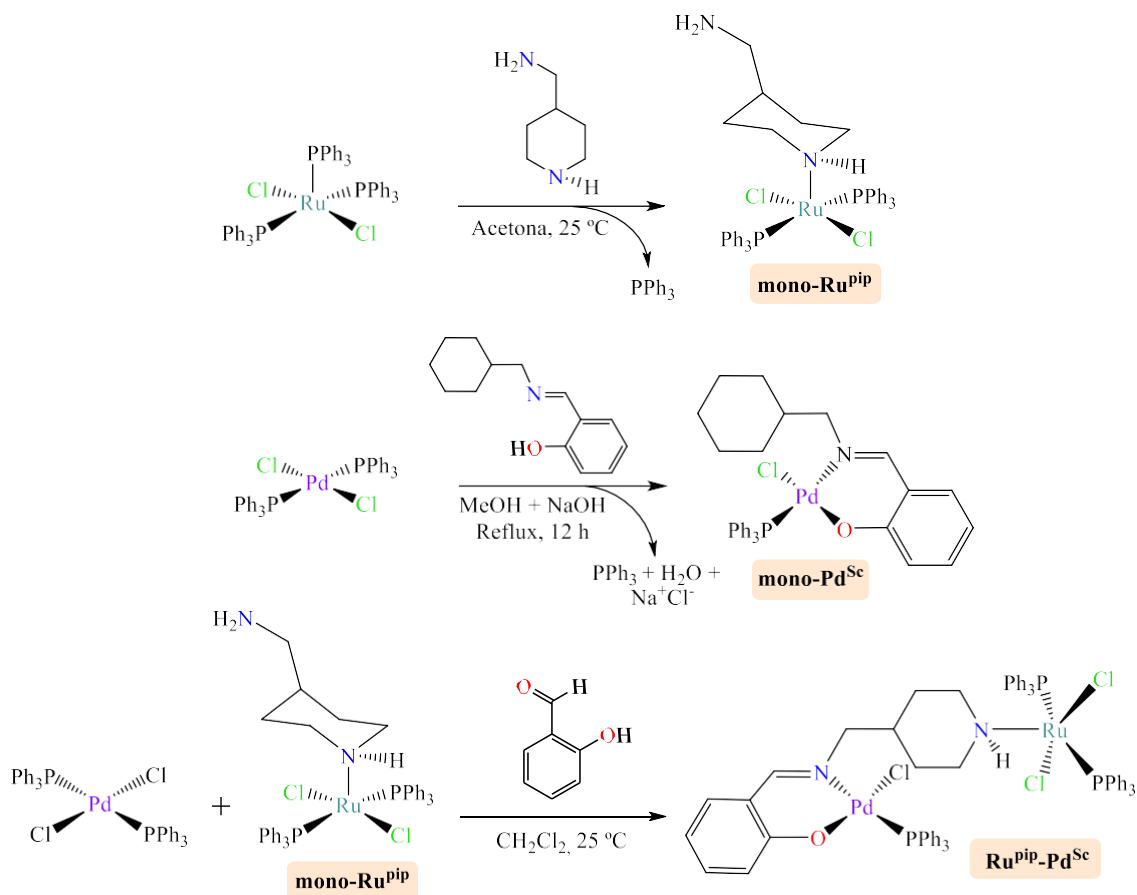


Figura 16. Reação de síntese dos complexos **mono-Ru^{Pip}**, **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro na região do infravermelho para o complexo **mono-Ru^{Pip}** é apresentado na Figura 17, juntamente com os espectros do complexo precursor e do ligante **pip-NH₂** livre. Bandas características da molécula de PPh_3 são observadas no espectro do complexo **mono-Ru^{Pip}**, semelhante ao observado no espectro do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$: $\nu(\text{C-H}) = 3058$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1585\text{-}1433$, $\nu(\text{P-C}) \sim 1089$ e $\nu(\text{C-H}) = 750\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$. As bandas situadas em 3367 , 3255 cm^{-1} e na região entre $2951\text{-}2840 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{NH}_2)$ e $\nu(\text{C-H})$, respectivamente. A presença dessas bandas é coerente com a coordenação do ligante **pip-NH₂** ao centro de Ru^{II} . Após a coordenação do ligante **pip-NH₂** as frequências das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{NH}_2)$ foram deslocadas em torno de 30 cm^{-1} para menores números de onda em relação ao ligante livre. A coordenação do ligante ao centro metálico geralmente resulta em um enfraquecimento parcial das ligações N-H e NH_2 devido ao efeito retirador

de densidade eletrônica do nitrogênio pelo metal. Isso ocorre porque o par de elétrons não ligantes do nitrogênio é compartilhado com o centro de Ru^{II} , reduzindo a densidade eletrônica disponível para as ligações N-H e NH_2 . Além da confirmação da coordenação da amina, a única frequência vibracional para o estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$ é observada em 320 cm^{-1} , sugerindo que os dois ligantes cloro estão *trans*-posicionados um em relação ao outro na esfera de coordenação.

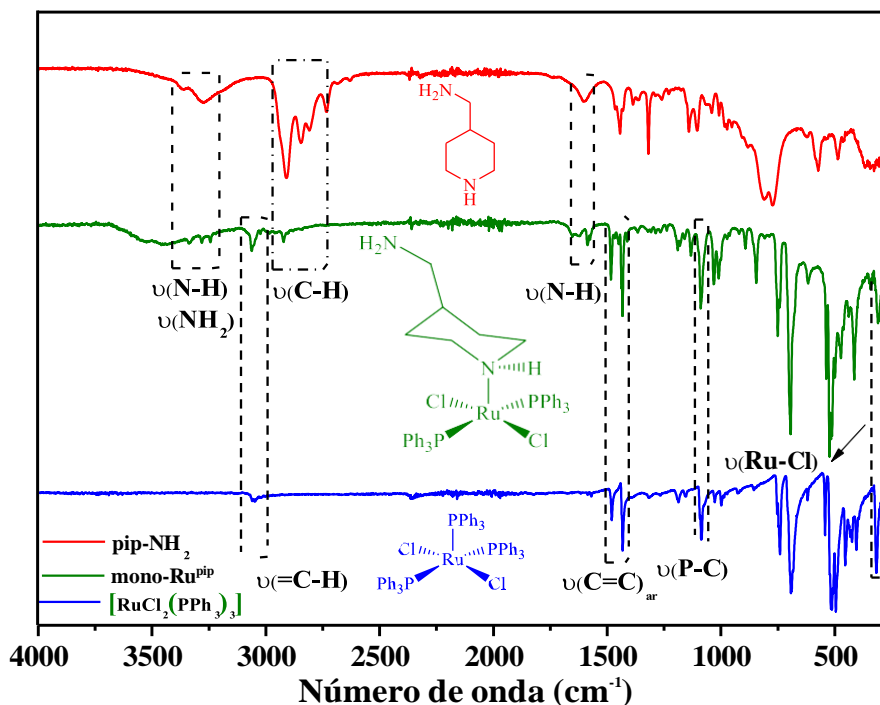


Figura 17. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do ligante pip- NH_2 (vermelho), **mono-Ru^{Pip}** (verde) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (azul).

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo **mono-Pd^{Sc}**, juntamente com os espectros do precursor *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e do ligante pip-Schiff estão apresentados na Figura 18. O espectro do ligante pip-Schiff apresenta uma banda 3279 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ que desapareceu no espectro do complexo **mono-Pd^{Sc}**, sugerindo a participação do grupo hidroxila no processo de coordenação. Além disso, o $\nu(\text{C-O})$ ocorre em 1270 cm^{-1} para o ligante pip-Schiff, esta vibração foi deslocada para maiores números de onda (1314 cm^{-1}) após a complexação. Este deslocamento confirma a participação do oxigênio fenólico do ligante na formação da ligação C-O-Pd, confirmando a desprotonação do grupo hidroxila. O ligante Pip-Schiff

exibiu uma banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ característica em 1630 cm^{-1} , enquanto a vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ do **mono-Pd^{Sc}** foi observada em 1623 cm^{-1} . Após a complexação, a banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ mudou para uma frequência mais baixa, indicando a coordenação do nitrogênio azometínico ao Pd^{II}. Isto pode ser atribuído à mudança da densidade eletrônica do átomo de nitrogênio para o Pd^{II}, levando a uma redução na frequência de estiramento e a um enfraquecimento da ligação C=N. O complexo **mono-Pd^{Sc}** apresenta uma banda por volta de 1089 cm^{-1} referente a frequência vibracional para o estiramento $\nu(\text{P}-\text{C})$ do ligante PPh₃. As bandas em 679 e 1450 cm^{-1} são características dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ presentes no anel aromático da base de Schiff e no ligante PPh₃. Além disso, o espectro do **mono-Pd^{Sc}** exibiu novas bandas de vibração em 602 e 575 cm^{-1} , atribuídas às vibrações $\nu(\text{Pd}-\text{O})$ e $\nu(\text{Pd}-\text{N})$, respectivamente.⁷³

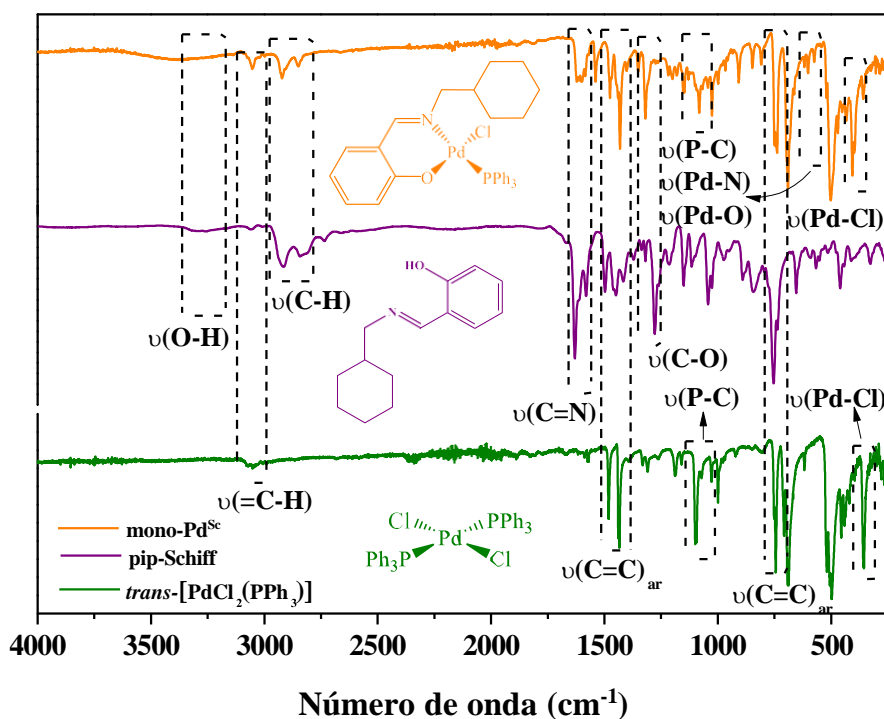


Figura 18. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para os ligantes complexos **mono-Pd^{Sc}** (laranja), pip-Schiff(rox) e *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (verde).

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros na região do infravermelho para o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** são apresentados na Figura 19, juntamente com os espectros vibracionais dos complexos monometálicos **mono-Ru^{Pip}** e **mono-Pd^{Sc}** e do ligante pip-Schiff, a fim de obter um

parâmetro comparativo. A banda em 3367 cm^{-1} no complexo **mono-Ru^{Pip}** é referente ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ e, observa-se um deslocamento para 3324 cm^{-1} no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. A amina primária presente no ligante pip-NH₂ sofre adição nucleofílica para formar o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** e conseqüentemente, a banda referente ao estiramento $\nu(\text{NH}_2)$ observada no complexo **mono-Ru^{Pip}** não aparece no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. O espectro de FTIR dos complexos monometálicos (**mono-Ru^{Pip}** e **mono-Pd^{Sc}**) apresentam bandas que são observadas na espécie heterobimetálica formada. O complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** apresenta um estiramento por volta de 1089 cm^{-1} referente a frequência vibracional para o estiramento $\nu(\text{P-C})$ do ligante PPh₃ também observado para ambas as espécies precursoras. A presença da banda em 340 cm^{-1} referente à frequência vibracional para o estiramento $\nu(\text{Pd-Cl})$ é um indício da presença do fragmento de paládio no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. O complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** também apresenta um estiramento em 298 cm^{-1} referente a frequência vibracional $\nu(\text{Ru-Cl})$ proveniente do complexo **mono-Ru^{Pip}**. O espectro de FTIR do ligante pip-Schiff livre apresenta uma banda na região de 1630 cm^{-1} característica do estiramento $\nu(\text{C=N})$ que aparece deslocada para menores frequências no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** sugerindo a coordenação do ligante para a formação da ponte imínica entre os centros metálicos de rutênio e paládio.

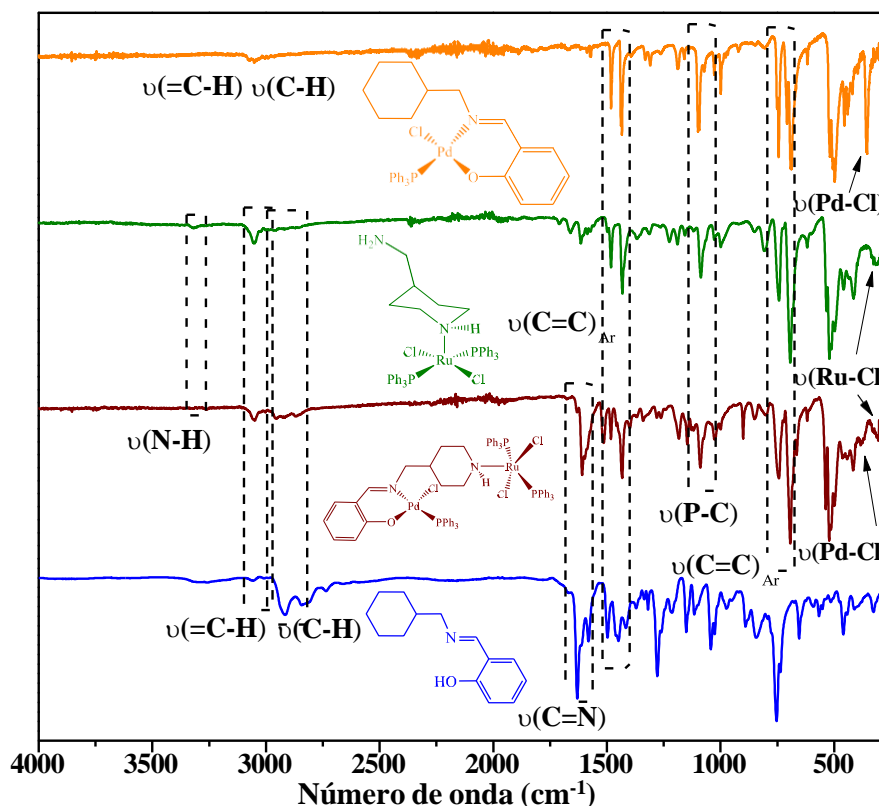


Figura 19. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante pip-Schiff (azul) e para os complexos **mono-Pd^{Sc}** (laranja), **mono-Ru^{Pip}** (verde) e **Pd^{Sc}-Ru^{Pip}** (vinho) e Schiff-Pip (azul).

4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - RMN de ^1H $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **mono-Ru^{Pip}** em CDCl_3 é apresentado na Figura 20 e apresenta dois picos em 62.19 e 44.38 ppm. Os dois sinais presentes no espectro sugerem que existem duas diferentes espécies em solução com fosfinas equivalentes de acordo com as estruturas I e II. Assim, a partir dos dados de RMN, o complexo pentacoordenado **mono-Ru^{Pip}** existe em dois arranjos isoméricos, bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada, evidenciados pelos sinais em 62,19 e 44,38 ppm, respectivamente. Esta observação experimental está de acordo com a literatura que prevê dois sinais no $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina cíclica})]$, indicando a presença de dois isômeros em solução.⁷⁴ A presença de uma única banda $\nu(\text{Ru-Cl})$ no espectro FTIR do complexo **mono-Ru^{Pip}** corrobora a posição *trans* dos ligantes Cl^- nestas duas estruturas possíveis.

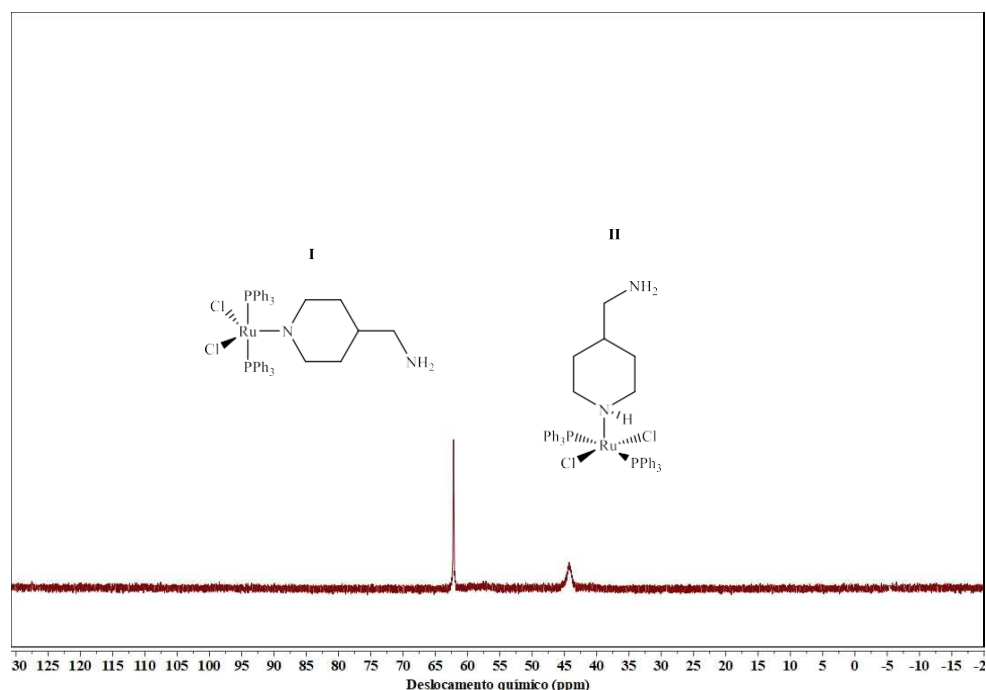


Figura 20. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **mono-Ru^{Pip}** em CDCl_3 .

Fonte: Dados da pesquisa.

O espectro de RMN de ^1H do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl_3 é mostrado na Figura 21. O espectro do complexo indica a formação do composto de interesse a partir da identificação de todos os hidrogênios presentes na molécula. A primeira evidência da formação do complexo foi a ausência do sinal referente ao hidrogênio (OH) do ligante Pip-Schiff na região de 13,8 ppm, após a desprotonação em NaOH. Os hidrogênios referentes ao anel ciclohexil da amina aparecem entre 0,95 e 2,0 ppm (11H, CH e CH_2) e um sinal em 3,55 ppm para o CH_2 ligado ao nitrogênio da azometina. Os sinais que aparecem entre 6,50-7,25 ppm (4H, CH) são atribuídos aos hidrogênios presentes no anel aromático da base de Schiff e os hidrogênios entre 7,25-7,76 ppm (12H, CH) no anel aromático presentes na PPh_3 com um sinal intenso em 7,51 ppm referente ao hidrogênio presente na ligação azometina, com um deslocamento de 0,77 ppm em relação à base de Schiff livre, como observado na Figura 22.

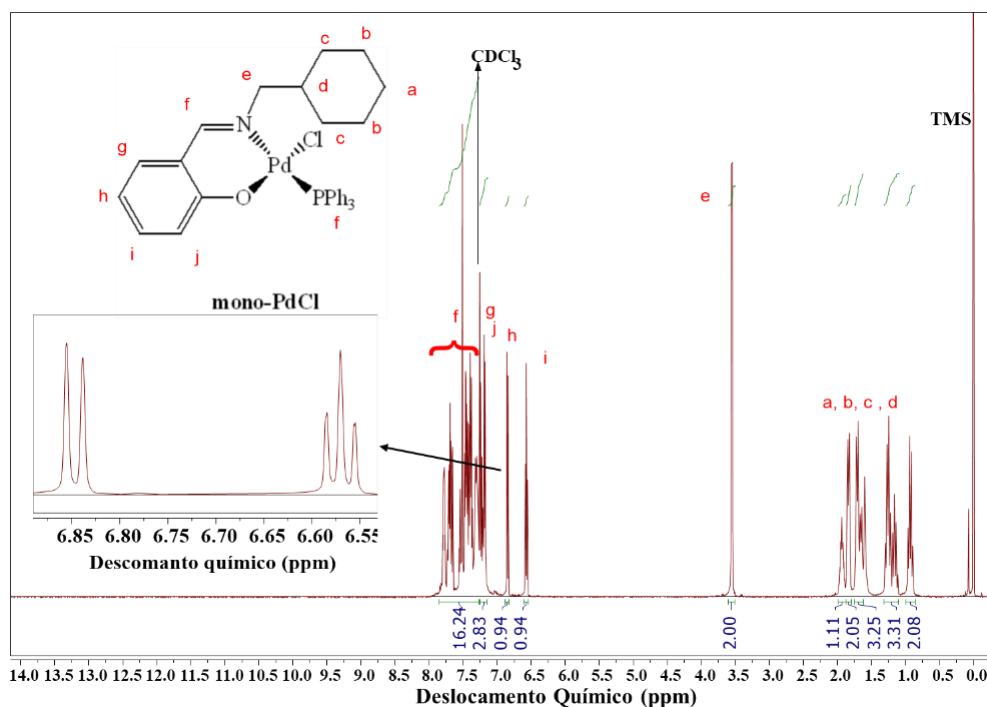


Figura 21. Espectro de RMN de ¹H do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃.

Fonte: Dados da pesquisa.

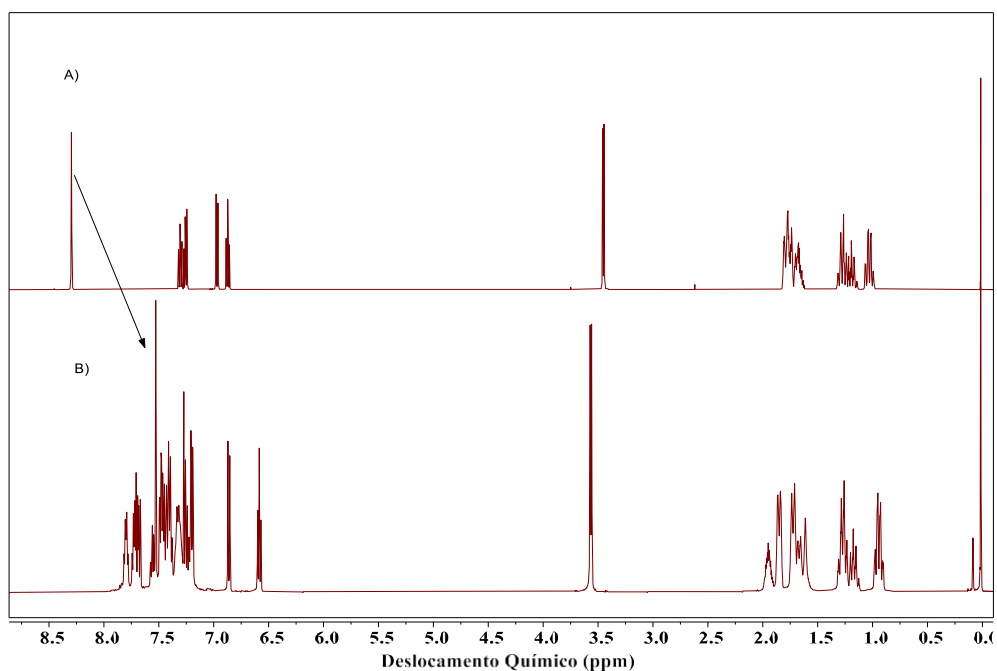


Figura 22. Comparação entre o espectro de RMN de ¹H do A) ligante Pip-Schiff livre e o B) complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃.

Fonte: Dados da pesquisa.

Ao analisar o espectro de RMN de ³¹P{¹H} em CDCl₃ na Figura 23, é possível observar a presença de um singlete em 23,24 ppm relacionado a PPh₃ coordenada no

mono-Pd^{Sc} ao produto e outro sinal em 29,0 ppm atribuída a OPPh₃, provavelmente resultante da labilização de PPh₃ em solução, uma vez que no espectro de hidrogênio não é observado sinais referentes a fosfina livre ou oxidada. O deslocamento químico do sinal da PPh₃ coordenada (23,24 ppm) em comparação com o complexo precursor [PdCl₂(PPh₃)₂] (20,23 ppm) indica uma mudança significativa no ambiente eletrônico do fósforo. Este deslocamento para campo mais baixo sugere uma diminuição na densidade eletrônica ao redor do átomo de fósforo no complexo **mono-Pd^{Sc}**. A presença do ligante base de Schiff bidentada, coordenada ao Pd^{II} através de um átomo de N e outro de O, altera a distribuição eletrônica ao redor do centro metálico de Pd^{II}. O átomo de N, sendo um doador σ forte, aumenta a densidade eletrônica no centro metálico de Pd^{II}. Este efeito é transmitido através do metal, influenciando diretamente o ambiente eletrônico do átomo de fósforo, uma vez que o átomo de N apresenta configuração *trans*-posicionado à PPh₃. Isso resulta em uma diminuição da capacidade do Pd^{II} de aceitar densidade eletrônica da PPh₃ através da retrodoação π , o que explica o deslocamento observado para campo mais baixo no espectro de RMN de ³¹P{¹H} do **mono-Pd^{Sc}** em comparação ao seu precursor. A presença do átomo de O do ligante base de Schiff, um doador π fraco, pode compensar parcialmente este efeito, contribuindo para a estabilidade global do complexo.

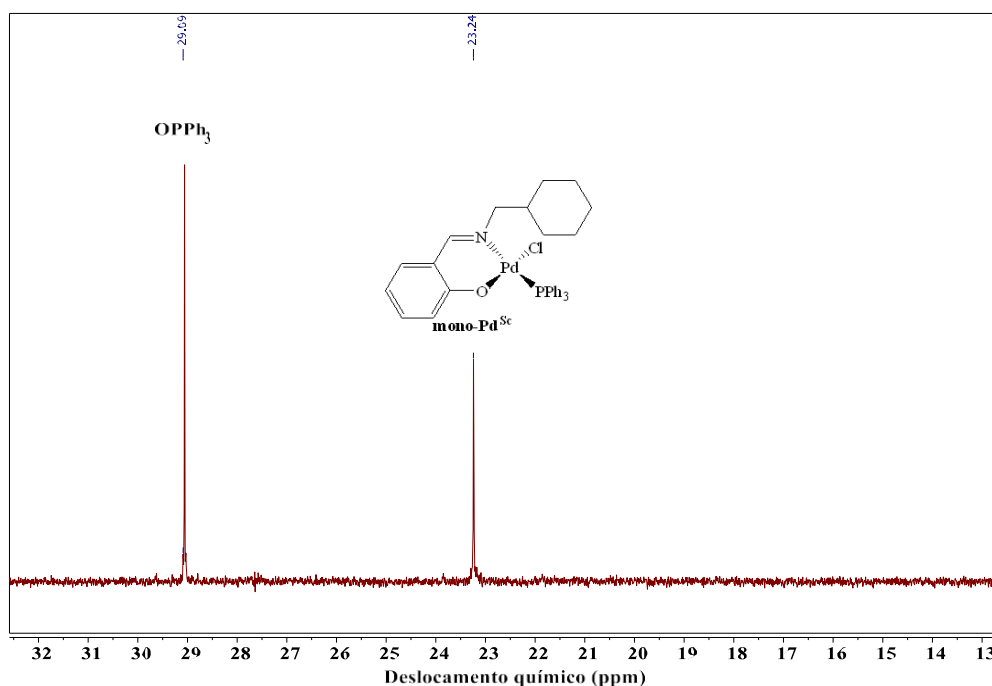


Figura 23. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CDCl₃.

Fonte: Dados da pesquisa.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ obtido em CDCl_3 apresenta vários sinais que podem ser associados à presença de diferentes espécies em solução (Figura 24). O espectro apresenta dois singletos em 24,41 e 44,38 ppm que são associados às frações de Pd^{II} e Ru^{II} do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$, respectivamente. O sinal correspondente ao ligante PPh_3 do centro de Pd^{II} aparece deslocado em relação a espécie mononuclear **mono-Pd^{Sc}**, sugerindo a presença do centro metálico de Ru^{II} . O sinal em 44,49 ppm é associado à presença dos dois ligantes PPh_3 coordenados ao centro metálico de Ru^{II} . A presença de um único sinal indica que as fosfinas estão posicionadas em ambientes químicos semelhantes e o complexo apresenta geometria pirâmide de base quadrada, assim como observado para o complexo **mono-Ru^{Pip}**. O deslocamento do sinal correspondente à unidade de Ru^{II} de 44,38 para 44,49 ppm no complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ corrobora com a formação da nova espécie dinuclear. O comportamento em solução da unidade de Ru^{II} no composto heterobimetálico parece ser diferente daquele observado para a espécie mononuclear **mono-Ru^{Pip}**, uma vez que não foi observado sinal na região de 62,00 ppm, o que indica que a interconversão para o isômero bipirâmide trigonal não ocorre no complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$.

O singlete observado em $-4,90$ ppm é típico de PPh_3 livre e uma quantidade deste ligante sofre reação com O_2 residual para produzir OPPh_3 , com um sinal em 29,1 ppm.⁷⁵ O sinal **II** pode estar associado a espécies de rutênio oxidadas. A trifenilfosfina livre é observada devido a sua descoordenação a partir dos centros metálicos de Ru^{II} e Pd^{II} do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$, para produzir a espécie dimérica **V** como um singlete em 48,87 ppm, já reportada para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina cíclica})]$.⁷⁶

O espectro exibe ainda um singlete em 23,24 ppm, atribuído à presença da espécie monometálica de Pd^{II} (**I**). Esta espécie pode ser formada pela dissociação do ligante amina do centro metálico de Ru^{II} no complexo heterobimetálico, conforme ilustrado na Figura 25. O maior impedimento estérico ao redor do centro de Ru^{II} no complexo heterobimetálico, em comparação com o complexo **mono-Ru^{Pip}**, é determinante para este comportamento observado para $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$. A dissociação também resulta em uma espécie de Ru^{II} tetracoordenada altamente instável, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**a**). Esta espécie reage rapidamente com PPh_3 livre, formando uma estrutura dimérica. No espectro, esta estrutura é representada por dois sinais: um em 42,88 ppm (**IV**) e outro em 39,92 ppm (**III**). Estes sinais aparecem como duplos dubletos ($J = 32,41$ Hz). Os sinais observados para a estrutura dimérica são idênticos aos observados no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, confirmando que a mesma espécie dimérica, sem a presença do ligante

amina, está presente em ambos os casos (**APÊNDICE A**).

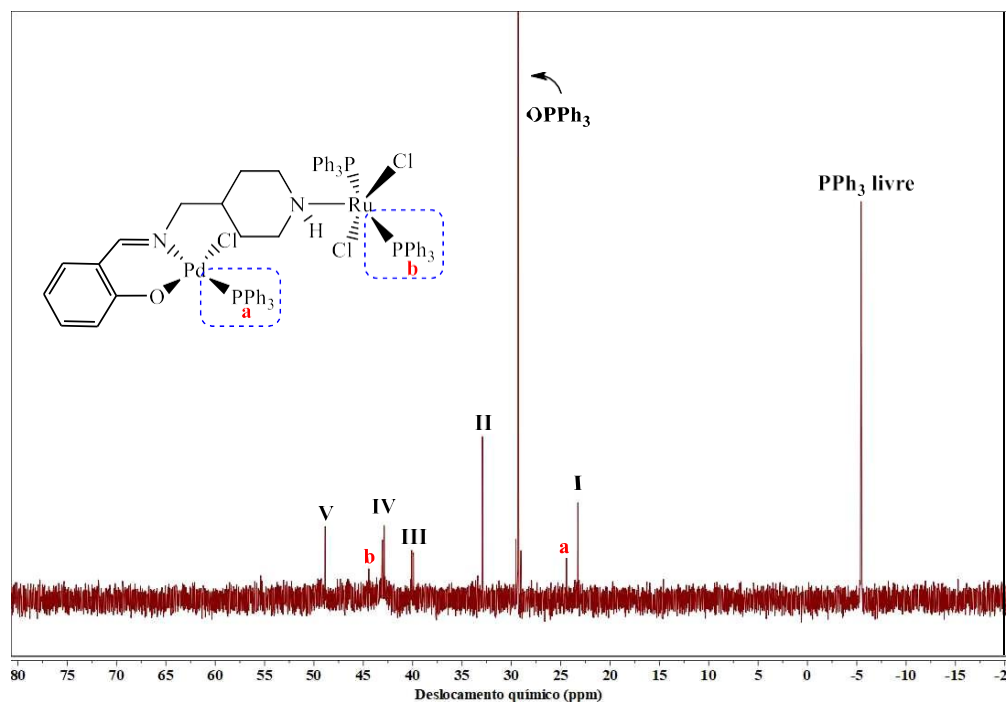


Figura 24. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ em CDCl_3 .

Fonte: Dados da pesquisa.

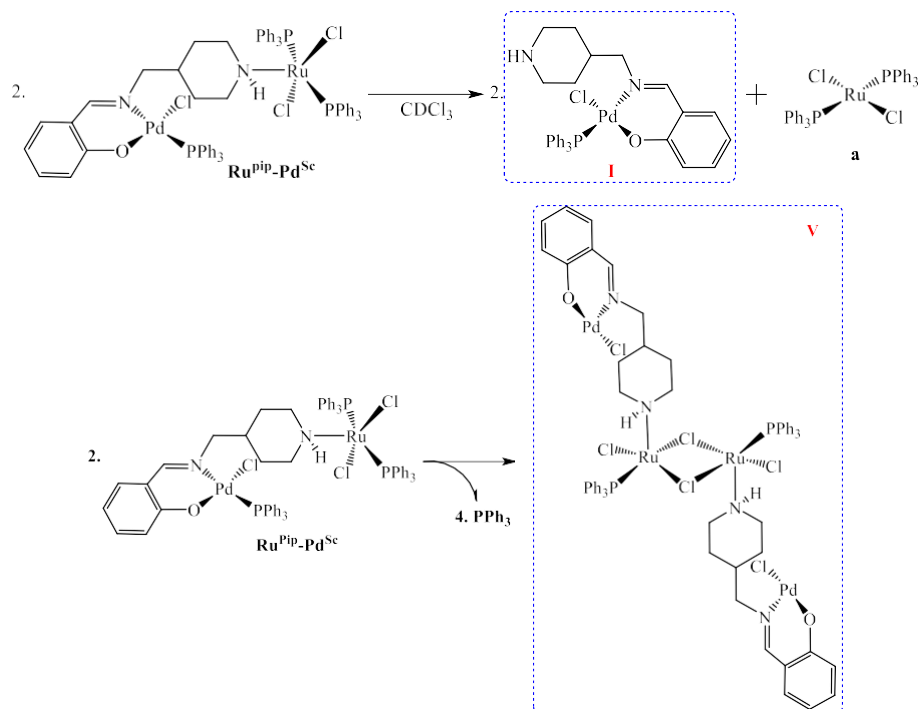


Figura 25. Formação das espécies **I** e **V** em solução observados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A caracterização do complexo **mono-Ru^{Pip}** por espectroscopia na região do UV-Vis consistiu em observar a diferença entre as bandas de absorção do complexo sintetizado e as observadas no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (Figura 26). No espectro do **mono-Ru^{Pip}**, observam-se mudanças nas bandas em relação ao complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, corroborando com a formação de uma nova espécie. O espectro de absorção do novo complexo mostra um aparecimento de um ombro em 260 nm ($\epsilon = 0,97 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) menos pronunciado em comparação ao precursor e uma banda em 230 nm ($\epsilon = 1,26 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) referentes a transições intra-ligantes (IL). O espectro de absorção do complexo **mono-Ru^{Pip}** também mostra o aparecimento de uma banda na região do visível em 640 nm ($\epsilon = 0,09 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) provavelmente devido a transições do tipo $d \rightarrow d$, além de uma banda em 346 nm ($\epsilon = 0,15 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que aparece deslocada em relação ao complexo precursor, provavelmente devido a transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT).⁷⁶ Através do perfil dos espectros de absorção dos compostos, é possível observar diferenças espectrais entre o complexo sintetizado e complexo precursor. O deslocamento e o aparecimento de novas bandas sugerem que houve mudança na esfera de coordenação do metal a partir da reação do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com a amina para a formação de um novo composto.

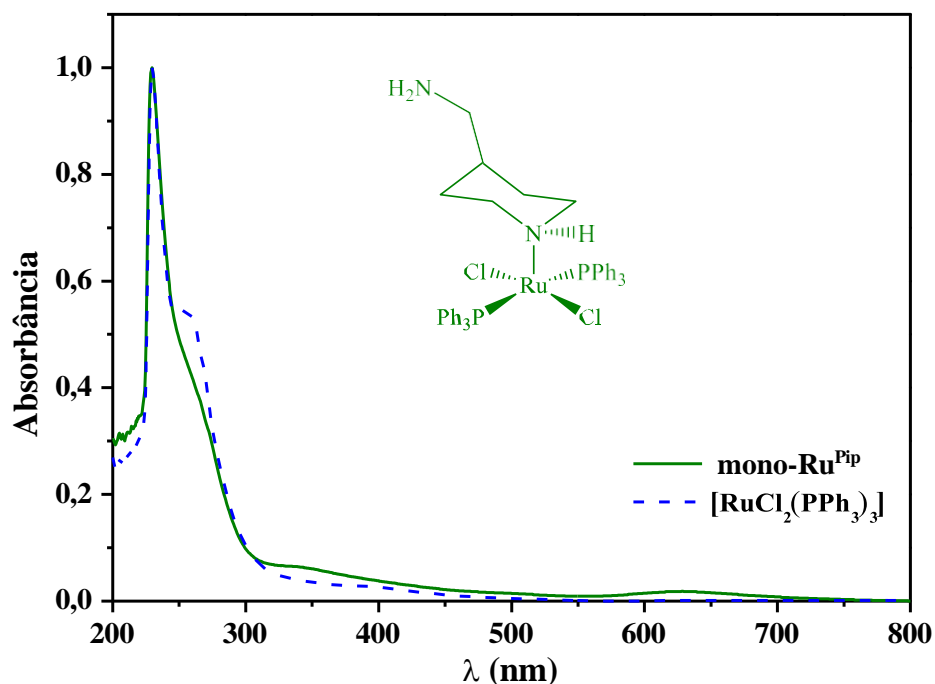


Figura 26. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **mono-Ru^{Pip}** e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CH_2Cl_2 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 27 apresenta o espectro de absorção do ligante Pip-Schiff plotado juntamente com os espectros do complexo **mono-Pd^{Sc}** e o precursor $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ de modo a comparar as transições que ocorrem nos precursores e no complexo alvo. No espectro de absorção UV-Vis do ligante Pip-Schiff, três fortes bandas de absorção foram observadas abaixo de 350 nm, duas bandas em torno de 250 e outra em 325 nm. As bandas de absorção em 250 nm são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel de benzeno, enquanto a banda de absorção em torno de 325 nm é associada a transição $n \rightarrow \pi$ na ligação dupla $\text{C}=\text{N}$. Após a formação do complexo **mono-Pd^{Sc}**, as bandas intraligante apresentaram um deslocamento batocrômico de aproximadamente 10 nm, enquanto que a banda referente a azometina sofre um deslocamento batocrômico de 75 nm, apresentando um máximo em 393 nm para o complexo **mono-Pd^{Sc}**.

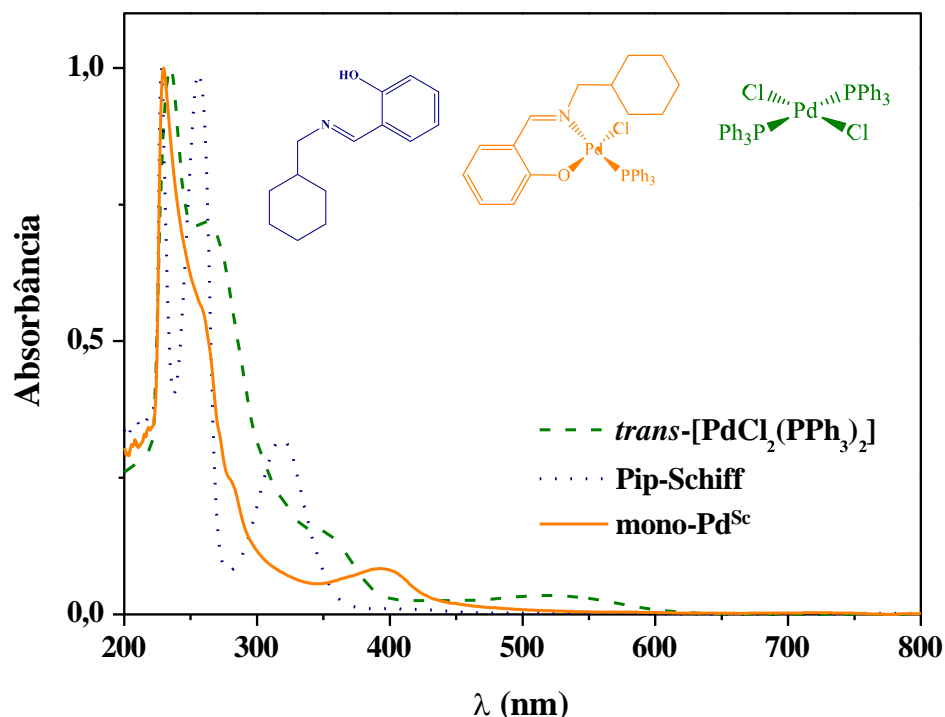


Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo **mono-Pd^{Sc}** (laranja), do precursor *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (verde) e do ligante Pip-Schiff (azul). [M] = 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂.

Fonte: Dados da pesquisa.

A caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada a fim de relacionar as energias associadas as transições eletrônicas presentes no complexo heterobimetálico. A Figura 28 apresenta o espectro de absorção do ligante pip-Schiff plotado juntamente com o espectro do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** e seus precursores monometálicos (**mono-Ru^{Pip}** e **mono-Pd^{Sc}**). O espectro do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** apresenta uma banda intensa em 232 nm ($\epsilon = 5,4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) característica de transições de transferência de carga IL proveniente das espécies monometálicas precursoras e do ligante pip-Schiff formado *in situ*. A presença de bandas em maiores comprimentos de onda podem ser atribuídas às transições de transferência de carga metal-ligante $d \rightarrow \pi^*$. O aparecimento da banda em 328 nm ($\epsilon = 0,28 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com um ombro em 398 nm ($\epsilon = 0,19 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** é um indício da formação da ponte imínica gerada através da coordenação do ligante pip-Schiff nos centros metálicos rutênio e paládio, uma vez que um deslocamento hiperacrômico é observado em relação ao ligante livre. Um deslocamento hiperacrômico também foi

observado para a banda em 629 nm no complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ em relação ao $\text{mono-Ru}^{\text{Pip}}$ é condizente com mudanças na esfera de coordenação do rutênio.

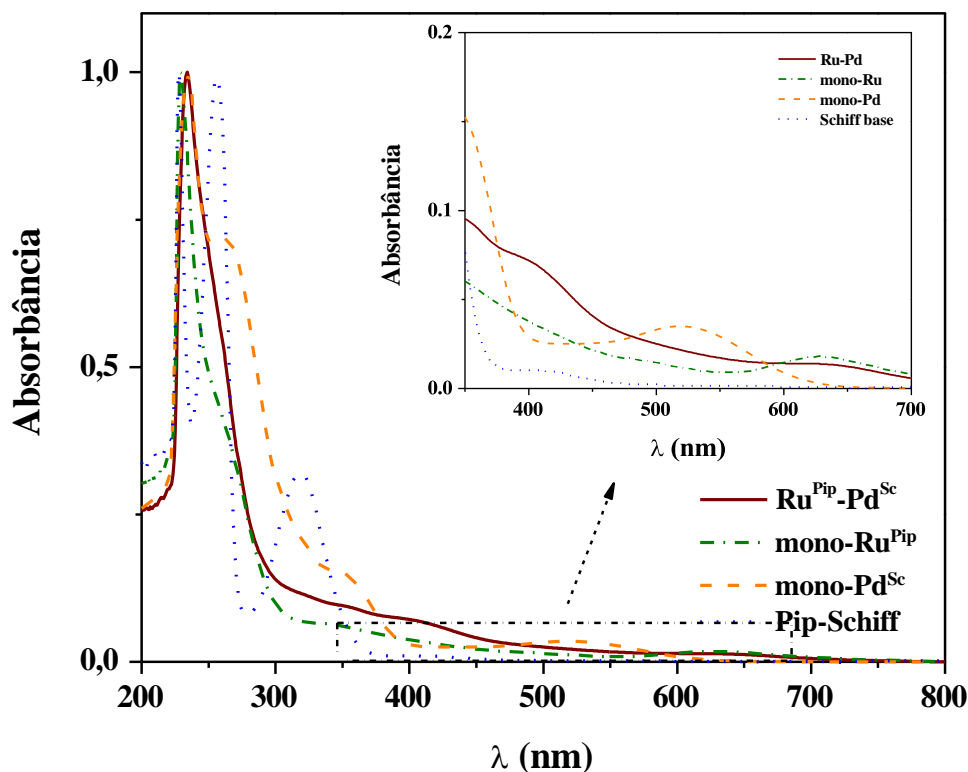


Figura 28. Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos complexos precursores $\text{mono-Ru}^{\text{Pip}}$ (verde), $\text{mono-Pd}^{\text{Sc}}$ (laranja), do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ (vinho) e da pip-Schiff (azul). $[\text{mono-Ru}] = [\text{Ru-Pd}] = [\text{mono-Pd}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Fonte: Dados da pesquisa.

4.1.4. Voltametria cíclica – (CV)

O comportamento eletroquímico dos complexos, $\text{mono-Pd}^{\text{Sc}}$, $\text{mono-Ru}^{\text{Pip}}$ e $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ foi estudado por voltametria cíclica em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ em CH_2Cl_2 e estão apresentados nas Figuras 29, 30a e 31, respectivamente. O voltamograma cíclico do complexo $\text{mono-Pd}^{\text{Sc}}$ apresentou um processo de oxidação irreversível em $0,46 \text{ V}$ correspondente à interconversão $\text{Pd}^{\text{II/III}}$, prevista para complexos similares.⁷⁸ Uma varredura na janela de potencial de $0,00$ a $2,00 \text{ V}$ foi realizada e nenhum processo adicional foi identificado. Por outro lado, a voltametria cíclica do complexo $\text{mono-Ru}^{\text{Pip}}$ mostra três processos anódicos irreversíveis em $0,65$ e $1,18$ e $1,68 \text{ V}$ na

primeira varredura. O processo observado em 0,65 V é atribuído à interconversão do par redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$. Este valor de E_{pa} está de acordo com os valores obtidos para complexos similares do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina cíclica})]$ previamente reportados.⁷⁷ Ainda na varredura anódica, é possível observar a presença de dois processos adicionais em 1,18 e 1,68 V devido à processos de oxidação da amina *pip*- NH_2 e do ligante PPh_3 , respectivamente (Figura 30).

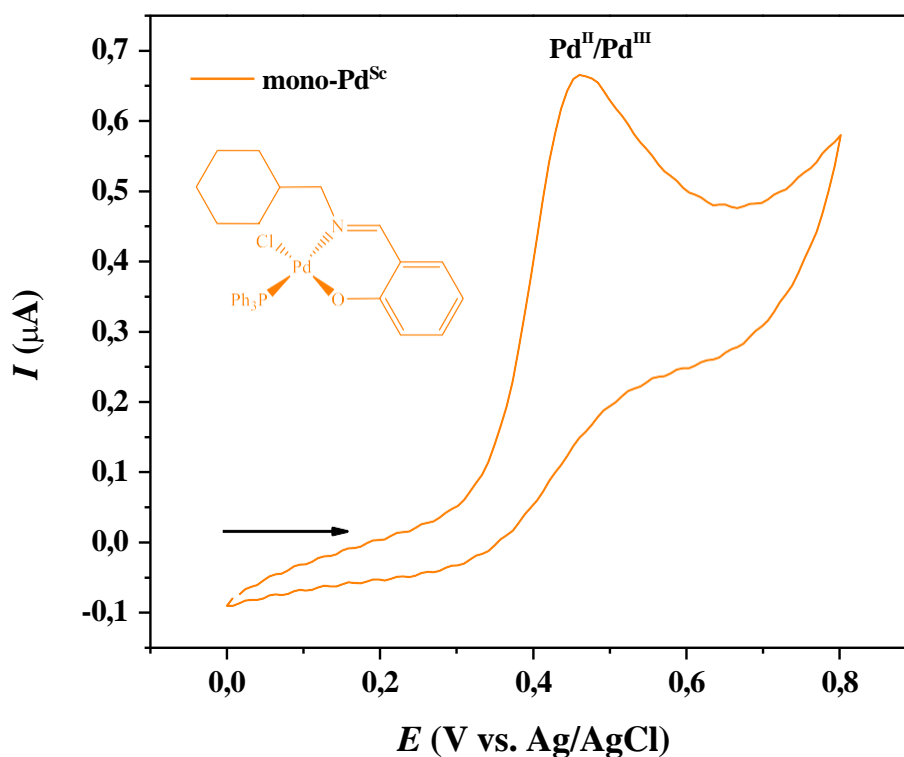


Figura 29. Voltamograma cíclico do complexo **mono-Pd^{Sc}** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em 0,0 até 0,8 V; velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Fonte: Dados da pesquisa.

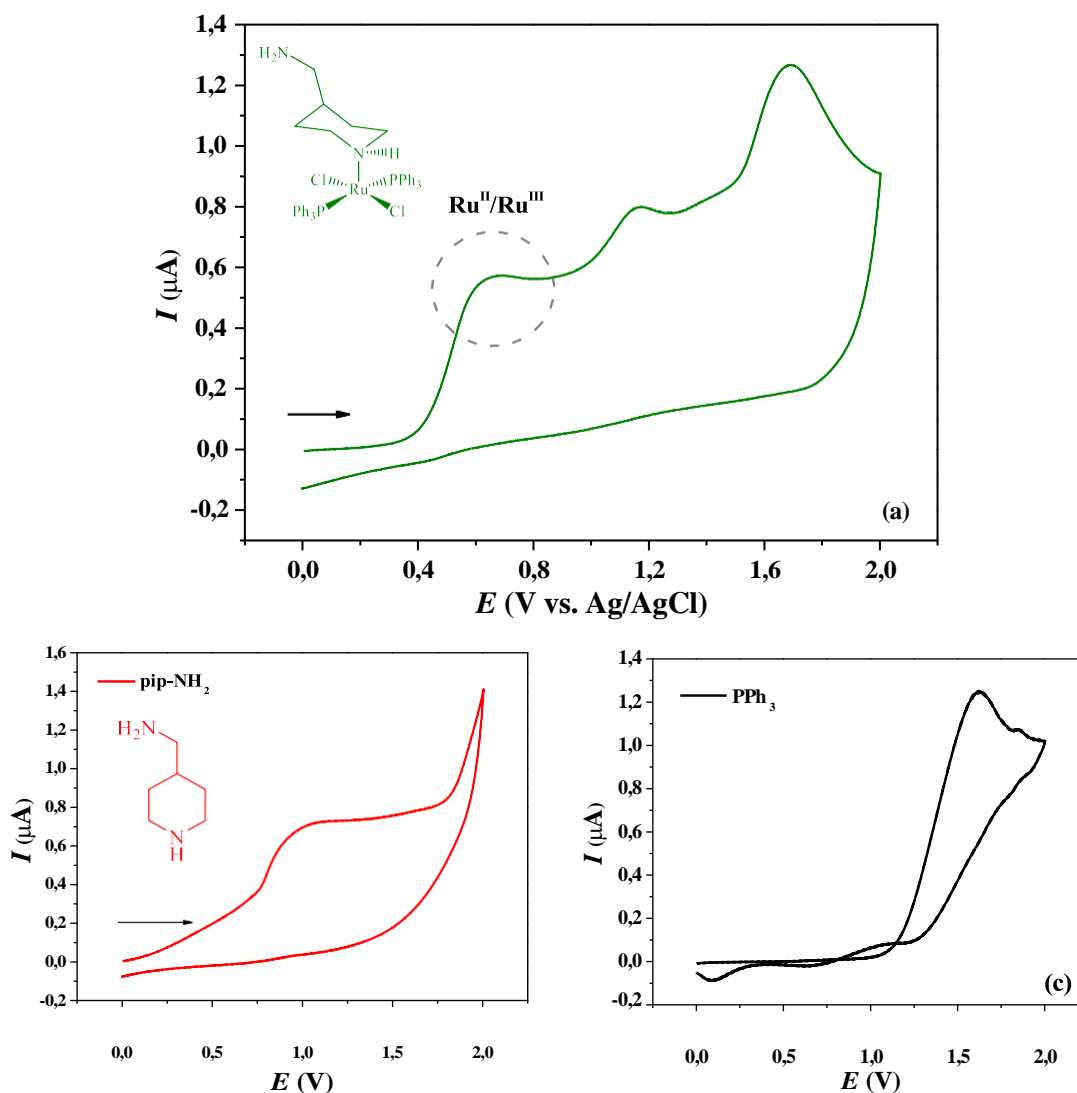


Figura 30. Voltamograma cíclico do complexo **mono-Ru^{Pip}** (a), 4-(aminometil)-piperidina (b) e trifetilfosfina (c) em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = [\text{pip-NH}_2] = [\text{PPh}_3] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em 0,0 até 2,0 V; velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Fonte: Dados da pesquisa.

O potencial eletroquímico do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foi avaliado por voltametria cíclica no intervalo de potencial de 0,00 a 0,90 V em solução de CHCl_3 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$ como eletrólito de suporte (Figura 31). O voltamograma cíclico do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** apresentou dois processos de oxidação irreversíveis, iniciando-se a varredura no sentido anódico. O processo em 0,45 V relaciona-se com a interconversão $\text{Pd}^{\text{II/III}}$, enquanto o processo em 0,69 V é referente a interconversão do par redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$. A irreversibilidade dos centros metálicos em complexos similares contendo

trifenilfosfina já foi reportada e é esperada devido à instabilidade das espécies geradas em solução.⁷⁹⁻⁸⁰

O deslocamento do potencial de oxidação (E_{pa}) para valores mais baixos no caso da unidade de Pd^{II} em comparação com o complexo **mono-Pd^{Sc}** (de 0,65 V para 0,45 V) no complexo heterobimetálico sugere que a presença da unidade de rutênio promove um efeito de estabilização eletrônica no estado de oxidação superior do Pd^{III}. Esse efeito pode ser resultado de uma comunicação eletrônica entre os dois centros metálicos, possibilitada pelo ligante ponte pip-Schiff, que facilita a redistribuição de densidade eletrônica no complexo. Por outro lado, o deslocamento do E_{pa} de oxidação do rutênio para valores mais altos em comparação ao complexo **mono-Ru^{Pip}** (de 0,46 V para 0,69 V) no complexo heterobimetálico indica que a proximidade do centro de paládio aumenta a densidade eletrônica sobre o rutênio, tornando-o mais difícil de oxidar. Esse comportamento é consistente com interações eletrônicas entre os dois metais, onde a presença de um centro metálico influencia a polarizabilidade e o estado eletrônico do outro.

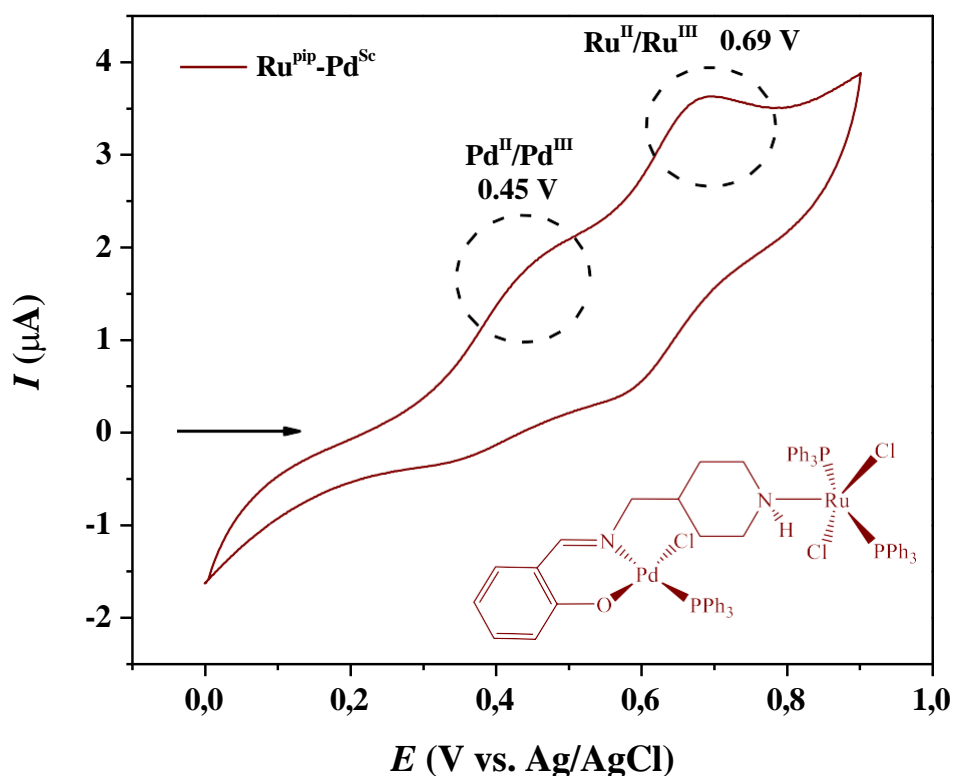


Figura 31. Voltamograma cíclico do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0.0 a 1.0 V; [Ru^{Pip}-Pd^{Sc}] = 4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [n-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.1.5 Espectroscopia de massas - MALDI-TOF

A espectroscopia de massas MALDI-TOF dos complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foi obtida em CH₂Cl₂ e é apresentada nas Figuras 32 e 34, respectivamente. O espectro do complexo **mono-Ru^{Pip}** (Figura 32) apresentou um sinal significativo em 811,1775 m/z consistente com o pico do íon molecular [RuCl₂(PPh₃)₂(pip-NH₂)]+H⁺, estabelecendo que a estrutura prevista para o complexo compreende uma espécie monometálica de rutênio coordenada a dois ligantes PPh₃ e um ligante pip-NH₂. O espectro de MALDI-TOF calculado para o complexo **mono-Ru^{Pip}** é apresentado na Figura 32, juntamente com a região espectral do aparecimento do íon molecular obtido experimentalmente. O espectro previsto teoricamente corrobora com a estrutura proposta para o complexo **mono-Ru^{Pip}**. É possível observar uma semelhança significativa no perfil espectral do íon molecular do complexo e entre os picos calculados e experimentais. O padrão de distribuição isotópica observado experimentalmente apresenta uma correspondência com o previsto teoricamente, tanto em termos de posição dos picos quanto em suas intensidades relativas. O perfil isotópico característico do rutênio, com seus vários isótopos naturais, é claramente visível e coincide nos espectros calculados e experimental. Isso valida a presença de um único centro de rutênio na estrutura.

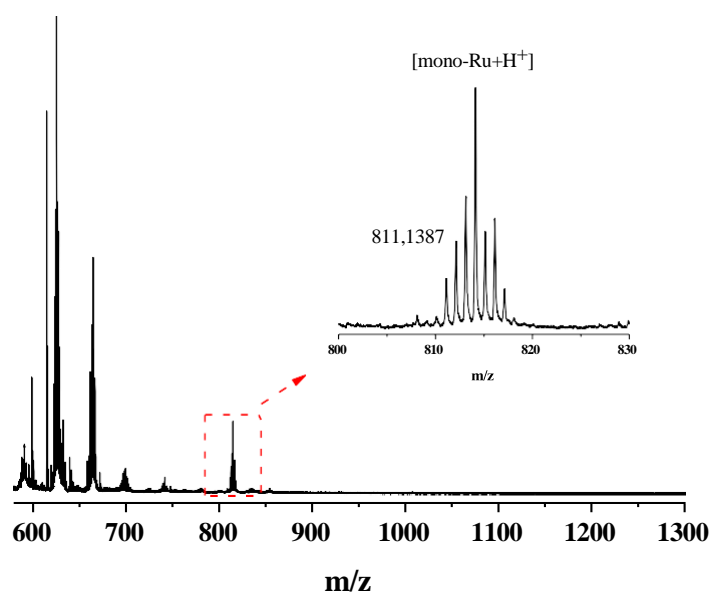


Figura 32. Espectroscopia de massas MALDI-TOF do complexo **mono-Ru^{Pip}** obtida em CH₂Cl₂.

Fonte: Dados da pesquisa.

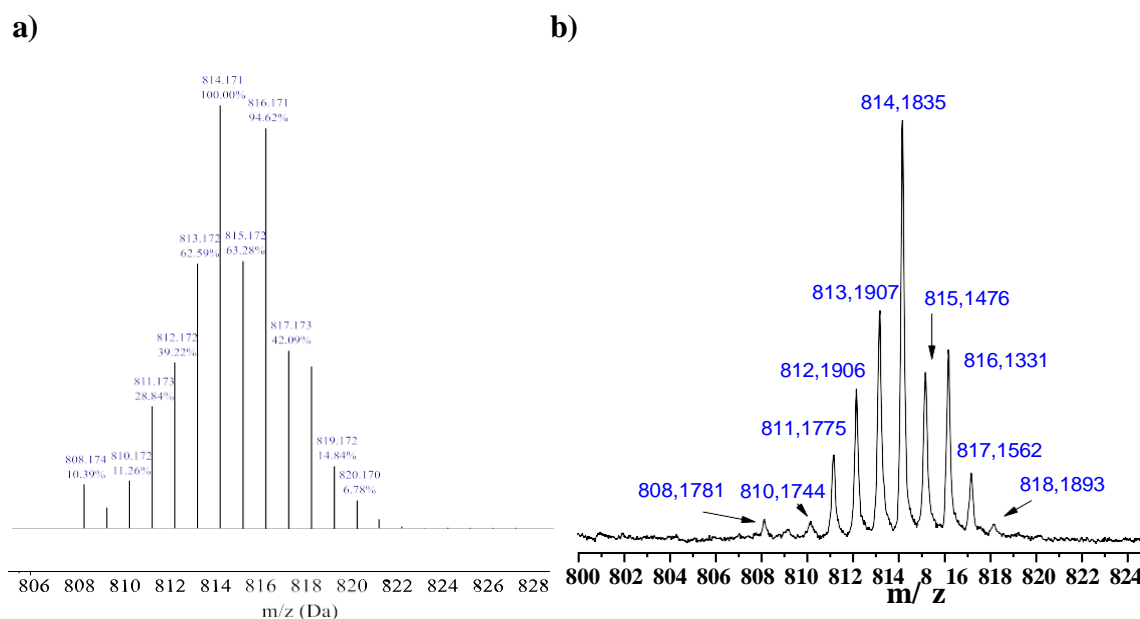


Figura 33. Espectroscopia de massas MALDI-TOF calculada (a) e experimental (b) do íon molecular do complexo **mono-Ru^{Pip}** obtida em CH₂Cl₂.

Fonte: Dados da pesquisa.

O complexo heterobimetálico **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** exibiu um sinal em 1364,3216 m/z consistente com o íon molecular [Ru^{Pip}-Pd^{Sc}]+NH₄⁺, fornecendo fortes evidências para a formulação proposta para este complexo (Figura 34). Um sinal com massa maior em 1506,2810 m/z foi observado e, pode ser atribuído à interação do composto de coordenação com a matriz utilizada. O espectro calculado para o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** é apresentado na Figura 35. A distribuição isotópica experimental está alinhada com o padrão teórico calculado, indicando uma combinação dos padrões isotópicos de Ru e Pd, juntamente com os outros elementos presentes. A detecção do íon molecular demonstra que a ponte entre os centros metálicos de Ru e Pd é suficientemente forte para resistir ao processo de ionização do MALDI, validando a estrutura proposta do complexo heterobimetálico.

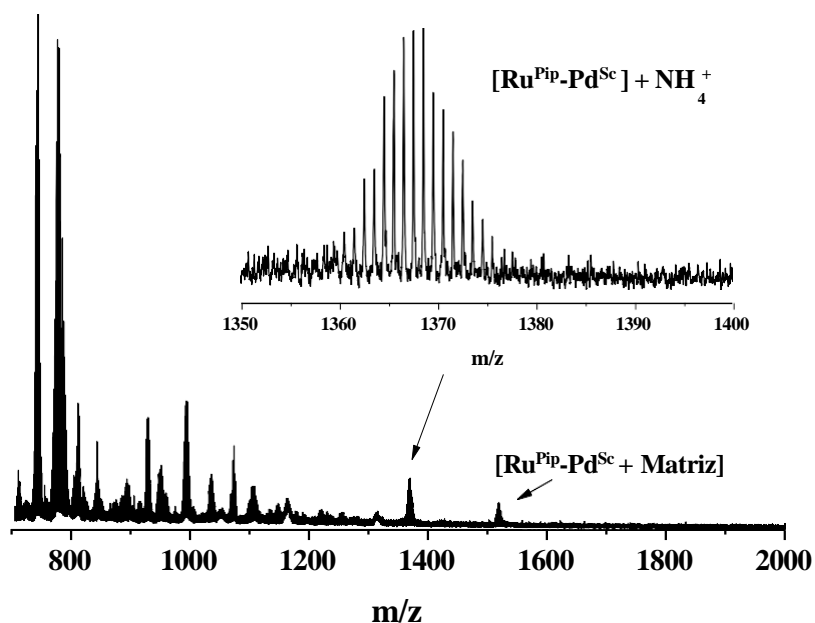


Figura 34. Espectroscopia de massas MALDI-TOF do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ obtida em CH_2Cl_2 .

Fonte: Dados da pesquisa.

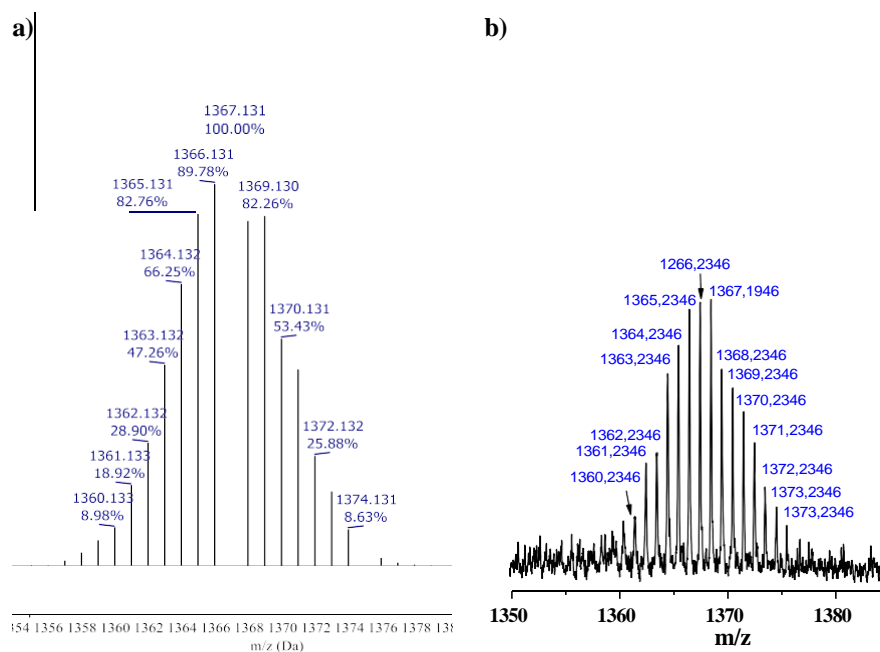


Figura 35. Espectroscopia de massas MALDI-TOF calculada (a) e experimental (b) do íon molecular do complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ obtida em CH_2Cl_2 .

Fonte: Dados da pesquisa.

4.1.6 Otimização estrutural

Tabela 3. Comprimentos e ângulos de ligações teóricos para os complexos **mono-Ru^{Pip}**, **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.

Parâmetros geométricos	mono-Ru ^{Pip}	Ru ^{Pip} -Pd ^{Sc}	mono-Pd ^{Sc}
Ru(1)–Cl(1)	2,4492	2,4528	-
Ru(1)–Cl(2)	2,4510	2,4623	-
Ru(1)-P(1)	2,4497	2,4539	-
Ru(1)-P(2)	2,4583	2,4308	-
Ru(1)-N(1)	2,1425	2,1361	-
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	168,420	170,521	-
Cl(1)–Ru(1)–N(1)	85,655	85,857	-
Cl(2)–Ru(1)–N(1)	98,720	103,557	-
P(1)–Ru(1)–P(2)	163,994	162,371	-
Pd(1)–Cl(3)	-	2,3583	2,3580
Pd(1)–N(2)	-	2,0755	2,0773
Pd(1)–O(1)	-	2,0224	2,0172
Pd(1)–P(3)	-	2,2953	2,2971
N(2)–Pd(1)–O(1)	-	89,251	89,664
P(3)–Pd(1)–Cl(3)	-	86,590	86,369

A fim de demonstrar a precisão obtida na elucidação estrutural obtida via cálculos teóricos, o espectro de absorção do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foi simulado sob as mesmas condições do espectro obtido experimentalmente (Figura 37). O espectro de linhas (teórico) apresenta uma grande similaridade acerca da intensidade e dos valores de comprimentos de onda com as bandas identificados no espectro experimental. Assim, a estrutura proposta para o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** via cálculos teóricos pode ser suportada.

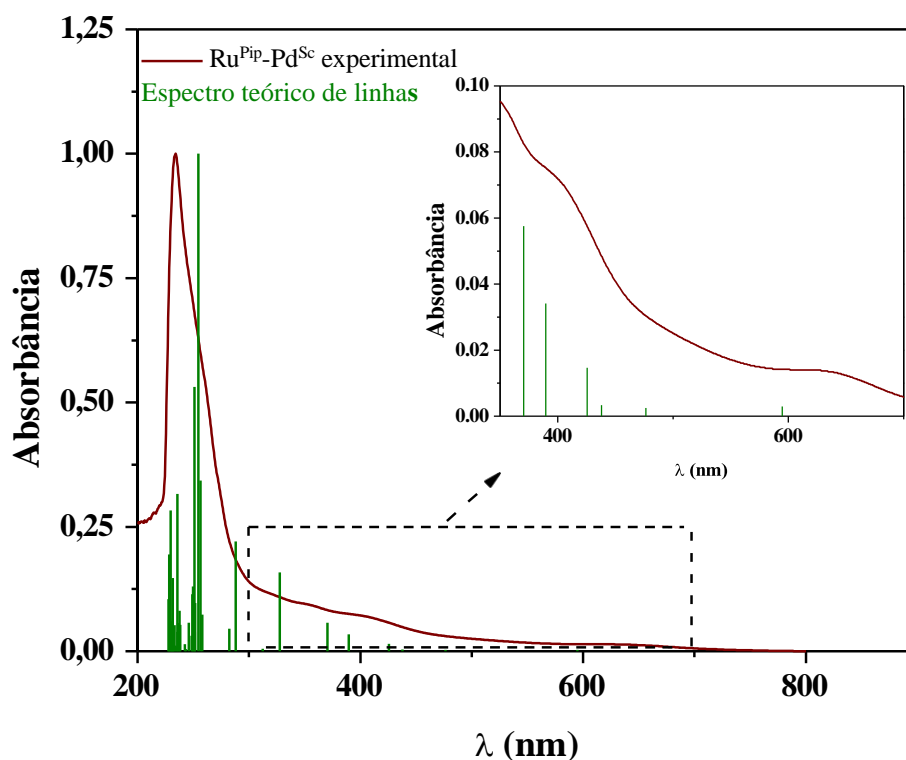


Figura 37. Espectros de absorção experimental (vinho) e teórico (espectro de linhas – verde) obtidos para o complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$. Condições: $[\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Fonte: Dados da pesquisa.

4.2 Atividade catalítica dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip-NH}_2)]$ (mono- Ru^{Pip}), $[\text{PdCl}_2(\text{Pip-Schiff})]$ (mono- Pd^{Sc}) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Pip-Schiff})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$)

O norborneno (NBE) pode ser polimerizado de diferentes maneiras no qual cada rota leva a formação de um polímero diferente com estrutura e propriedades distintas. Neste trabalho, o principal interesse em complexos heterobimetálicos baseia-se na sua possível aplicação como catalisadores bifuncionais para ROMP e polimerização vinílica do NBE. Neste sentido, **mono- Ru^{Pip}** , **mono- Pd^{Sc}** e **$\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$** foram avaliados como precursores catalíticos para produzir diferentes poli(NBE)s (Figura 38). A atividade catalítica do complexo heterobimetálico $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ e seu fragmento monometálico de Pd (**mono- Pd^{Sc}**) foi investigada na polimerização de vinílica sob diferentes razões molares de $[\text{MAO}]/[\text{Pd}]$ e $[\text{NBE}]/[\text{Pd}]$ e temperatura (30, 60 ou 90 °C). $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ e o seu

fragmento monometálico de Ru (**mono-Ru^{Pip}**) foram avaliados em reações ROMP sob diferentes razões molares de [EDA]/[Ru] e [NBE]/[Ru] e temperaturas (25 ou 50 °C).

A caracterização por RMN de ¹H para o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** indicou a presença de diferentes espécies formadas em solução, decorrentes da quebra da estrutura heterobimetálica. Para investigar a viabilidade do sistema na catálise, foram realizados testes catalíticos independentes nos mecanismos de ROMP e polimerização vinílica utilizando o complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** como catalisador. Entretanto, a instabilidade estrutural observada torna inviável o acoplamento ROMP/Polimerização vinílica via catálise tandem a partir do complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.

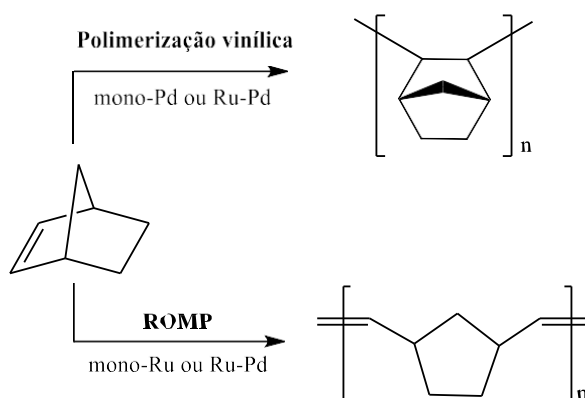


Figura 38. Esquema representando os diferentes tipos de polimerização de NBE.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.1 Polimerização vinílica de NBE

O desempenho dos catalisadores empregados na polimerização e o rendimento dos polímeros obtidos dependem significativamente das condições reacionais empregadas na polimerização de NBE, usando **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** como pré catalisadores, como mostra a Figura 39 e a Tabela 4. Inicialmente, os experimentos de polimerização de NBE foram realizados na ausência de metilaluminoxano (MAO) e nenhuma atividade catalítica foi observada para os complexos **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** (Tabela 4, Entradas 1 e 11). A variação da razão molar Al/mono-Pd e Al/Ru-Pd demonstrou um efeito considerável sobre a reação de polimerização. Os valores de rendimento de poliNBE aumentaram com o aumento da razão molar Al/catalisador para ambos os complexos (Figura 39). Entretanto, a atividade catalítica diminuiu

significativamente quando a razão Al/Pd utilizada foi maior que 3000, uma vez que maiores quantidades de MAO podem desativar as espécies ativas da polimerização.

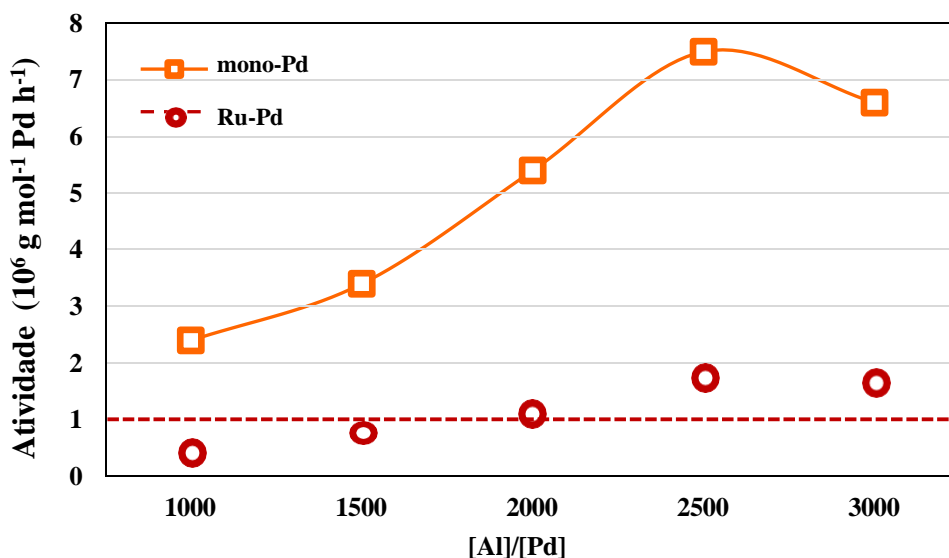


Figura 39. Atividade catalítica como função da razão molar Al/Pd. $V_{\text{total}} = 10 \text{ mL}$, $[\text{NBE}]/[\text{Pd}] = 20.000$, **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** = 2,5 μmol em uma temperatura de 30 °C por 15 minutos.

Fonte: Dados da pesquisa.

A concentração de NBE deve atender algumas condições para alcançar uma polimerização satisfatória. Melhores rendimentos de poli(NBE) foram obtidos quando a razão molar NBE/Pd aumentou de 10.000 para 20.000. A atividade catalítica diminuiu significativamente quando razões molares maiores que 20000 foram empregadas. A performance dos catalisadores também foi influenciada pela temperatura reacional, no qual uma maior atividade catalítica foi obtida em 60 °C (Tabela 4, Entrada 9). Para o complexo **mono-Pd^{Sc}**, rendimentos quantitativos foram alcançados em 30 e 60 °C (Tabela 4, Entradas 9 e 5) enquanto uma diminuição na atividade foi observada quando a temperatura empregada foi de 90 °C, provavelmente devido à decomposição das espécies ativas (Tabela 4, Entradas 1 a 10). Neste sentido, a espécie monometálica de Pd demonstrou maior atividade catalítica em comparação a espécies heterobimetálica sob todas as condições investigadas.

A fim de investigar a contribuição do centro de Ru a partir do complexo heterobimetalico, a polimerização vinílica foi realizada usando **mono-Ru^{Pip}** como pré

catalisador. A reação foi realizada usando as razões molares $[Al]/[mono-Ru^{Pip}] = 2500$ e $[NBE]/[mono-Ru^{Pip}] = 20.000$ em $60\text{ }^{\circ}C$ por 15 minutos. Uma vez que nenhuma formação de polímero foi observada, o experimento evidenciou que o centro metálico de Ru não é capaz de catalisar a polimerização vinílica de NBE.

Análises de FTIR foram realizadas para os poli(NBE)s obtidos via adição vinílica apresentaram bandas características de macromoléculas obtidas via adição vinílica (Figura 40). De maneira oposta às reações de ROMP, o sistema de anéis do biciclo heptano deve ser preservado quando a polimerização do NBE ocorre via adição. Bandas que evidenciam a presença destas ligações foram identificadas nos polímeros obtidos. Nenhuma banda característica de poli(NBE)s obtidos via ROMP foi observada na região de $735-960\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos $\nu(C=C)$. Portanto, a polimerização catalítica do NBE ocorreu via adição vinílica.

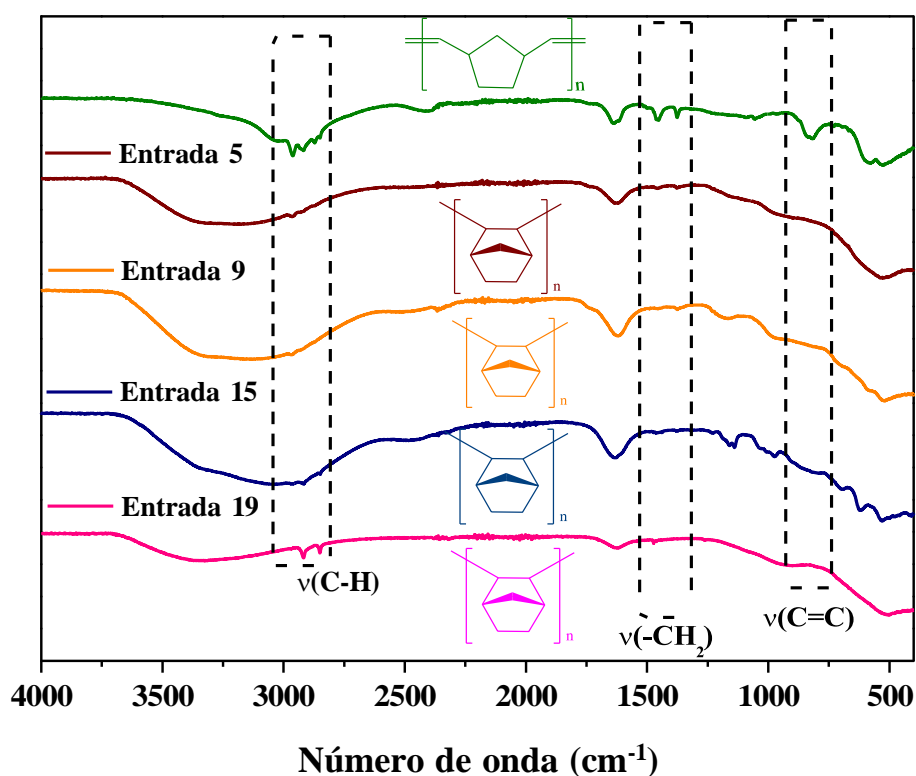


Figura 40. Espectro de FTIR dos polinorbornenos obtidos utilizando os complexos $mono-Pd^{Sc}$ e $Ru^{Pip}-Pd^{Sc}$.

Tabela 4. Polimerização vinílica de norborneno usando **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** como pre catalisadores ativada por MAO.^a

Complexo	Entrada	Al/Pd	[NBE]/[Pd]	T (°C)	Atividade ^b	Rend. (%)
mono-Pd^{Sc}	1	0	20000	30	-	-
	2	1000	20000	30	2,4	31,9
	3	1500	20000	30	3,4	44,7
	4	2000	20000	30	5,4	72,34
	5	2500	20000	30	7,5	100
	6	3000	20000	30	6,6	87,2
	7	2500	10000	30	3,1	83,0
	8	2500	30000	30	6,7	59,7
	9	2500	20000	60	7,5	100
	10	2500	20000	90	4,0	52,8
Ru^{Pip}-Pd^{Sc}	11	0	20000	30	-	-
	12	1000	20000	30	0,4	5,1
	13	1500	20000	30	0,8	10,4
	14	2000	20000	30	1,1	14,2
	15	2500	20000	30	1,7	23,2
	16	3000	20000	30	1,6	21,7
	17	2500	10000	30	0,9	23,0
	18	2500	30000	30	1,0	8,7
	19	2500	20000	60	3,5	47,0
	20	2500	20000	90	0,3	3,6

^a Condições das polimerizações: V_{total} = 10 mL, tempo de reação: 15 min, complexos: 2,5 μmol. ^b(10⁶ g mol⁻¹ Pd h⁻¹).

4.2.2 Reações de ROMP do NBE

Inicialmente, a influência do centro metálico de Pd nas reações ROMP foi avaliada usando **mono-Pd^{Sc}** como pré-catalisador e nenhuma produção de polímero foi observada quando a razão molar [NBE]/[mono-Pd^{Sc}] = 3000, V_{EDA} = 10 μL em 50 °C e 30 min foram empregados. A ausência de atividade indica que o fragmento Pd não

promove nenhum efeito sobre a reação de ROMP. O emprego de EDA foi indispensável para obter qualquer atividade ROMP uma vez que os complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foram inativos na ausência da fonte de carbeno. Quando EDA foi adicionado para gerar as espécies ativas (Ru=C) da polimerização *in situ*, foi observada a formação de polímeros, indicando a presença de atividade para os complexos nestas condições. A atividade catalítica do **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** melhorou com o aumento do V_{EDA} (até V_{EDA} = 5 µL; [EDA]/[Ru] = 28), seguido por um declínio da atividade quando volumes maiores foram empregados (Figura 41). Uma quantidade excessiva de EDA (V_{EDA} > 5 µL) promove uma coordenação descontrolada da fonte de carbeno no centro metálico de Ru, que pode ser confirmada pela diminuição dos rendimentos e dos valores de M_n, seguida por um aumento dos valores de Đ.

A razão molar de [NBE]/[Ru] foi investigada a fim de alcançar uma condição experimental mais eficiente para obter poli(NBE)s com distribuições de massas molares mais estreitas, que indica um maior grau de controle na formação das cadeias poliméricas. Para a razão molar [NBE]/[Ru] = 1000 rendimentos inferiores a 20% foram observados, atingindo rendimentos de 59% e 24% usando a razão de 3000 para **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**, respectivamente. (Tabela 5). Para [NBE]/[Ru] = 5000, observou-se uma diminuição nos rendimentos. Os valores de rendimento aumentaram com o aumento da razão molar [NBE]/[Ru] de 1000 para 3000, seguido por uma diminuição da atividade quando maiores quantidades de NBE foram empregadas na polimerização. Este comportamento tem sido reportado em reações ROMP com complexos similares.⁸²⁻⁸⁴

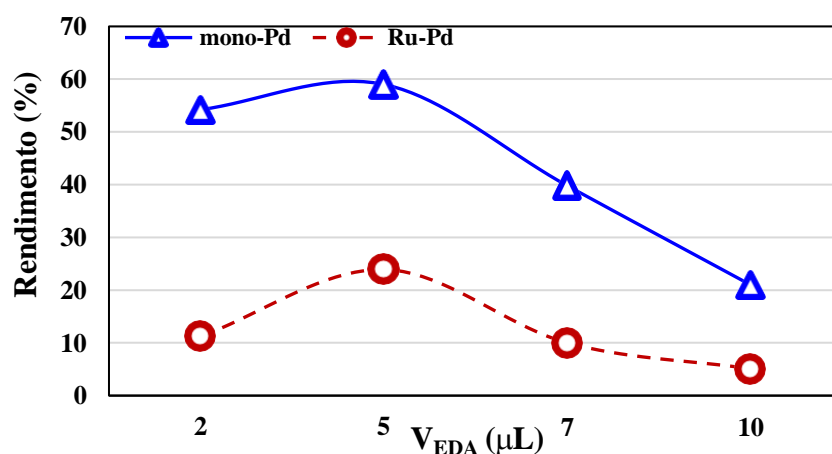


Figura 41. Dependência do rendimento como função do V_{EDA}, em 25 °C para ROMP de NBE com os complexos **mono-Ru^{Pip}** and **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** em CHCl₃ por 30 min; [NBE]/[Ru] = 3000. Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 5. ROMP de norborneno com **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.^a

Complexo	Entrada	V _{EDA} (μ L)	[NBE]/[Ru]	T ($^{\circ}$ C)	Rend. (%)	M _n (10 ⁴ g mol ⁻¹)	\bar{D}
mono- Ru^{Pip}	1	0	3000	25	-	-	-
	2	2	3000	25	54.2	2.1	1.65
	3	5	3000	25	59.0	5.9	1.53
	4	7	3000	25	39.8	6.8	1.62
	5	10	3000	25	21.6	3.5	1.76
	6	5	1000	25	19.5	2.1	1.48
	7	5	5000	25	28.7	2.7	1.54
	8	5	7000	50	22.6	3.1	1.48
	9	5	3000	50	68.0	5.9	1.61
Ru^{Pip}- Pd^{Sc}	10	0	3000	25	-	-	-
	11	2	3000	25	11.2	2.1	1.63
	12	5	3000	25	23.9	2.9	1.58
	13	7	3000	25	10.4	2.2	1.71
	14	10	3000	25	5.1	1.9	1.79
	15	5	1000	25	8.6	1.8	1.48
	16	5	5000	25	9.9	2.1	1.54
	17	5	7000	50	22.6	3.0	1.48
	18	5	3000	50	31.2	4.5	1.61

^a Reações realizadas em CHCl₃ e 30 min. ^b Determinado por GPC.

4.2.3 Investigação dos mecanismos

A elucidação do mecanismo da ROMP é fundamental para o desenvolvimento de novos catalisadores e consecutiva obtenção de materiais poliméricos diferenciados. Neste sentido a cinética do período de indução da reação de ROMP usando os complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** foi investigada. O período de indução da reação de ROMP é compreendido como o tempo necessário para a formação da espécie ativa metal-carbeno (Ru=C) *in-situ*. Considerando que na ausência de EDA nenhuma formação de poli(NBE) foi verificada, realizou-se um acompanhamento por UV-Vis dos complexos na presença

da fonte de carbeno (EDA), para de determinar as mudanças espectrais relacionadas a formação da ligação Ru=C a partir da coordenação do EDA. Os estudos cinéticos dos complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** na presença de EDA foram monitorados por espectroscopia de absorção a cada 30 segundos de reação usando $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[EDA] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C e solução de CH₂Cl₂ (Figuras 42 e 43). As alterações observadas nos espectros de absorção dos complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** são resultado da coordenação do EDA ao centro metálico de rutênio para formar a espécie ativa Ru=C. Os estudos cinéticos também demonstraram uma correlação linear do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como função do tempo (Gráficos inseridos na Figuras 42 e 43), com uma constante de velocidade (k_{obs}) de pseudo-primeira ordem igual a $9,24 \times 10^{-4}$ e $-1,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**, respectivamente. A similaridade na ordem de grandeza dos valores de k_{obs} obtidos para as espécies mono e heterobimetalica indicam que as diferenças observadas na atividade catalítica não devem estar relacionadas com a velocidade de formação das espécies ativas.

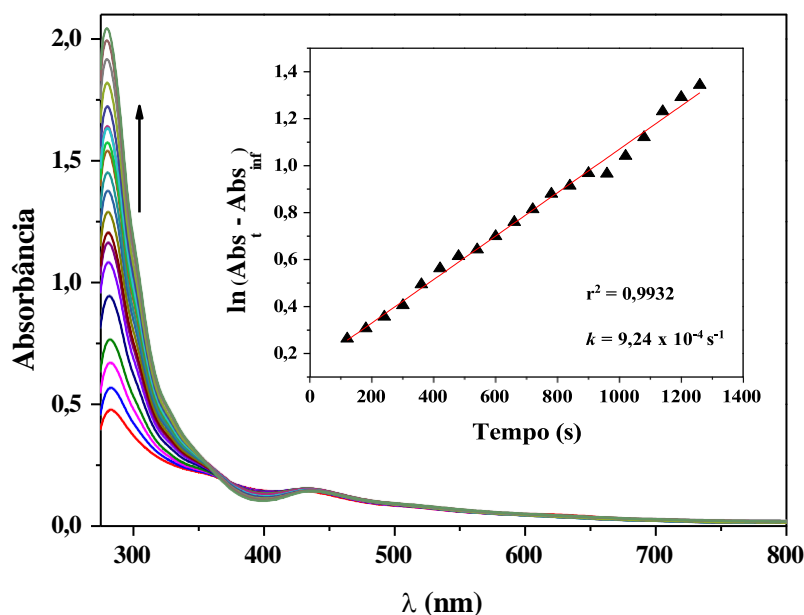


Figura 42. Acompanhamento cinético da reação entre o complexo **mono-Ru^{Pip}** e EDA monitorado por espectroscopia eletrônica de absorção a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 310 nm. $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[EDA] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH₂Cl₂ e 25 °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

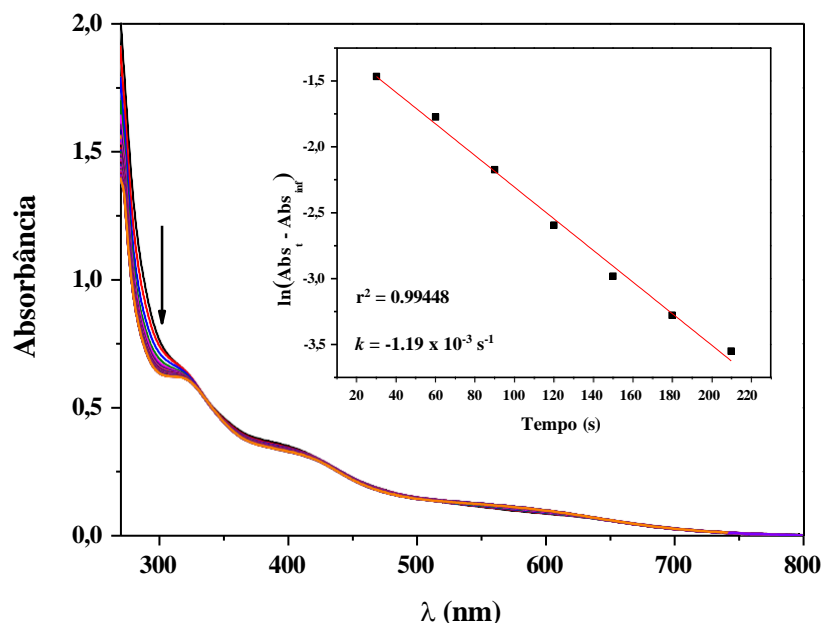


Figura 43. Acompanhamento cinético da reação entre o complexo $\text{Ru}^{\text{Pip}}\text{-Pd}^{\text{Sc}}$ e EDA monitorado por espectroscopia eletrônica de absorção a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(\text{Abs}_t - \text{Abs}_{\text{inf}})$ como uma função do tempo em 310 nm. $[\text{Ru}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{EDA}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 e 25°C .

Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados das reações de ROMP e polimerização vinílica do NBE demonstraram uma maior atividade empregando-se as espécies monometálicas como pré-catalisadores, quando comparadas ao complexo heterobimetálico. Uma vez que a coordenação da olefina ao centro metálico é uma etapa determinante para o sucesso da catálise, a acessibilidade do metal na espécie ativa de cada mecanismo de polimerização exerce influência sobre a atividade do catalisador. Com o objetivo de encontrar correlações entre as características estruturais e os comportamentos catalíticos das espécies monometálicas e heterobimetálica, as propriedades estéricas das espécies ativas relativas ao mecanismo de ROMP e polimerização vinílica foram investigadas por meio de estudos computacionais.

O mecanismo envolvido na ativação dos complexos de Pd nas reações de polimerização vinílica do norborneno a partir da reação com o MAO é alvo de investigações.²⁹ Estudos demonstraram que a reação entre o MAO e complexos do tipo $[\text{MCl}(\text{PPh}_3)(\text{N},\text{O}\text{-Schiff})]$ é acompanhada pela labilização dos ligantes cloro e fosfina, para gerar um sítio vazio para a coordenação da olefina e a formação da ligação organometálica (M-CH₃) que compõe a espécie ativa. Neste sentido, para os cálculos a

partir das espécies ativas da polimerização vinílica, os ligantes cloreto e fosfina foram removidos dos centros de Pd, acompanhado pela inserção do grupo metil nos complexos **mono-Pd^{Sc}** e **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**.

A espécie ativa (Ru=C) da reação de ROMP é gerada in situ a partir da reação do complexo de Ru com a fonte de carbeno. O mecanismo de formação da espécie ativa em complexos do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)] é bem estabelecido na literatura.⁷⁶ Inicialmente, o mecanismo envolve a coordenação do EDA ao Ru para a formação da espécie ativa Ru=C em uma etapa associativa (Estrutura II na Figura 44), seguido pela labilização da primeira molécula de trifenilfosfina, (Estrutura III na Figura 44). O *trans*-sinergismo eletrônico envolvendo a amina e o ligante PPh₃ remanescente na esfera de coordenação, é determinante para o rearranjo estrutural que ocorre acompanhado pela quebra da ligação Ru-P. Essa configuração é mantida ao longo das etapas subsequentes. Uma geometria pirâmide de base quadrada é mantida a partir do complexo intermediário de 14 elétrons que é estabilizado pela formação de uma ligação entre o Ru e o oxigênio proveniente do grupo éster do ligante carbeno (Estrutura IV na Figura 44). A ligação Ru-O é fraca e pode ser facilmente rompida a partir da coordenação do monômero que é ativada pela amina *trans*-posicionada, para iniciar a ROMP a partir da formação do metalociclobutano. Portanto, um complexo sem a presença de ligantes PPh₃ participa do processo catalítico como espécie ativa, onde o efeito da amina é determinante durante toda a reação de ROMP (Estrutura I na Figura 44). Embora os ligantes PPh₃ não estejam presentes na esfera de coordenação do metal atuante no processo catalítico que envolve o crescimento das cadeias poliméricas, a presença destes ligantes no complexo inicial é importante para estabilizar as estruturas dos intermediários antes da formação da espécie ativa. Neste sentido, as investigações da influência estérica nas reações de ROMP foram realizadas considerando a espécie ativa da polimerização a partir da perda de dois ligantes PPh₃ e a inserção de uma molécula de EDA no centro metálico de Ru para os complexos **mono-Ru^{Pip}** e **Ru^{Pip}-Pd^S**.

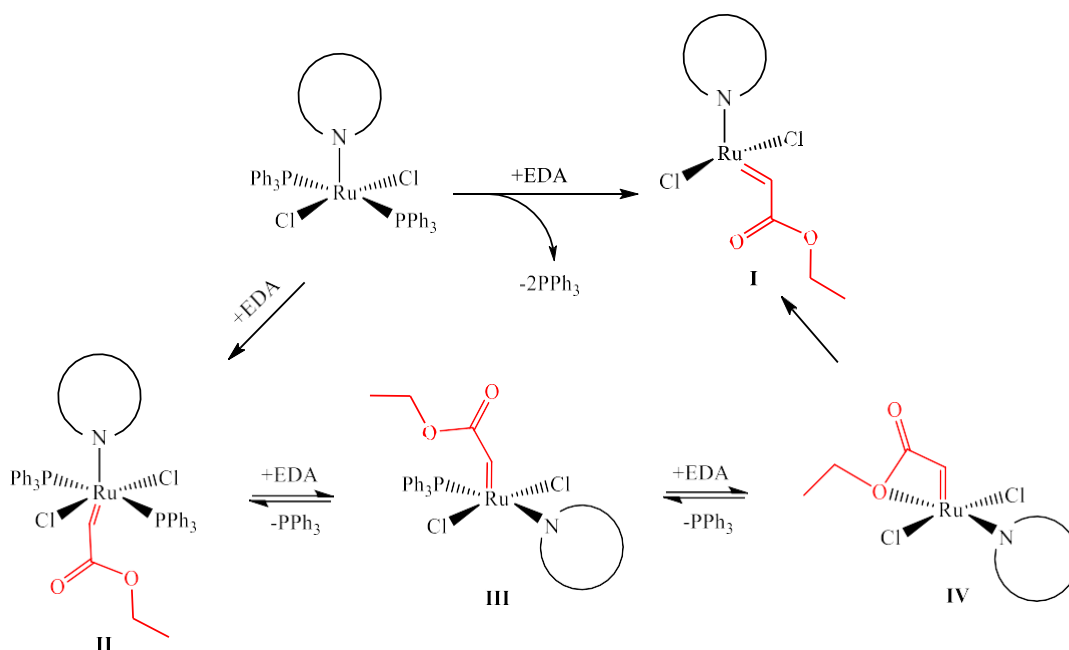
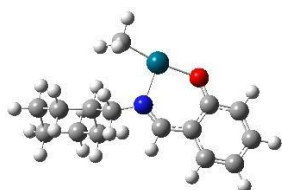
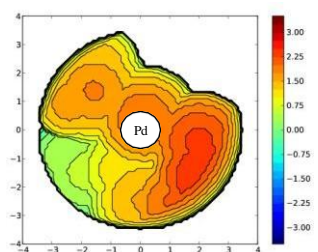
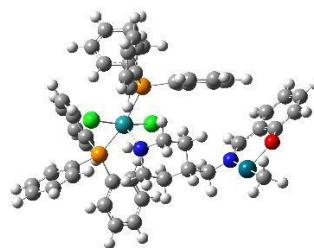
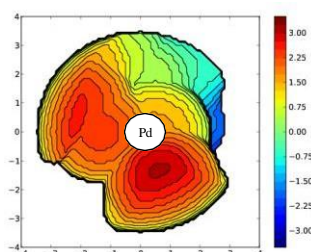


Figura 44. Mecanismo de formação da espécie ativa da reação de ROMP em complexo do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ a partir da reação com o EDA.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os mapas de contorno estérico são apresentados na Figura 45 e ilustram a distribuição do volume estérico para as espécies ativas da polimerização ao redor dos centros de Pd e Ru para as espécies mono- e heteronucleares. As diferenças no impedimento estérico entre os sistemas monometálicos e heterobimetálicos é quantificada pelo percentual de volume *Buried* ($\% V_{\text{Bur}}$) que refere-se ao percentual do espaço esférico ao redor de um centro metálico que é ocupado pelos ligantes. No caso dos sistemas monometálicos e heterobimetálicos analisados, o $\% V_{\text{Bur}}$ permite avaliar e comparar as diferenças no impedimento estérico, fornecendo insights sobre como a geometria dos ligantes afeta as propriedades do sistema. Os valores de $\% V_{\text{Bur}}$ são de 62,6 para **mono-Pd^{Sc}** e 63,0 para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. Em contraste com o comportamento do complexo heterobimetálico na polimerização vinílica, uma diferença mais pronunciada foi encontrada entre as espécies ativas da ROMP. O percentual $\% V_{\text{Bur}}$ foi de apenas 81,4 para **mono-Ru^{Pip}** e 84,5 para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. Os mapas de contorno estéricos revelaram que, como esperado, o sistema heterobimetálico é mais inacessível para a coordenação das olefinas quando comparado ao monometálico correspondente, o que explica a menor atividade catalítica apresentada pelo sistema heterobimetálico em ambas as polimerizações.

Espécies ativas para a polimerização vinílica

Espécie ativa mono-Pd^{Sc}**Espécie ativa Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**

Espécies ativas para as reações de ROMP

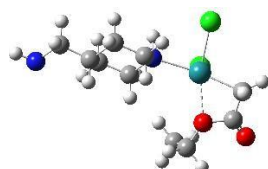
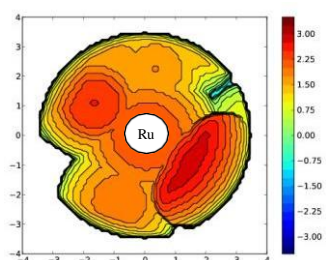
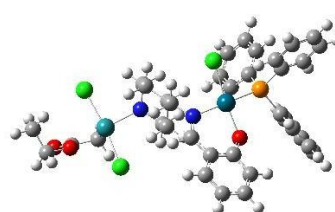
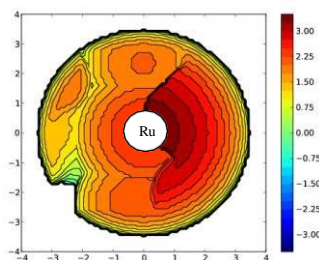
Espécie ativa**mono-Ru^{Pip}****Espécie ativa Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**

Figura 45. Mapas estéricos topográficos das espécies ativas na polimerização vinílica e reações de ROMP e suas respectivas estruturas otimizadas. Espécies ativas para **mono-Pd^{Sc}** e **mono-Ru^{Pip}** (esquerda) e espécies ativas para **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** (direita). As curvas de iso-contorno são apresentadas em °A.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3 Caracterização dos ligantes tiosemicarbazonas ($\mathbf{H_2L}$) e dos complexos $[\text{Pd}(\text{N,N,S-tsc-Me})(4\text{-NH}_2\text{-Py})]$ (**mono-Pd^L**), $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}_\mu\text{-}(4\text{-NH}_2\text{-Py})\{\text{Pd}(\text{tsc})\}]$ (**Ru-Pd^L**)

Os ligantes $\mathbf{H_2L}^{\text{Me}}$, $\mathbf{H_2L}^{\text{Me,Me}}$ e $\mathbf{H_2L}^{\text{Ph}}$ foram sintetizados por meio de reações de condensação do derivado tiosemicarbazida correspondente com diacetilmoonoxima na presença de uma quantidade catalítica de ácido acético em etanol (Figura 46). As reações apresentaram bons rendimentos. Os precipitados obtidos foram recristalizados em etanol a quente. A síntese dos complexos $[\text{Pd}(\text{N,N,S-TSC})(4\text{-aminopiridina})]$ (**mono-Pd^{Me}**), $[\text{Pd}(\text{N,N,S-TSC})(4\text{-aminopiridina})]$ (**mono-Pd^{Me,Me}**) e $[\text{Pd}(\text{N,N,S-TSC})(4\text{-aminopiridina})]$ (**mono-Pd^{Ph}**) consistiu em reações 1:1 entre $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ e o ligante $\mathbf{H_2L}$ apropriado, com adição final de 4-NH₂Py (Figura 46). O complexo dinuclear $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ foi sintetizado de acordo com o método previamente reportado.⁸⁶ A obtenção do complexo precursor dinuclear foi confirmada por análises espectroscópicas que podem ser acessadas no **APÊNDICE D**. O complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ sofre uma reação de clivagem das pontes de cloretos na presença de **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** ou **mono-Pd^{Ph}** (1:2 equiv.) para formar os complexos heterobimetálicos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-}4\text{-aminopyridine})\text{Pd}(\text{tsc})]$ (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**) com bons rendimentos (Figura 46). Os sólidos obtidos foram solúveis em DMSO e MeCN a quente e pouco solúveis em CH₂Cl₂ e CHCl₃.

Os ligantes $\mathbf{H_2L}$ e os complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L foram caracterizados por análise elementar, técnicas espectroscópicas, voltametria cíclica e cálculos teóricos (DFT). A estrutura do complexo **mono-Pd^{Me}** foi adicionalmente caracterizada por análise de difração de raios X (DRX). O complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\text{Ph})]$ (**mono-Ru**) foi sintetizado de acordo com o procedimento já reportado e sua formação foi confirmada por análises espectroscópicas.⁸⁷ As análises espectroscópicas confirmaram a formação do complexo **mono-Ru** (**APÊNDICE E**). Várias tentativas de sintetizar o complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(4\text{-NH}_2\text{Py})]$, um análogo mais próximo da configuração do centro metálico de rutênio dos compostos **Ru-Pd^L**, foram realizadas sem sucesso.

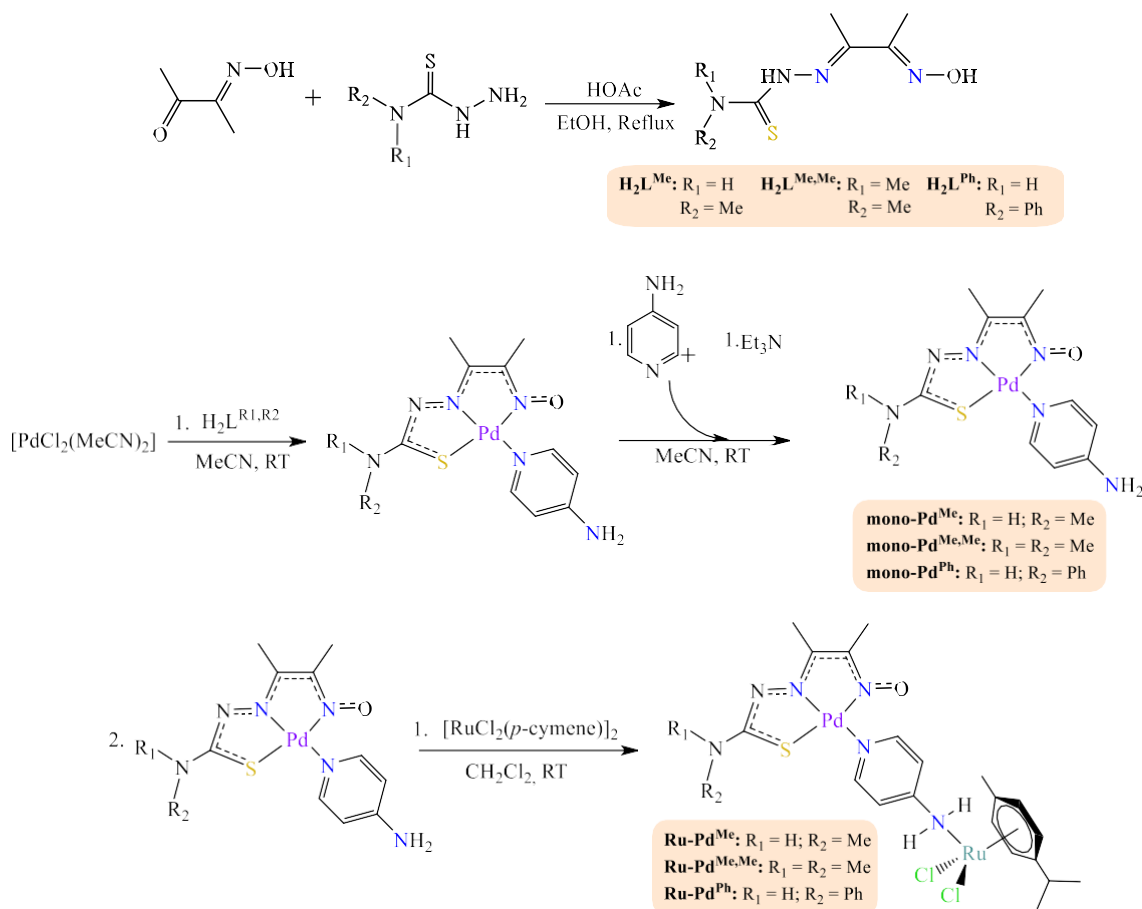


Figura 46. Reação de síntese dos complexos mono-Pd^L (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** ou **mono-Pd^{Ph}**) e Ru-Pd^L (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** ou **Ru-Pd^{Ph}**).

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho-FTIR

Os espectros na região do infravermelho para os complexos Ru-Pd^L são apresentados nas Figuras 47-49, juntamente com os espectros dos complexos mono-Pd^L e dos ligantes H₂L. Os espectros de FTIR dos ligantes **H₂L^{Me}**, **H₂L^{Me,Me}** e **H₂L^{Ph}** exibiram uma banda de baixa intensidade em torno de 3300-3353 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento de ν(O-H) (Figuras 47-49). A ausência dessas bandas nos complexos mono-Pd^L (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** ou **mono-Pd^{Ph}**) indica que o ligante sofre desprotonação durante a reação de complexação, levando a uma significativa deslocalização eletrônica. A formação dos ligantes H₂L é evidenciada pela presença das banda em torno de 1600 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹, condizentes com a absorção dos estiramentos ν(C=N)_{tsc.} e ν(N=C)_{oxima}, respectivamente. Estes valores de absorção estão de acordo com os dados apresentados para as mesmas moléculas orgânicas em trabalhos previamente

reportados.⁸⁸⁻⁸⁹ Nos complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L as bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tsc}}$ e $\nu(\text{N}=\text{C})_{\text{ox}}$ aparecem deslocadas em torno de 80 cm^{-1} para maiores números de onda. A deslocalização eletrônica sobre o ligante tiossemicarbazona nos complexos mono-Pd^L enfraquece o caráter da dupla ligação N=C nos átomos de nitrogênio que estão diretamente envolvidos na coordenação com o paládio, o que pode explicar o deslocamento observado. Outra absorção de destaque é a vibração de estiramento $\nu(\text{N}-\text{O})$, encontrada como uma banda intensa por volta de 940 cm^{-1} nos espectros dos ligantes livres. Após a complexação, o grupo hidroxila sofre desprotonação e, conseqüentemente, ocorre o fortalecimento da ligação N-O indicado pelo deslocamento para maiores números de onda nos complexos mono-Pd^L da vibração de estiramento $\nu(\text{N}-\text{O})$ (1040 cm^{-1}). O deslocamento das bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tsc}}$ e $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ox}}$ para maiores números de onda em relação as mesmas bandas no ligante livre, indicam a coordenação do centro metálico de Pd^{II} aos átomos de nitrogênio imina da unidade tiossemicarbazona e oxima do ligante. As absorções de estiramento da ligação C=S podem ser observadas tanto na região de 1210 cm^{-1} quanto por volta de $850-800\text{ cm}^{-1}$ do espectro de FTIR. Estas bandas apareceram deslocadas por volta de 20 cm^{-1} para menores números de onda nos complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L. As bandas correspondentes às vibrações de estiramento $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ e $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ aparecem na região de 270 e 360 cm^{-1} , respectivamente, nos complexos Ru-Pd^L o que indica a presença dos dois centros metálicos distintos nos compostos dinucleares.

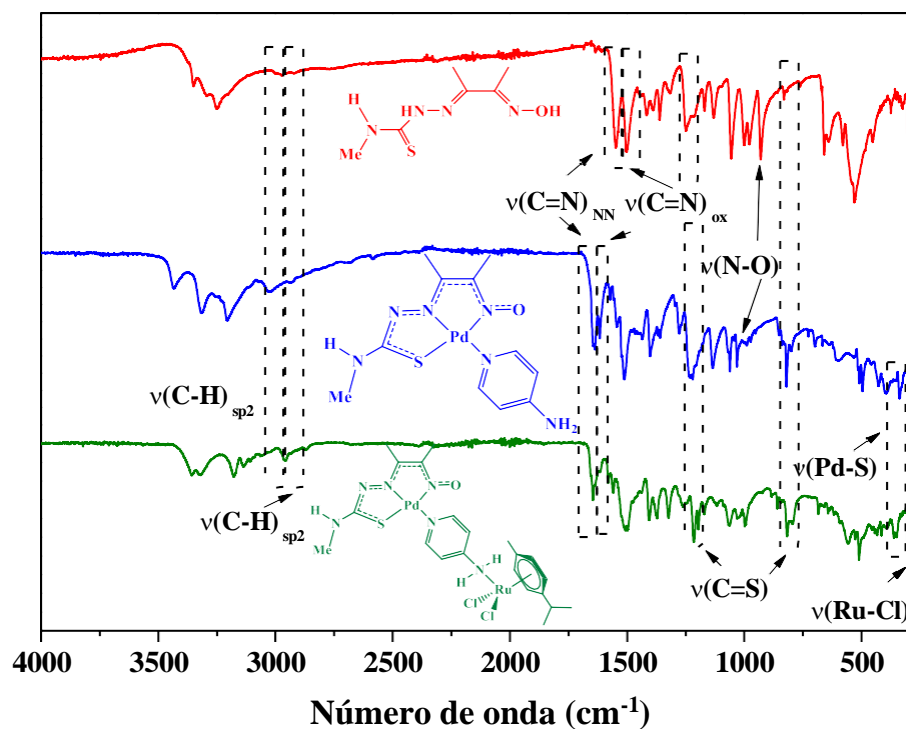


Figura 47. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante **H₂L^{Me}** (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Me}** (azul) e **Ru-Pd^{Me}** (verde).

Fonte: Dados da pesquisa.

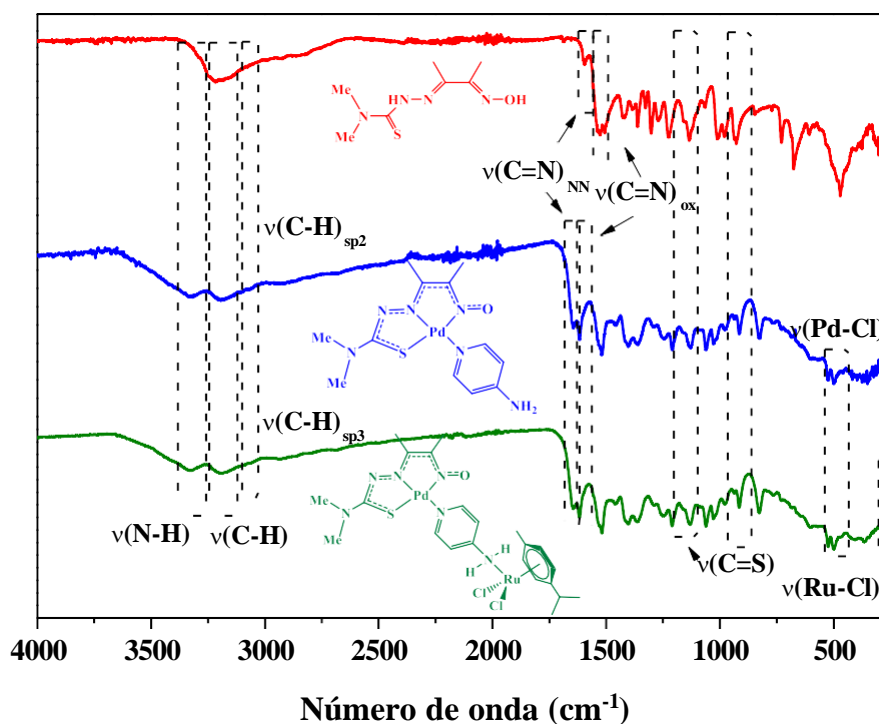


Figura 48. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante **H₂L^{Me,Me}** (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Me,Me}** (azul) e **Ru-Pd^{Me,Me}** (verde).

Fonte: Elaborado pelo autor

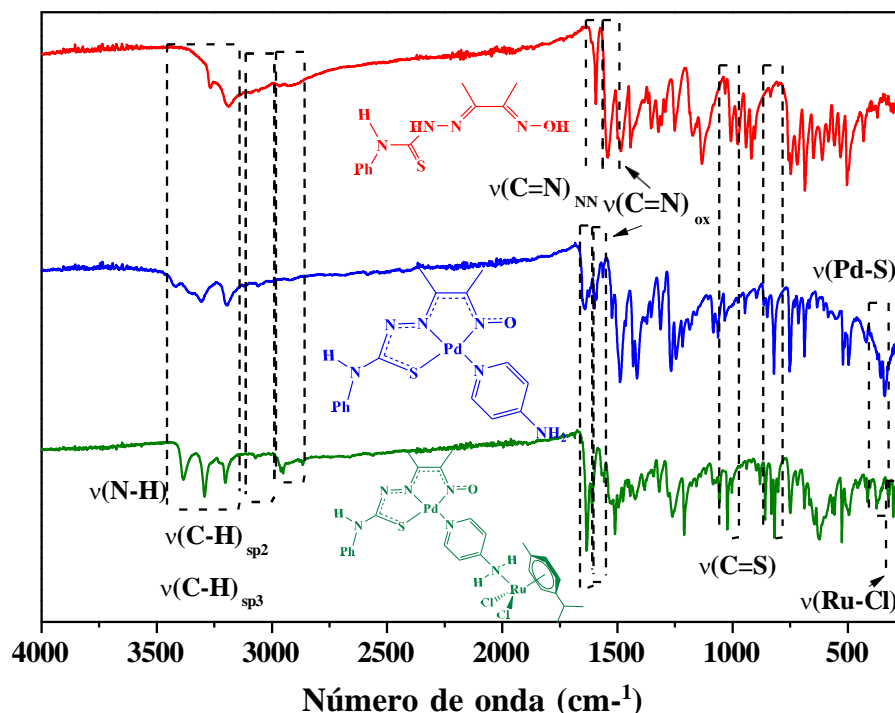


Figura 49. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) para o ligante **H₂L^{Ph}** (vermelho) e complexos **mono-Pd^{Ph}** (azul) e **Ru-Pd^{Ph}** (verde).

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.2 Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C{¹H} - RMN de ¹H e ¹³C{¹H}

Os espectros de RMN de ¹H do ligante **H₂L^{Me}** e complexos **mono-Pd^{Me}** e **Ru-Pd^{Me}** podem ser observados nas Figuras 50-52. Para acessar os espectros de RMN de ¹H dos demais ligantes **H₂L** e complexos **mono-Pd^L** e **Ru-Pd^L** veja **APÊNDICE F**. Os espectros de RMN de ¹H dos ligantes **H₂L^{Me}** e **H₂L^{Ph}** revelaram três singletos atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos OH e dois NH. Em contraste, o ligante **H₂L^{Me,Me}** exibiu dois sinais em 11,50 e 9,46 ppm correspondentes aos grupos OH e NH terminais. Após a coordenação com o metal nos complexos **mono-Pd^L**, esses sinais desapareceram, consistente com as observações das análises de FTIR. Nos complexos **mono-Pd^L**, os sinais se apresentaram como dois dubletos em torno de 8,00 e 6,50 ppm correspondendo ao anel aromático da amina e um singlete em torno de 6,80 ppm associado ao grupo NH₂, confirmando a coordenação do ligante 4-NH₂Py (Figura 51 e **APÊNDICE F**).

As análises de RMN de ¹H dos complexos **Ru-Pd^L** apresentaram todos os sinais ressonantes atribuídos aos ligantes coordenados aos centros metálicos de Ru e Pd, como observado em seus respectivos complexos monometálicos (Figura 52 e **APÊNDICE F**).

A presença do ligante *p*-cimeno nos complexos Ru-Pd^L foi confirmada pelo aparecimento de sinais singlete e dubleto relacionados aos grupos metil e isopropil em torno de 2,10 e 1,20 ppm, respectivamente. Além disso, o sinal do CH do isopropil é observado como um septeto em 2,83 ppm e os átomos de hidrogênio aromático aparecem entre 8,10 e 6,50 ppm.

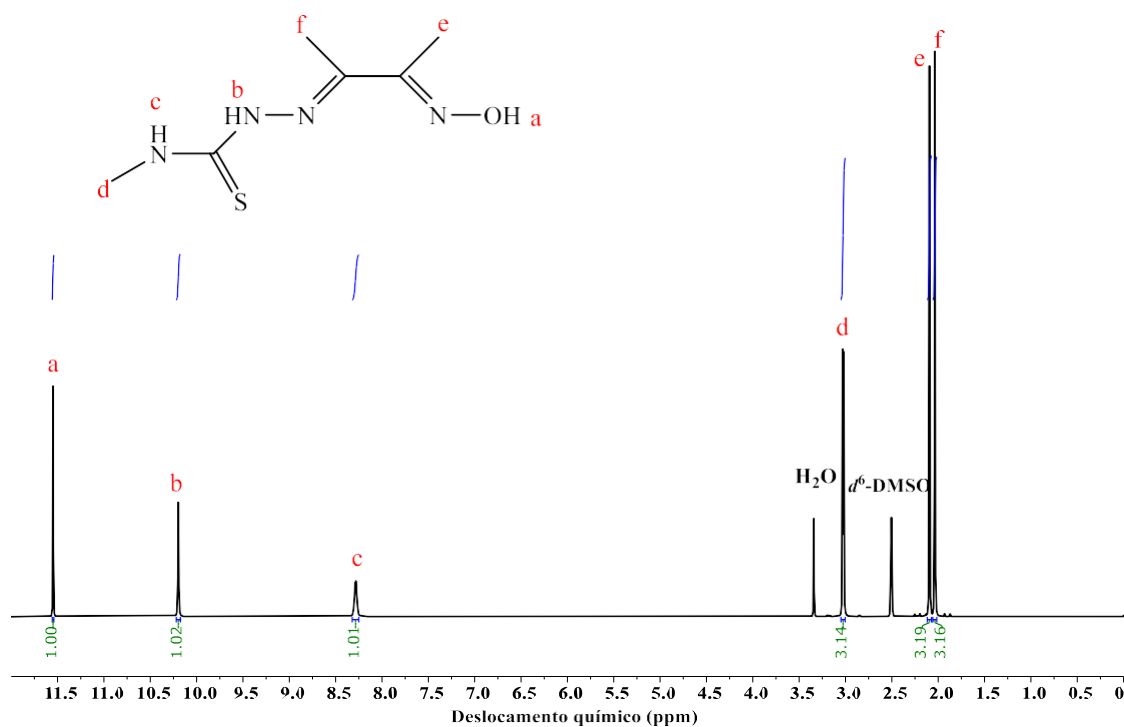


Figura 50. Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ em d^6 -DMSO.

Fonte: Dados da pesquisa.

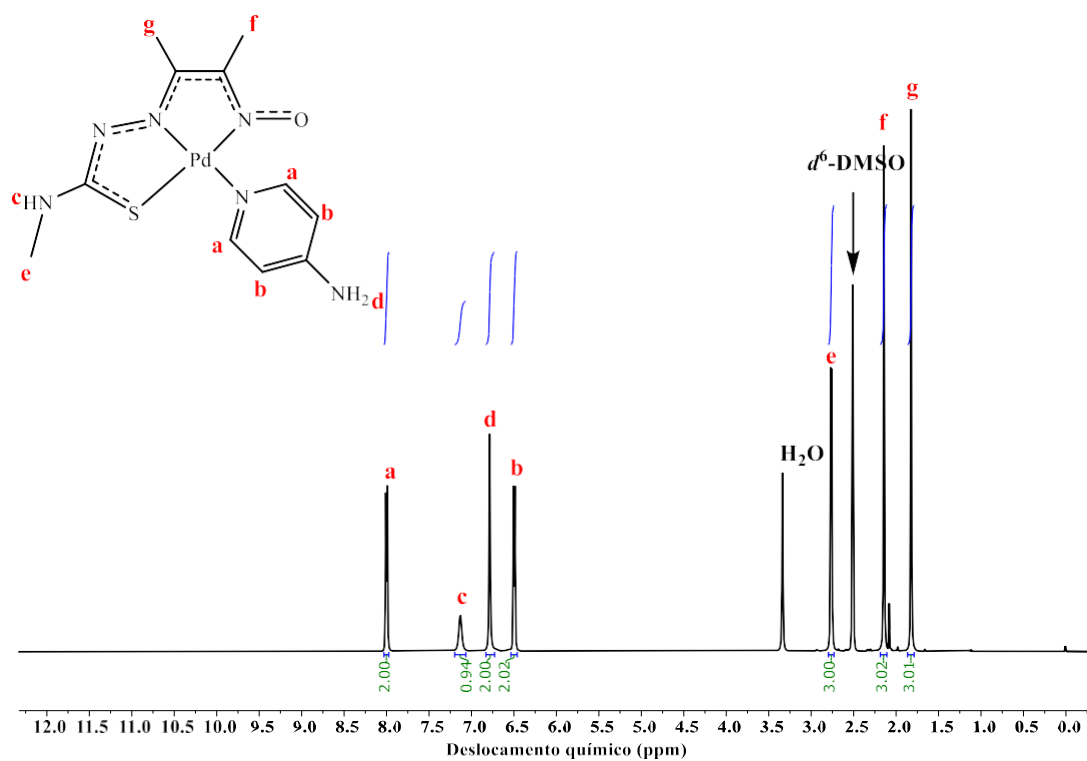


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H do complexo **mono-Pd^{Me}** em d^6 -DMSO.

Fonte: Dados da pesquisa.

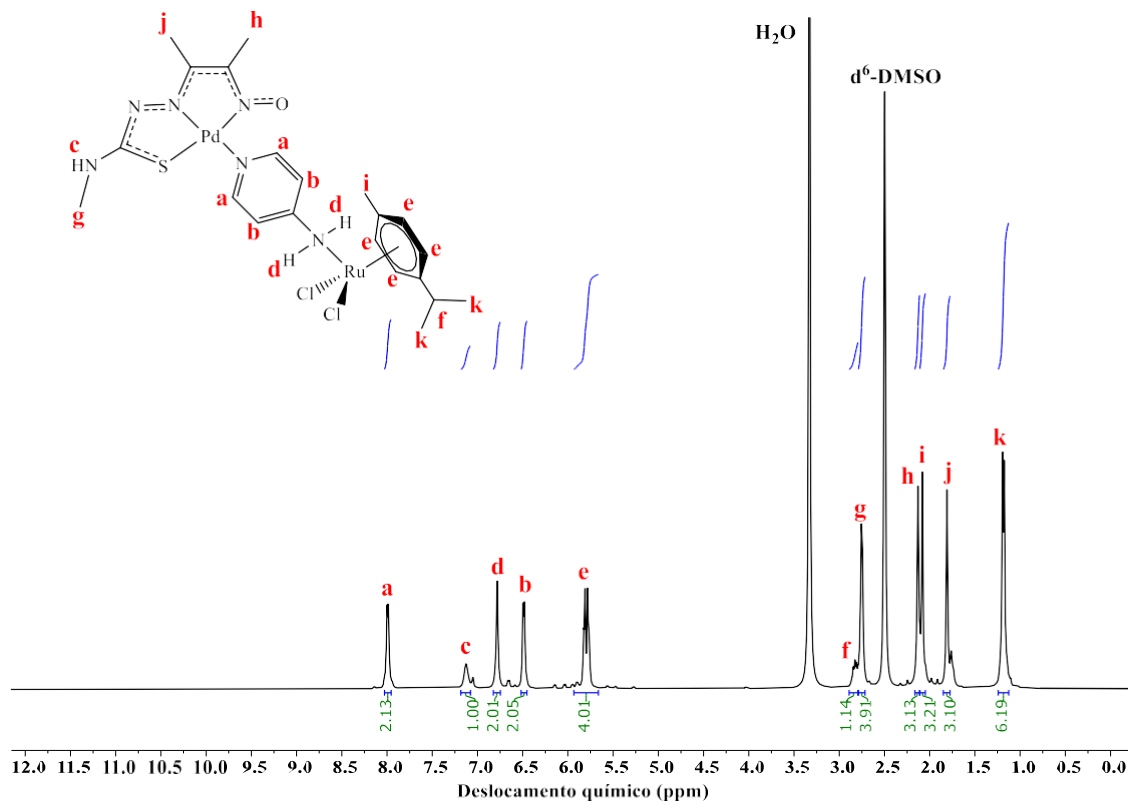


Figura 52. Espectro de RMN de ^1H do complexo **Ru-Pd^{Me}**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ e complexos **mono-Pd^{Me}** e **Ru-Pd^{Me}** podem ser observados nas Figuras 53-55. Para acessar os espectros de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ dos demais ligantes H_2L e complexos **mono-Pd^L** e **Ru-Pd^L** veja **APÊNDICE G**. Nos ligantes $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$ e $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, os sinais atribuídos aos grupos metila ($-\text{CH}_3$) ligados aos carbonos da azometina e oxima foram observados entre 9,88 e 12,49 ppm. Para $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ e $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$, os grupos $-\text{CH}_3$ ligados às aminas terminais apresentaram sinais em 31,63 e 40,93 ppm, respectivamente. No caso do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, os sinais do substituinte fenil do grupo amino terminal foram observados entre 125,92-139,46 ppm.

Todos os ligantes H_2L exibiram três sinais característicos entre 139,46 e 181,13 ppm, correspondentes aos carbonos da azometina ($\text{C}=\text{N}-\text{NH}$), oxima ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) e $\text{C}=\text{S}$. A coordenação destes ligantes ao centro metálico de Pd^{II} é acompanhada pela desprotonação dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}(\text{N}=\text{C})$, resultando em uma deslocalização eletrônica entre os dois anéis quelatos de 5 membros. O efeito da deslocalização eletrônica foi mais pronunciado no complexo **mono-Pd^{Me}** uma vez que após a coordenação, os três diferentes sinais ($\text{C}=\text{N}-\text{NH}$), ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) e $\text{C}=\text{S}$ foram convertidos em um único sinal em 156,34 ppm. Nos complexos **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}** esta deslocalização é evidenciada pelo deslocamento dos sinais atribuídos aos carbonos $\text{C}-\text{N}-\text{N}$, $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{S}$ para regiões de mais baixo campo.

Nos complexos **mono-Pd^L**, foram também observados sinais correspondentes ao ligante 4- NH_2 -Py na região de 109,77-151,52 ppm. Os complexos **Ru-Pd^L** apresentaram padrões espectrais similares aos **mono-Pd^L**, com sinais nas mesmas regiões. Os complexos heterobimetálicos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}** exibiram sinais adicionais atribuídos aos carbonos do ligante p-cimeno da unidade de Ru^{II} . Os carbonos relacionados ao anel aromático foram observados em torno de 86 ppm, enquanto os carbonos dos grupos metil e isopropil apresentaram sinais entre 18,34 e 30,45 ppm.

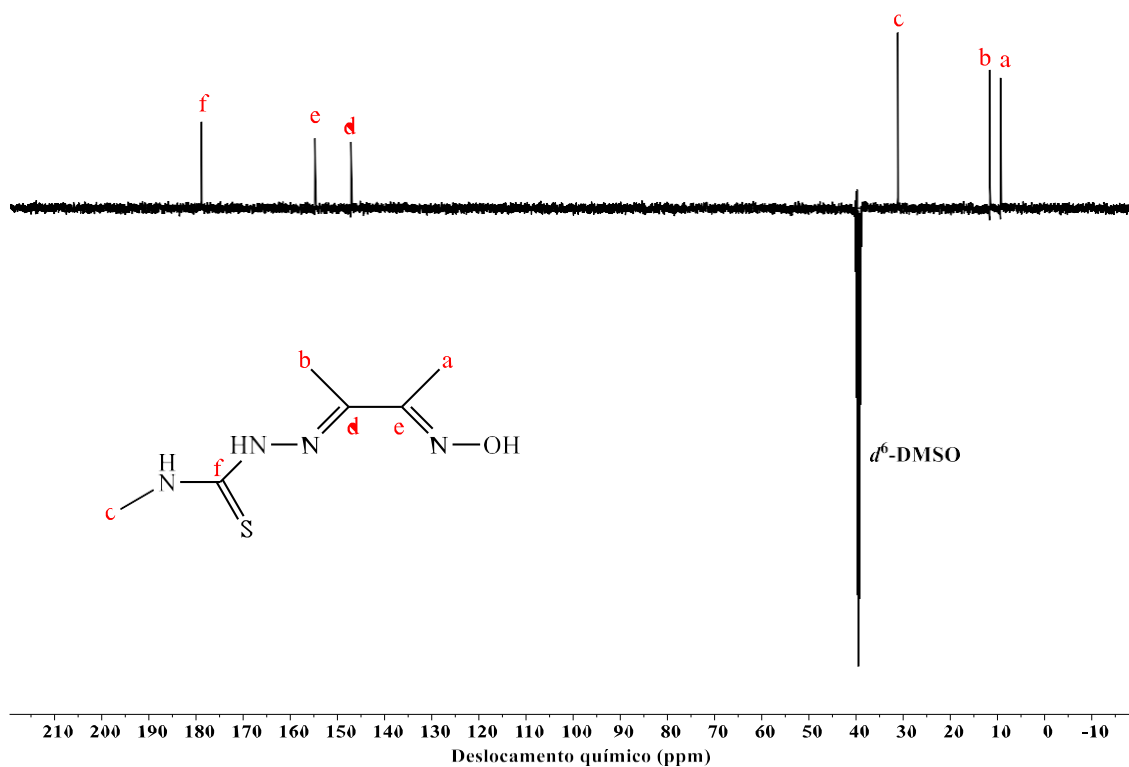


Figura 53. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

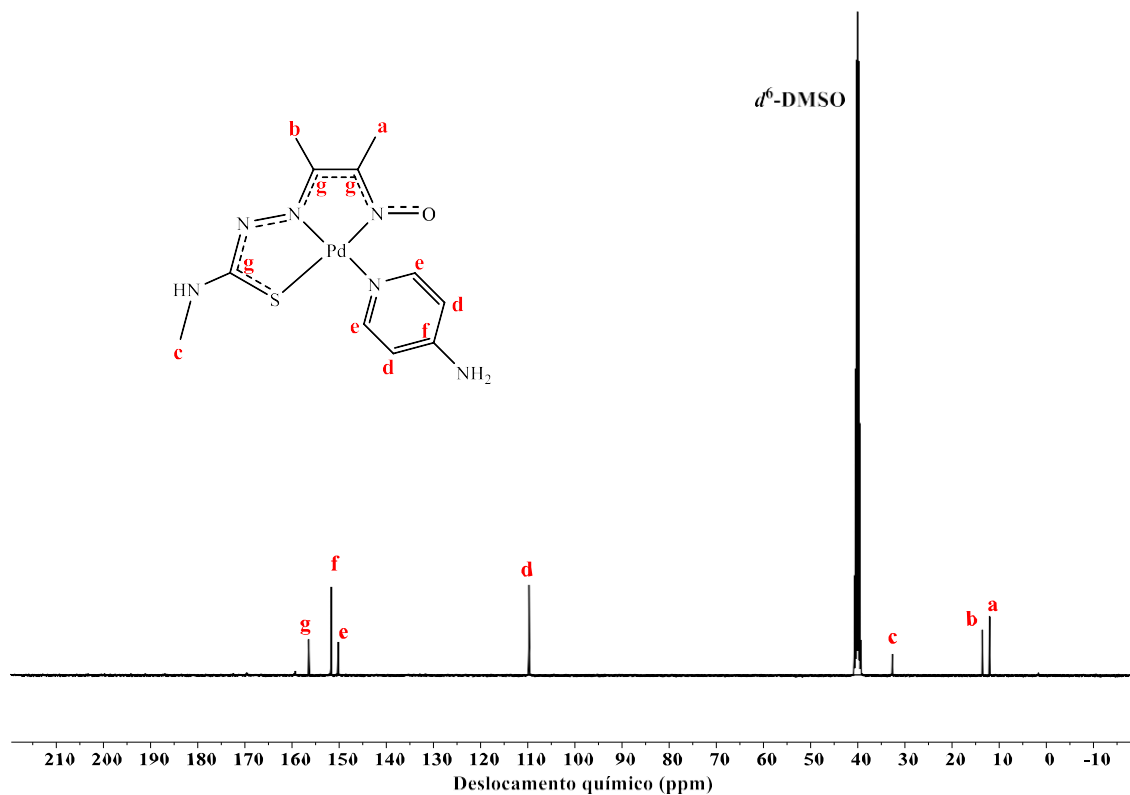


Figura 54. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{mono-Pd}^{\text{Me}}$ em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

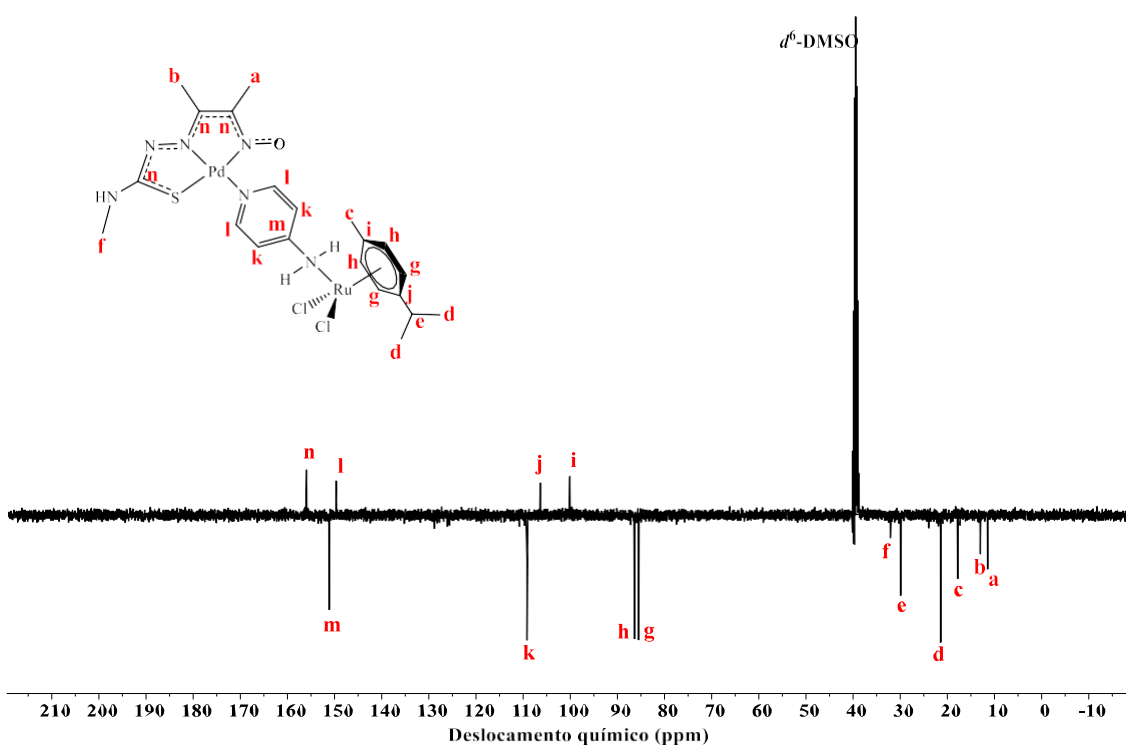


Figura 55. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo Ru-Pd^{Me} em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.3 Difração de Raio X - DRX

A estrutura do $\text{mono-Pd}^{\text{Me}}$ foi determinada por análise de DRX do monocristal. O complexo cristaliza no grupo espacial monoclinico P21/a. A estrutura molecular do $\text{mono-Pd}^{\text{Me}}$, juntamente com o esquema de identificação dos átomos, é mostrada na Figura 56. Parâmetros selecionados de ligação são apresentados na Tabela 6. A geometria em torno do centro metálico é descrita como um quadrado planar distorcido, como pode ser visto pelo desvio de aproximadamente 16° do ângulo ideal de 180° para N(4)-Pd1-S(1).

O ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ se coordena em um modo tridentado dianiônico através dos átomos de nitrogênio dos grupos azometina e oxima, e o átomo de enxofre (N,N,S-quelato), formando dois anéis quelato de 5 membros que apresentam uma considerável deslocalização da densidade de elétrons π . As ligações Pd(1)-N(1) e Pd(1)-N(4) têm distâncias semelhantes, apresentando uma redução na distorção desses comprimentos de ligação, influenciando a geometria estrutural do ligante TSC, tornando-o quase planar. O comprimento da ligação O(1)-N(4) de $1,308 \text{ \AA}$ é consistente com o observado em

complexos TSC-Pd análogos, suportando a desprotonação do grupo oxima.⁸⁹

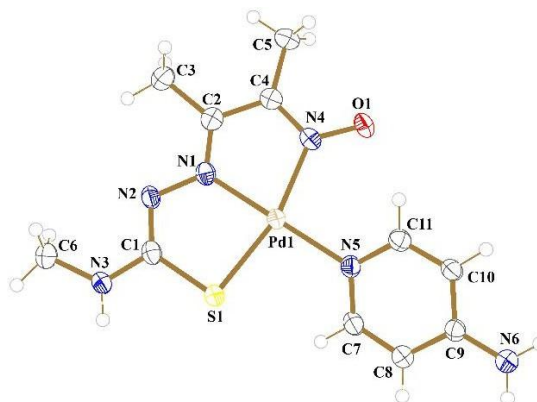


Figura 56. Estrutura cristalina e molecular do complexo **mono-Pd^{Me}**.

As ligações C1–S1, C2–C4, C1–N2, C1–N2 e C4–N4 dentro dos anéis quelatos estão em acordo com as faixas esperadas para ligações carbono-enxofre, carbono-carbono e carbono-nitrogênio com caráter intermediário entre simples e dupla. Assim, os comprimentos dessas ligações indicam uma significativa deslocalização da densidade eletrônica π nos anéis de cinco membros, estendendo-se até a ligação N–O. Dessa forma, a estrutura do complexo **mono-Pd^{Me}** é melhor representada pelo seu híbrido de ressonância (Figura 57-I). Além disso, a espécie apresentada na Figura 57-II deve ser a de maior contribuição para o híbrido de ressonância, uma vez que o caráter dos comprimentos ligação são mais coerentes com os valores observados na Tabela 6. O caráter de ligação simples ou dupla pode ser evidenciado pelos seguintes dados tabelados de comprimento de ligação: C–S: 1,80 Å e C=S: 1,61 Å; N1–N2: 1,40 Å e N1=N2: 1,24 Å; N–O: 1,36 Å e N=O = 1,22 Å; C–C: 1,54 Å e C=C = 1,34 Å; C–N: 1,47 Å e C=N = 1,29 Å.⁹⁰ Por outro lado, na estrutura do contribuinte de ressonância da Figura 57-III, os comprimentos das ligações duplas C=S, N=N e C=C estão mais distantes dos valores experimentais observados para as ligações C1–S1, N1–N2 e C2–C3, portanto, esta espécie possui uma menor contribuição para o híbrido de ressonância.

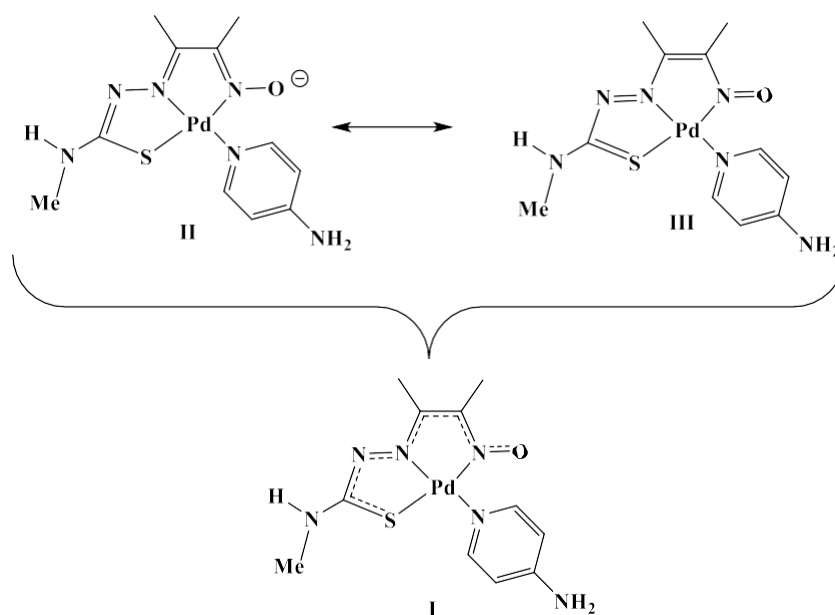


Figura 57. Estrutura de Lewis do complexo **mono-Pd^{Me}**: (I) híbrido de ressonância, (II) e (III) espécies contribuintes para a ressonância.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.4 Cálculos de otimização estrutural–*DFT*

Estudos computacionais foram realizados nos complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L. Detalhes teóricos, envolvendo as distâncias de ligação e ângulos de ligação selecionados, são mostrados nas Tabelas 6 e 7, e as estruturas otimizadas propostas para mono-Pd^L e Ru-Pd^L são mostradas na Figura 58. A otimização estrutural obtida a partir de estudos computacionais confirma que uma configuração de energia mínima é alcançada com geometria quadrada planar distorcida para todos os complexos mono-Pd^L, com os ligantes TSC coordenados ao centro metálico em um modo tridentado através dos átomos de nitrogênio azometina e oxima e enxofre tiolato, formando dois anéis quelato de cinco membros, e o 4-NH₂Py em posição trans para o átomo de nitrogênio azometina (Figura 58). As discrepâncias entre os comprimentos e ângulos de ligação teóricos e experimentais para o **mono-Pd^{Me}** mostraram ser inferiores a 5% (Tabela 6), o que permite uma aproximação mais confiável dos comprimentos e ângulos de ligação previstos para **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**. Mudanças mínimas nos ângulos e comprimentos de ligação podem ser observadas entre os complexos mono-Pd^L.

As estruturas otimizadas propostas para os complexos Ru-Pd^L exibem um ambiente de coordenação em torno do íon Pd^{II} que se assemelha muito ao observado nos

Tabela 6. Ângulos [°] e comprimentos de ligação[Å] selecionados para **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}**, **mono-Pd^{Ph}**.

Comp. ligação [Å]/Ângulo [°]	^a mono-Pd ^{Me,Me}	^a mono-Pd ^{Ph}	^a mono-Pd ^{Me}	^b mono-Pd ^{Me}	Teór./Exp. (%)
Pd(1)-N(1)	2,0111	2,0204	2,0185	1,968	1,65
Pd(1)-N(4)	2,1085	2,1054	2,1055	2,053	2,56
Pd(1)-S(1)	2,3835	2,3878	2,3904	2,2817	4,77
Pd(1)-N(5)	2,1221	2,1213	2,1231	2,056	3,26
N(4)-O(1)	1,2679	1,2670	1,2673	1,308	3,11
C(1)-S(2)	1,764	1,788	1,781	1,772	0,51
N(2)-N(1)	1,387	1,392	1,347	1,395	3,56
N(2)-C(1)	1,304	1,297	1,289	1,301	0,93
N(4)-O(1)	1,305	1,301	1,317	1,308	0,70
C(2)-C(4)	1,457	1,450	1,451	1,462	0,76
N(1)-Pd-N(4)	79,467	79,272	79,228	79,80	0,72
N(1)-Pd-S(1)	82,169	82,521	82,285	84,47	2,59
N(4)-Pd-S(1)	161,611	161,752	161,468	164,27	1,71
N(4)-Pd-N(5)	99,389	99,615	99,480	100,24	1,23

a Calculado para molécula isolada; b Valores obtidos experimentalmente para uma das duas moléculas cristalograficamente independentes.

Tabela 7. Ângulos [°] e comprimentos de ligação [Å] teóricos selecionados para **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}**, **Ru-Pd^{Ph}**, **mono-Ru** e **mono-Ru***.

Comp. ligação [Å]/Ângulo [°]	Ru-Pd ^{Me}	Ru-Pd ^{Me,Me}	Ru-Pd ^{Ph}	mono-Ru	mono-Ru*
Ru-cnt*	1,7325	1,7300	1,7330	1,7312	1,7580
Ru-N(6)	2,2581	2,2579	2,2640	2,2290	2,2463
Ru-Cl(1)	2,4755	2,4653	2,4670	2,4810	2,4766
Ru-Cl(2)	2,4668	2,4751	2,4770	2,4681	2,4673
Pd(1)-N(1)	2,0160	2,0109	2,0145	—	—
Pd(1)-N(4)	2,1066	2,1090	2,1077	—	—
Pd(1)-S(1)	2,3916	2,3844	2,3909	—	—
Pd(1)-N(5)	2,1339	2,1338	2,1313	—	—
N(4)-O(1)	1,2674	1,2682	1,2645	—	—
Cnt-Ru-N(6)*	128,606	127,289	128,439	128,400	129,875
Cl(1)-Ru-Cl(2)	87,313	87,139	87,898	87,065	87,347
Cl(1)-Ru-N(6)	82,149	82,150	89,938	82,409	82,238
Cl(2)-Ru-N(6)	89,801	89,752	81,231	88,817	89,338
N(1)-Pd-N(5)	178,904	178,796	178,469	—	—
N(1)-Pd-S(1)	82,297	82,129	82,025	—	—
N(4)-Pd-N(5)	99,766	99,700	100,0016	—	—
S(1)-Pd-N(5)	98,737	98,794	98,972	—	—

*Cnt = Centróide do anel de seis membros do *p*-cimeno.

A fim de determinar o impacto da omissão do nitrogênio piridínico nos cálculos e aproximações associadas ao complexo **mono-Ru**, o complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)(NH₂Py)] (**mono-Ru***) foi adicionalmente otimizado. As geometrias otimizadas de **mono-Ru** e **mono-Ru***, juntamente com seus parâmetros de ligação associados, são

resumidas na Figura 59 e na Tabela 7. A otimização estrutural obtida a partir de estudos computacionais para **mono-Ru** e **mono-Ru*** confirma uma configuração de energia mínima alcançada com geometria de “banco de piano” já observada em espécies arenorutênio análogas.^{59,91} O ambiente de coordenação em torno do íon Ru^{II} consiste em um *p*-cimeno com um modo de ligação η^6 , a amina e dois ligantes cloreto. As discrepâncias de comprimento de ligação para Ru–cnt, Ru(1)–N(6), Ru(1)–Cl(1) e Ru(1)–Cl(2) entre os complexos **mono-Ru** e **mono-Ru*** foram de cerca de 0,03 Å. E dada a evidente correspondência estrutural entre os dois complexos, como previsto por cálculos teóricos, o complexo **mono-Ru** foi considerado um modelo adequado para a unidade Ru nos complexos Ru-Pd^L.

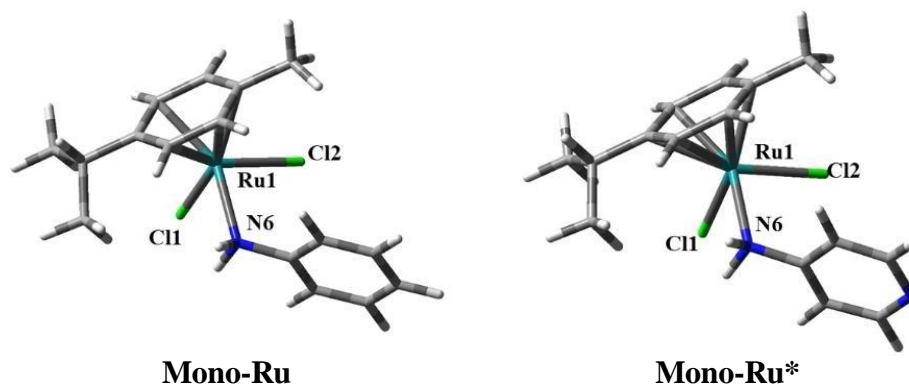


Figura 59. Estruturas otimizadas por cálculos teóricos dos complexos **mono-Ru** e **mono-Ru***.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A caracterização dos complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L por espectroscopia na região do UV-Vis consistiu em observar a diferença entre as bandas de absorção dos complexos heterobimetálicos em comparação aos seus complexos monometálicos correspondentes. Os espectros de absorção eletrônica dos ligantes H₂L e complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L em solução de DMSO à temperatura ambiente exibem bandas de alta energia em $\lambda \approx 255$ –259 nm, com coeficientes de extinção (ϵ) de 10³ a 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, e bandas de absorção de baixa energia em $\lambda \approx 300$ nm, com coeficientes de extinção de 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ (Figuras 60-62). As bandas de absorção de alta energia são atribuídas às transições intraligantes IL ($n \rightarrow \pi$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) dos ligantes TSC.⁹² As bandas de absorção de baixa energia dos mono-Pd^L podem ser transições de transferência de carga metal-ligante

(MLCT), como observado anteriormente para outros complexos TSC-paládio.⁹³ Nos espectros de absorção eletrônica em soluções mais concentradas de mono-Pd^L e Ru-Pd^L, nota-se uma única banda com λ_{max} em 513 e 476 nm e absorvidade molar de 1,474 e 2,347 L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente. Essas bandas provavelmente estão associadas a transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $[d\pi(\text{Pd}) \rightarrow \pi(\text{TSC})]$.⁹⁴ Os perfis espectrais dos complexos Ru-Pd^L são muito semelhantes, sugerindo estruturas geométricas bastante semelhantes para esses compostos.

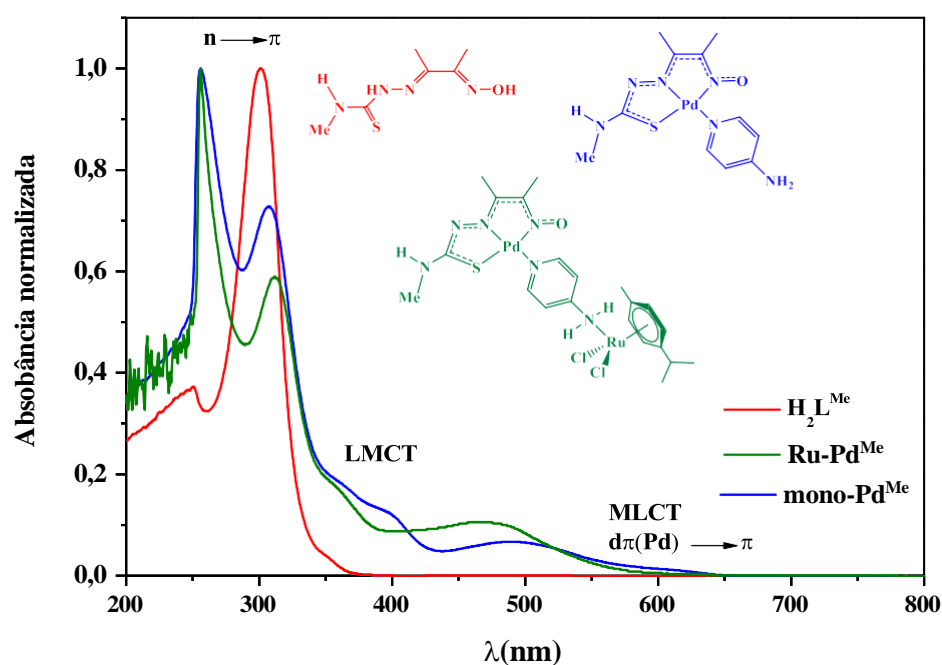


Figura 60. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$, $\text{mono-Pd}^{\text{Me}}$ e Ru-Pd^{Me} em DMSO a 25 °C; $[\text{complexos}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

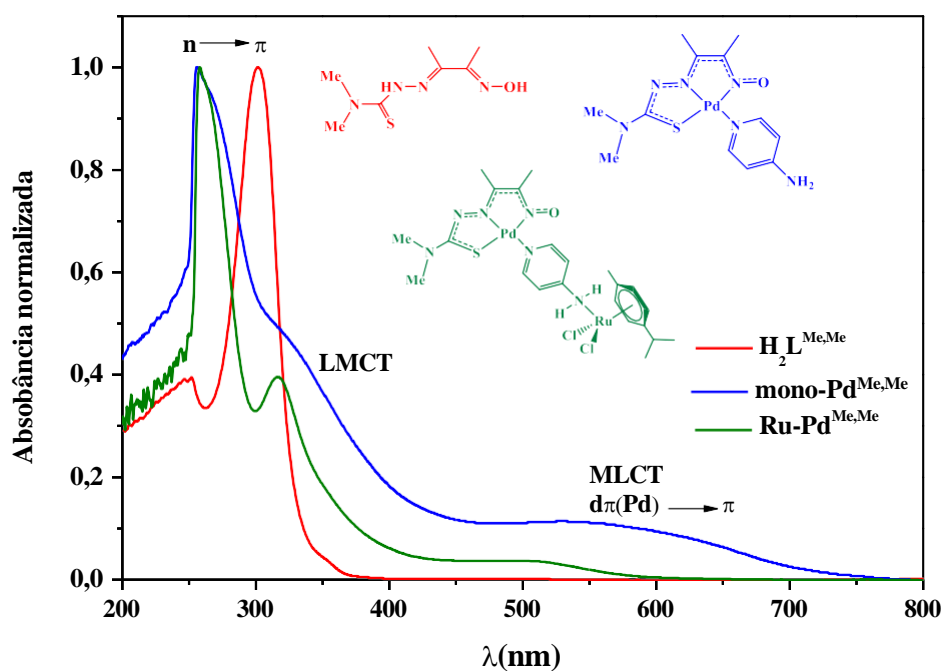


Figura 61. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$, $\text{mono-Pd}^{\text{Me,Me}}$ e $\text{Ru-Pd}^{\text{Me,Me}}$ em DMSO a 25 °C; $[\text{complexos}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

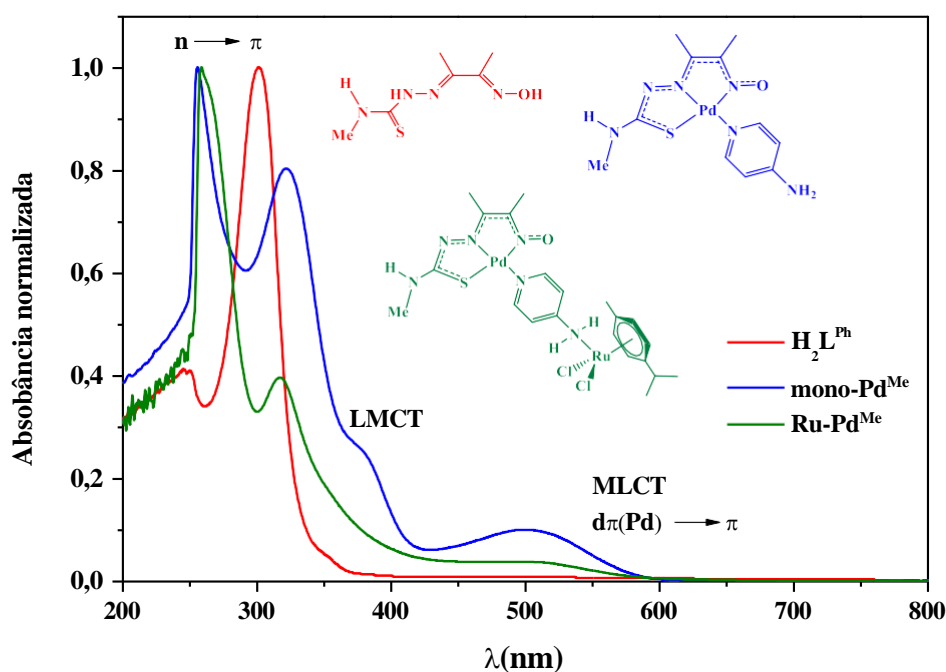


Figura 62. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$, $\text{mono-Pd}^{\text{Ph}}$ e Ru-Pd^{Ph} em DMSO a 25 °C; $[\text{complexos}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de absorção teóricos para Ru-Pd^{L} foram obtidos usando cálculos TD-

DFT com DMSO como solvente (Figuras 63-65). As transições calculadas mostraram boa concordância com os valores experimentais de absorção eletrônica e os orbitais moleculares associados às transições presentes nos complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**. A semelhança comparativa entre os cálculos teóricos e experimentais das forças do oscilador para Ru-Pd^L fornece confiabilidade à análise das estruturas previstas teoricamente (Figura 58). Os cálculos TD-DFT demonstraram que as bandas intensas observadas abaixo de 370 nm resultam de transições IL. Em contraste, as bandas acima de 370 nm são atribuídas a transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT), originadas a partir do centro Pd ou de Ru para os ligantes.

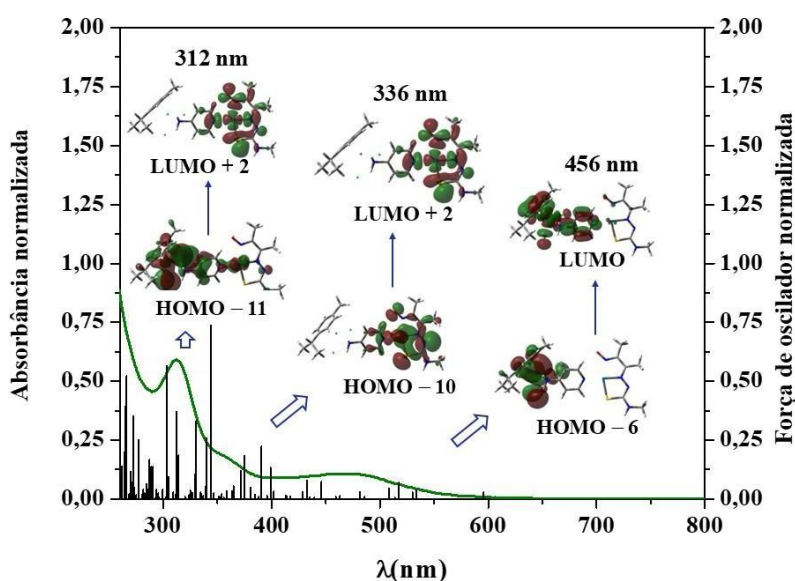


Figura 63. Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro de linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Me}**. Condições: [Ru-Pd] = 1.0×10^{-4} mol L⁻¹; DMSO como solvente, em 25 °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

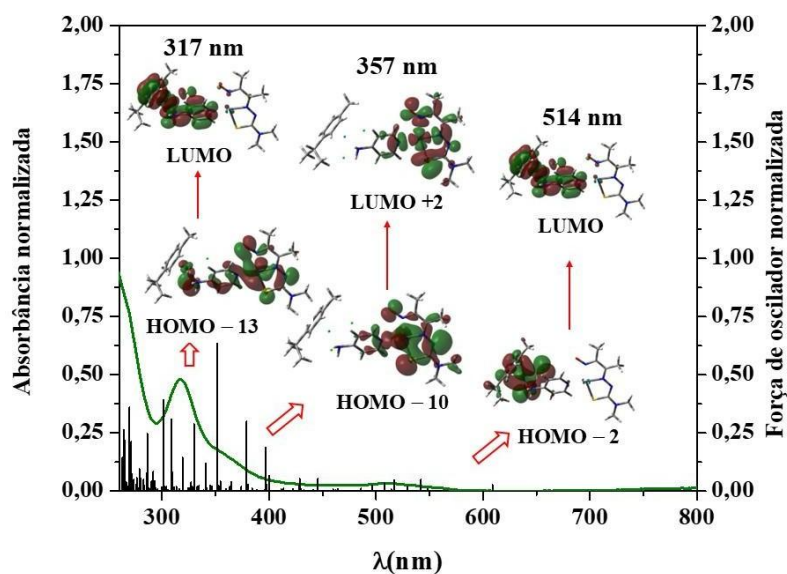


Figura 64. Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro de linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Me,Me}**. Condições: $[\text{Ru-Pd}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DMSO como solvente, em 25 °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

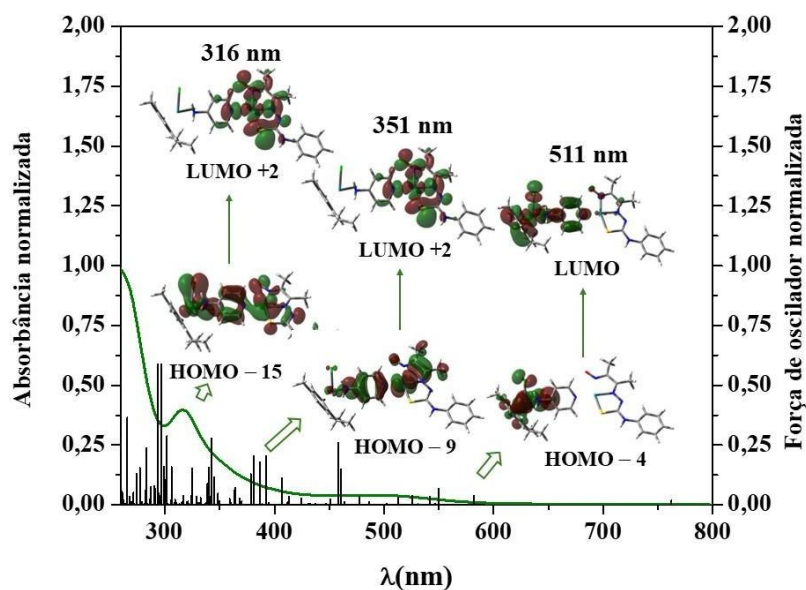


Figura 65. Espectros de absorção experimental (verde) e teórico (espectro de linhas) obtidos para **Ru-Pd^{Ph}**. Condições: $[\text{Ru-Pd}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DMSO como solvente, em 25 °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.6 Voltametria cíclica – CV

Os comportamentos eletroquímicos dos complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L foram investigados por voltametria cíclica vs. Ag/AgCl em DMSO contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (*n*-Bu₄NPF₆) como eletrólito de suporte com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ a 25 °C (Figuras 66 e 67). Os potenciais de oxidação (E_{pa}) associados à conversão Pd^{II/III} nos complexos mono-Pd^L dependeram fortemente da estrutura dos ligantes TSC. Os complexos **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}** apresentaram valores de E_{pa} de 0,72, 0,69 e 0,89 V, respectivamente. Os potenciais associados aos pares redox Pd^{II/III} nos complexos mono-Pd^L aumentam na seguinte ordem: **mono-Pd^{Me,Me}** < **mono-Pd^{Me}** << **mono-Pd^{Ph}**. Esta tendência está associada ao efeito doador σ dos grupos metilas nos complexos **Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Me}** e ao efeito retirador π proveniente do anel aromático no complexo **mono-Pd^{Ph}**. A presença de dois grupos doadores de densidade eletrônica no complexo **mono-Pd^{Me,Me}** promove uma maior densidade eletrônica sobre o centro metálico de Pd^{II}, evidenciado pelo menor valor de potencial quando comparado ao complexo **mono-Pd^{Me}**. Por outro lado, a presença do ligante π -retirador de densidade eletrônica no **mono-Pd^{Ph}**, faz com que o centro metálico de Pd^{II} esteja mais deficiente eletronicamente elevando assim o valor de E_{pa} . Todos os três complexos mono-Pd^L exibiram uma onda adicional em um potencial mais positivo, que é atribuída à oxidação dos ligantes TSC (APÊNDICE H).

Os voltamogramas cíclicos resultantes para os complexos Ru-Pd^L revelaram que o processo de conversão Pd^{II/III} sofreu um deslocamento catódico de 20 e 60 mV para os complexos **Ru-Pd^{Me}** e **Ru-Pd^{Me,Me}**, respectivamente, e um deslocamento anódico de 40 mV para o complexo **Ru-Pd^{Ph}** em comparação com os correspondentes mono-Pd^L. Conforme observado para os complexos mono-Pd^L correspondentes, um processo adicional em torno de 1,0 V também foi obtido durante a varredura anódica para todos os complexos Ru-Pd^L relacionados aos ligantes TSC. Além disso, a varredura anódica desses complexos revelou uma nova onda de oxidação atribuída à conversão irreversível do par Ru^{II/III} em 1,37, 1,38 e 1,36 V para **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**, respectivamente. Nos complexos Ru-Pd^L, os processos de oxidação centrados no Ru exibiram um deslocamento catódico de cerca de 90 mV em relação aos observados em **mono-Ru** (APÊNDICE H).

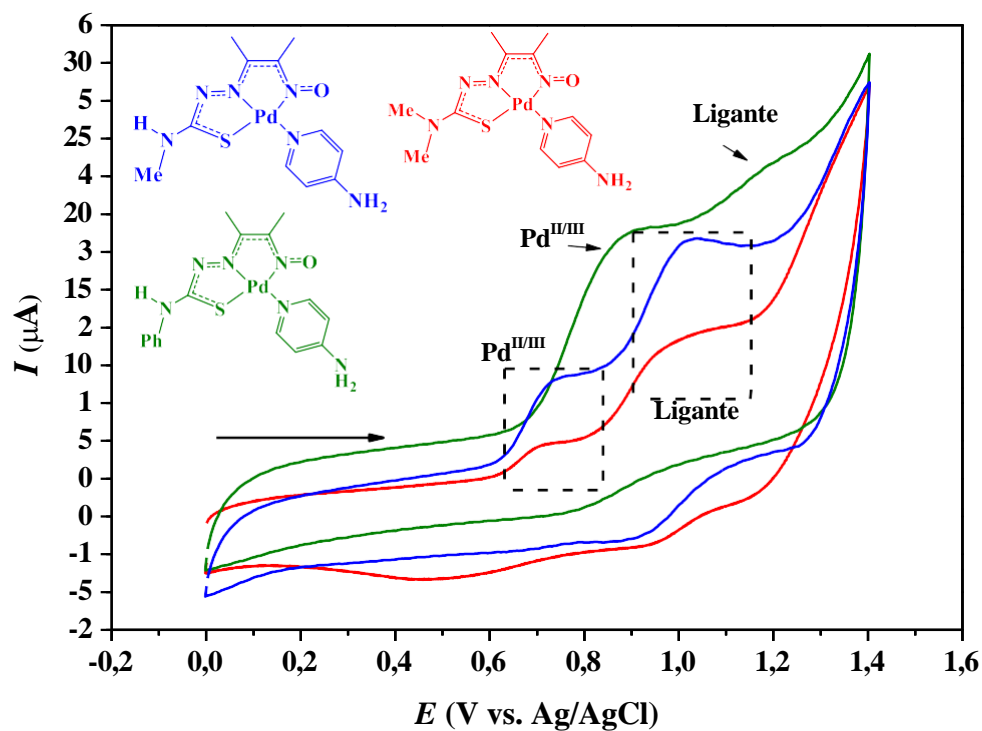


Figura 66. Voltamograma cíclico dos complexos **mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}** em DMSO obtido em *n*-Bu₄NPF₆/DMSO 0,1 mol L⁻¹ vs. AgCl a uma velocidade de varredura 50 mV s⁻¹; Velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0,0 a 1,4 V; [mono-Pd^L] = 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Dados da pesquisa.

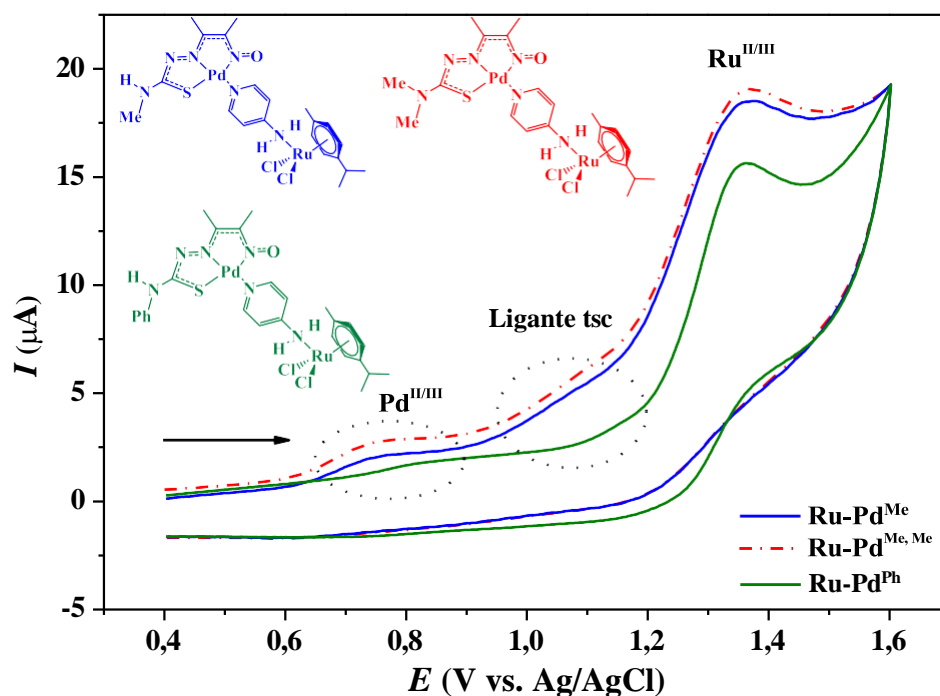


Figura 67. Voltamograma cíclico dos complexos Ru-Pd^{Me} , $\text{Ru-Pd}^{\text{Me,Me}}$ and Ru-Pd^{Ph} em DMSO obtido em $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DMSO}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs. AgCl a uma velocidade de varredura 50 mV s^{-1} ; Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de $0,4$ a $1,6 \text{ V}$; $[\text{mono-Pd}^{\text{L}}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

As principais transições eletrônicas previstas por cálculos teóricos demonstram claramente uma comunicação eletrônica entre os centros Pd^{II} e Ru^{II} , mediada pelo ligante $\text{NH}_2\text{-Py}$ (Figura 68). Essa observação indica que o centro de rutênio deve ser mais afetado eletronicamente pela unidade TSC-Pd nos complexos Ru-Pd^{L} , o que pode ser confirmado pelo maior deslocamento do processo $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ em comparação com o $\text{Pd}^{\text{II/III}}$.

As principais transições eletrônicas previstas por cálculos teóricos revelam uma clara comunicação eletrônica entre os centros metálicos Pd^{II} e Ru^{II} , mediada pelo ligante NH_2Py , conforme evidenciado na Figura 68. A análise dos orbitais de fronteira dos complexos heterobimetálicos mostra uma significativa contribuição do ligante NH_2Py nos orbitais LUMO, sugerindo que ele atua como ponte eletrônica eficiente entre os dois centros metálicos. Essa comunicação eletrônica influencia diretamente o comportamento eletroquímico dos complexos. O deslocamento do potencial redox do par $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ observado na voltametria cíclica pode ser atribuído à interação eletrônica entre o rutênio

e a unidade TSC-Pd. Em particular, o mais evidente do processo $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ em comparação com o par $\text{Pd}^{\text{II/III}}$ sugere que o centro de rutênio é mais suscetível às alterações eletrônicas promovidas pela interação com o ligante heterobimetálico.

Esses resultados confirmam que a estrutura eletrônica dos complexos heterobimetálicos está intimamente relacionada à distribuição de densidade eletrônica nos orbitais de fronteira, o que afeta diretamente suas propriedades redox e reforça a importância da comunicação entre os centros metálicos para o comportamento eletroquímico que pode afetar diretamente a performance destes complexos na catálise. Essa versão fornece mais detalhes sobre a relação entre os orbitais de fronteira e os resultados experimentais, criando um vínculo mais forte entre teoria e prática.

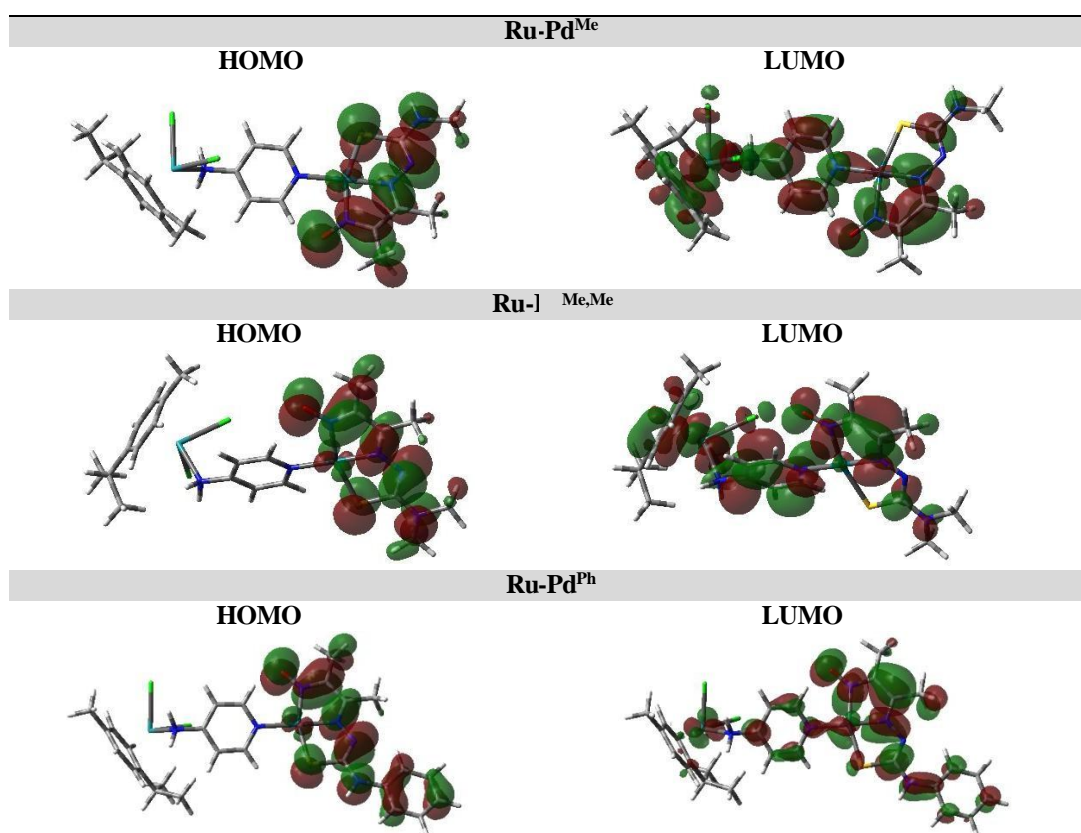


Figura 68. Orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos **Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.4 Atividade catalítica dos complexos [Pd(N,N,S-tsc-Me)(4-NH₂-Py)] (mono-Pd^L) e [{RuCl₂(p-cimeno)}]_μ-(4-NH₂-Py){Pd(tsc)}] (Ru-Pd^L)

Neste trabalho, a reação de Heck é empregada a fim de introduzir um substituinte fenil (Ph) no substrato para posterior aplicação em reações de polimerização. Em uma estrutura típica de um poli(NBE) gerado através da reação de ROMP, as unidades cíclicas são ligadas por ligações duplas provenientes da estrutura inicial, que por sua vez, influenciam nas propriedades físico-químicas do material. Neste sentido, a utilização do norbornadieno (NBD), que possui duas insaturações na unidade bicíclica, é necessária para que a funcionalização via hidroarilação reductiva seja promovida a partir da dupla ligação adicional. (Figura 69).

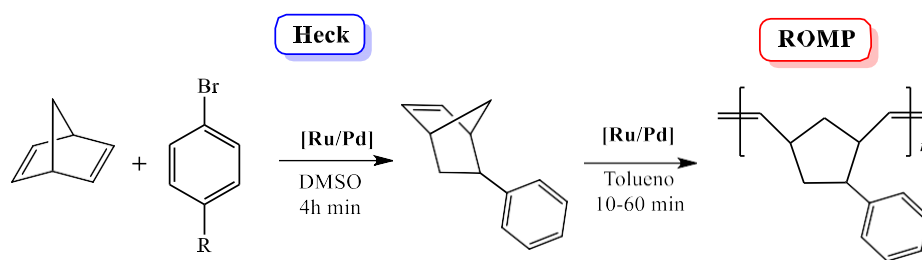


Figura 69. Esquema representando a funcionalização do NBE e a consecutiva polimerização do Ph-NBE via ROMP.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.1 Reação de Heck reductiva

A hidroarilação do norbornadieno (NBD) por meio da reação de Heck reductiva foi inicialmente investigada utilizando o complexo **mono-Pd^{Me}** como catalisador sob diferentes condições reacionais, incluindo diferentes concentrações de catalisador (2,0 e 18 mmol L⁻¹), temperaturas de reação (60, 90 e 120 °C) razão molar [Cat.]/[PhX]/[NBD] e haletos de arila (PhI, PhBr ou PhCl), conforme detalhado na Tabela 5. O sistema HCOOH/Et₃N foi empregado como fonte de hidreto para favorecer condições redutoras em um sistema eficiente.

O papel de agentes redutores, como trialquilaminas e ácido fórmico na reação de hidroarilação reductiva catalisada por complexos de paládio, tem sido investigado. A combinação trialquilaminas/ácido fórmico mostrou-se eficiente uma vez que atua

facilitando a etapa de redução.^{95,96} Essas espécies atuam como fontes de hidreto, levando à formação de complexos intermediários de tipo hidreto-paládio-alkila. A partir desses intermediários, o produto da reação de Heck redutiva é gerado por eliminação, enquanto o produto da reação clássica de Mizoroki-Heck resulta da eliminação β-hidreto do complexo paládio-alkila (Figura 70). Adicionalmente, foi demonstrado que o ácido fórmico desempenha funções duplas no processo: ele promove a protonação das espécies Pd-alkila e também reduz o estado de oxidação do paládio de Pd^{II} para Pd⁰, regenerando o catalisador ativo. A versatilidade e simplicidade do sistema redutivo composto por trialquilaminas e ácido fórmico o tornam uma escolha atrativa para a reação de Heck redutiva. A capacidade dessas substâncias de atuar tanto como base quanto como fonte de hidrogênio contribui para a eficiência do processo, tornando-o um sistema amplamente utilizado em diversas metodologias sintéticas.

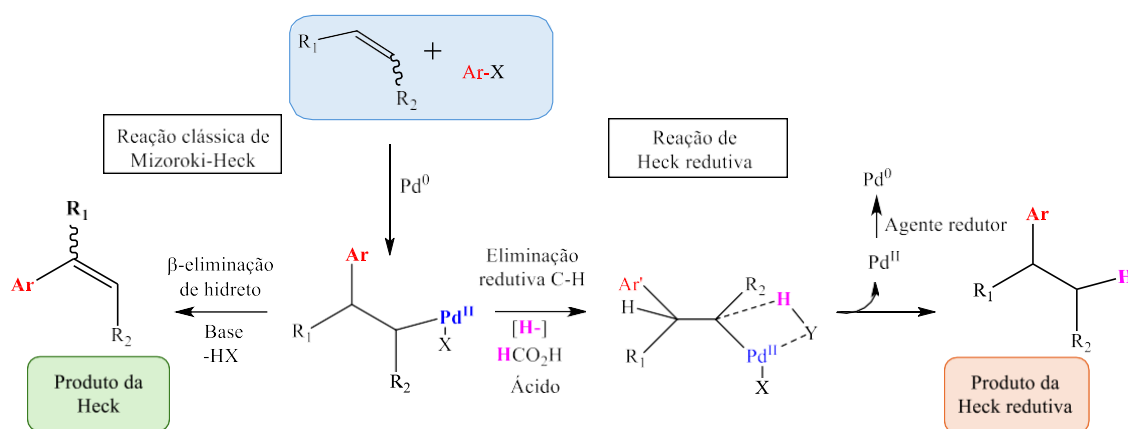


Figura 70. Formação do produto da Heck na presença de base e do produto da Heck redutiva na presença de trialquilaminas/ácido fórmico.

Fonte: Adaptado de Cacchi.⁹⁴

Inicialmente, a reação de Heck foi conduzida com o complexo **mono-Ru**, com as razões molares [Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fórmico] = 1/681/650 e [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/209/672, 18,0 mmol L⁻¹ a 120 °C. Após 4h de reação acompanhada por CG nenhuma conversão dos substratos foi observada. Esta observação experimental indica que o complexo de Ru não tem capacidade de mediar as reações de Heck redutiva e consequentemente, os complexos Ru-Pd^L devem atuar como catalisadores através de centro de Pd.

A reação de Heck redutiva mediada pelo complexo **mono-Pd^{Me}** foi inicialmente conduzida a 60 °C resultou em uma taxa de conversão de 35%. O aumento da temperatura

para 120 °C resultou em conversões quantitativas (Entradas 1-3, Tabela 5). A concentração do catalisador também desempenhou um papel crucial na atividade catalítica; a redução da concentração de 18,0 para 2,0 mmol L⁻¹ levou a uma diminuição significativa na conversão para 28% (Entrada 4, Tabela 5).

Haleto de arila como PhBr e PhCl, frequentemente empregados em reações de hidroarilação, foram avaliados quanto à sua eficiência na reação de Heck redutiva. Embora uma diminuição na conversão tenha sido observada em comparação com PhI (Entradas 5 e 6, Tabela 5), essa redução na atividade catalítica é consistente com o comportamento esperado para haleto menos reativos. A diminuição da conversão observada ao se utilizar PhBr e PhCl, em comparação ao PhI (272 KJ mol⁻¹), pode ser atribuída à maior energia de ligação carbono-halogênio para PhBr (336 KJ mol⁻¹) e PhCl (400 KJ mol⁻¹), o que dificulta a etapa de adição oxidativa, etapa determinante da velocidade para estes sistemas catalíticos de paládio. Além disso, o efeito indutivo e a polarizabilidade dos halogênios podem influenciar a reatividade dos haleto de arila. Apesar do desafio associado, o complexo **mono-Pd^{Me}** demonstrou eficiência, alcançando conversões de 73% com PhCl e 75% com PhBr. O desempenho do complexo **mono-Pd^{Me}**, sem a necessidade de condições extremas, demonstra sua eficiência na ativação de haleto de arila menos reativos. Os complexos **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}** também demonstraram atividade catalítica eficiente sob as condições otimizadas (Entradas 8 e 9, Tabela 5). Quando comparada a atividade catalítica dos complexos mono-Pd^L na hidroarilação catalítica do norbornadieno, os complexos **mono-Pd^{Me}** e **mono-Pd^{Me,Me}** apresentaram valores de conversão de 98 % e quantitativo (Entradas 3 e 8, Tabela 5), respectivamente, enquanto o complexo **mono-Pd^{Ph}** apresentou conversão de 92% sob as mesmas condições ([Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fórmico] = 1/681/650 ; [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/209/672) (Entrada 9, Tabela 5). A menor atividade do complexo **mono-Pd^{Ph}** pode estar associada ao caráter π- no centro metálico de paládio, tornando-o mais eletrófilo retirador de elétrons do grupo fenil que diminui a densidade eletrônica. Este efeito é evidenciado nas análises de voltametria cíclica dos complexos mono-Pd^L (Figura 66), que indicam um aumento em torno de 0,2 V no potencial rodox do centro metálico de Pd para o complexo **mono-Pd^{Ph}** em comparação aos complexos monometálicos da série. Essa característica desfavorece a etapa de adição oxidativa do haleto de arila, etapa inicial do ciclo catalítico. Além disso, a menor densidade eletrônica no paládio pode desfavorecer a etapa de eliminação redutiva, etapa crucial na reação de Heck.

Tabela 8. Heck redutiva de NBD e haleto de arila usando mono-Pd^L e Ru-Pd^L como catalisadores em 4h.

Entra da	Cat.	Conc. Cat. (mmol.L ⁻¹) ^a	PhX	T (°C)	Conv. (%) ^b	Rend. (%) ^c	TON (10 ²) ^d
1	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhI	60	35	23	0,3
2	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhI	90	55	37	0,8
3	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhI	120	98	91	2,0
4	mono-Pd ^{Me}	2,0	PhI	120	28	26	0,1
5	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhCl	120	73	72	1,5
6	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhBr	120	75	69	1,5
7 ^e	mono-Pd ^{Me}	18,0	PhI	120	91	87	4,2
8	mono-Pd ^{Me,Me}	18,0	PhI	120	100	93	1,9
9	mono-Pd ^{Ph}	18,0	PhI	120	92	87	2,1
10	Ru-Pd ^{Me}	18,0	PhI	120	98	87	1,8
11	Ru-Pd ^{Me}	18,0	PhI	90	39	37	0,8
12	Ru-Pd ^{Me}	2,0	PhI	90	44	41	0,1
13 ^e	Ru-Pd ^{Me}	18,0	PhI	120	98	96	4,0
14	Ru-Pd ^{Me,Me}	18,0	PhI	120	100	92	1,9
15	Ru-Pd ^{Ph}	18,0	PhI	120	95	93	1,9

[a] Condições de reação: 5mL de DMSO; [Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fómico] = 1/681/650 ; [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/209/672, 8h. [b] Calculados por Cromatografia Gasosa; [c] Calculado a partir dos produtos isolados; [d] mol de catalisador por mol de produto; [e] Condições de reação: [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/418/1344; 5mL de DMSO; [Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fómico] = 1/681/650; 4h.

Os complexos Ru-Pd^L foram capazes de promover a reação de hidroarilação do NBD com valores de conversão ligeiramente maiores do que os observados para os complexos mono-Pd^L. Empregando-se o complexo **Ru-Pd^{Me,Me}** como catalisador, valores de conversão quantitativos foram observados quando as razões molares [Cat.]/[Et₃N]/[Ác. Fómico] = 1/681/650 e [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/209/672 foram empregadas a 120 °C (Entrada 14, Tabela 8). Quando o complexo **Ru-Pd^{Ph}** foi empregado sob as mesmas condições experimentais, alcançou uma conversão de 95% ±1%,

ligeiramente superior à obtida com o complexo **mono-Pd^{Ph}**. Esse aumento na atividade catalítica pode ser atribuído ao sinergismo eletrônico entre os centros metálicos Ru e Pd nos complexos bimetálicos Ru-Pd^L. Esse efeito sinérgico é corroborado pela incapacidade do complexo mono-Ru de mediar a reação de Heck redutiva, indicando que a cooperação entre os metais é essencial para o mecanismo catalítico. Os cálculos teóricos reforçam essa hipótese ao demonstrar uma interação eletrônica significativa entre os orbitais HOMO e LUMO dos centros metálicos Ru^{II} e Pd^{II} (Figura 68). Essa comunicação eletrônica favorece a transferência de densidade eletrônica e pode estabilizar estados de transição, aumentando a eficiência do catalisador.

Nos testes catalíticos iniciais, o complexo **mono-Pd^{Me}** foi empregado como catalisador da reação de Heck usando a razão molar [Cat.]/[PhI]/[NBD] = 1/209/672 à 120 °C. A reação alcançou valores de rendimentos quase quantitativos (98%) em 4h com um valor de $k_{\text{obs}} = 9,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Figura 71). Quando a razão molar [Cat.]/[PhI]/[NBD] aumentou em 10 × empregando-se as mesmas condições reacionais, o complexo **mono-Pd^{Me}** catalisou a reação atingindo valores de rendimento quantitativos com valor de $k_{\text{obs}} = 4,22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. O aumento na concentração dos substratos provovou um aumento nos valores do número de “*turnover*” (TON) para 420 para o complexo **mono-Pd^{Me}** (Entradas 8 e 7^e, Tabela 5). O complexo **Ru-Pd^{Me}** também apresentou aumento de TON de 5 vezes quando a razão molar [Cat.]/[PhX]/[NBD] = 1/418/1344 foi empregada.

O aumento observado no valor de TON tanto para o complexo **mono-Pd^{Me}** quanto para o complexo **Ru-Pd^{Me}**, é relevante para o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes e econômicos. O TON reflete a capacidade do catalisador de converter o número máximo de moléculas de substrato por unidade de catalisador antes de sua desativação. Dessa forma, um aumento no TON indica uma maior eficiência do sistema catalítico, possibilitando a utilização de menores quantidades de catalisador para atingir altos rendimentos. Esses resultados demonstram que ajustes na concentração dos substratos e no design molecular dos catalisadores podem maximizar o desempenho catalítico.

No entanto, para razões molares [Cat.]/[PhX]/[NBD] > 1/418/1344, foi verificada uma diminuição na atividade catalítica. Um excesso de substrato pode levar à inibição da reação, seja por coordenação competitiva aos sítios ativos do catalisador ou formação de espécies no meio reacional. A alta concentração de substratos também pode acelerar processos de decomposição do catalisador, como a formação de espécies de Pd⁰.

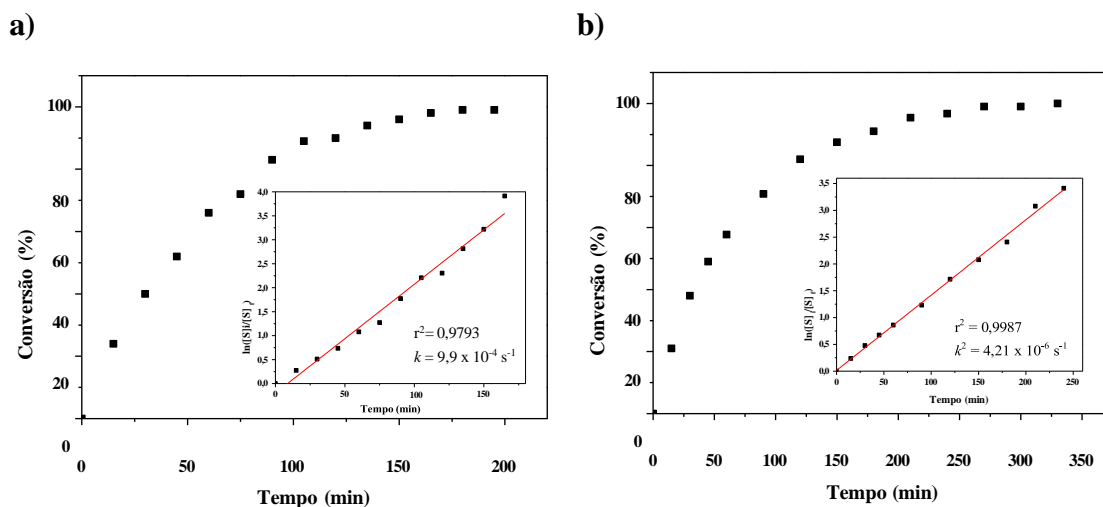


Figura 71. Reação de Heck catalisada por **mono-Pd^{Me}** e (gráfico inserido) dependência do $\ln([NBD]_i - [NBD]_f)$ como uma função do tempo. $[\text{Cat.}]/[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{Ác. Fórmico}] = 1/681/650$; $[\text{Cat.}]/[\text{PhI}]/[\text{NBD}] =$ (a) $[\text{Cat.}]/[\text{PhI}]/[\text{NBD}] = 1/209/672$ (b) $[\text{Cat.}]/[\text{PhI}]/[\text{NBD}] = 1/2090/6720$ em DMSO e 120 °C em 4h de reação.

Fonte: Dados da pesquisa.

A síntese bem-sucedida do produto de hidroarilação foi confirmada por espectroscopia de RMN de ^1H , onde os sinais observados foram condizentes com os já reportado na literatura.⁹⁷⁻⁹⁸ O espectro do Ph-NBE obtido após purificação por cromatografia em coluna de sílica utilizando uma mistura de acetato/hexano como eluente, é apresentado na Figura 72. Os hidrogênios provenientes do anel aromático aparecem entre 7,69 e 7,06 ppm, enquanto os hidrogênios derivados da estrutura do norborneno substituído podem ser observados entre 6,15 e 6,25 ppm, esses sinais são referentes a insaturação ainda presente na estrutura. Ademais, entre a região de 0,84 - 2,94 ppm, observa-se sinais referente aos hidrogênios alifáticos.

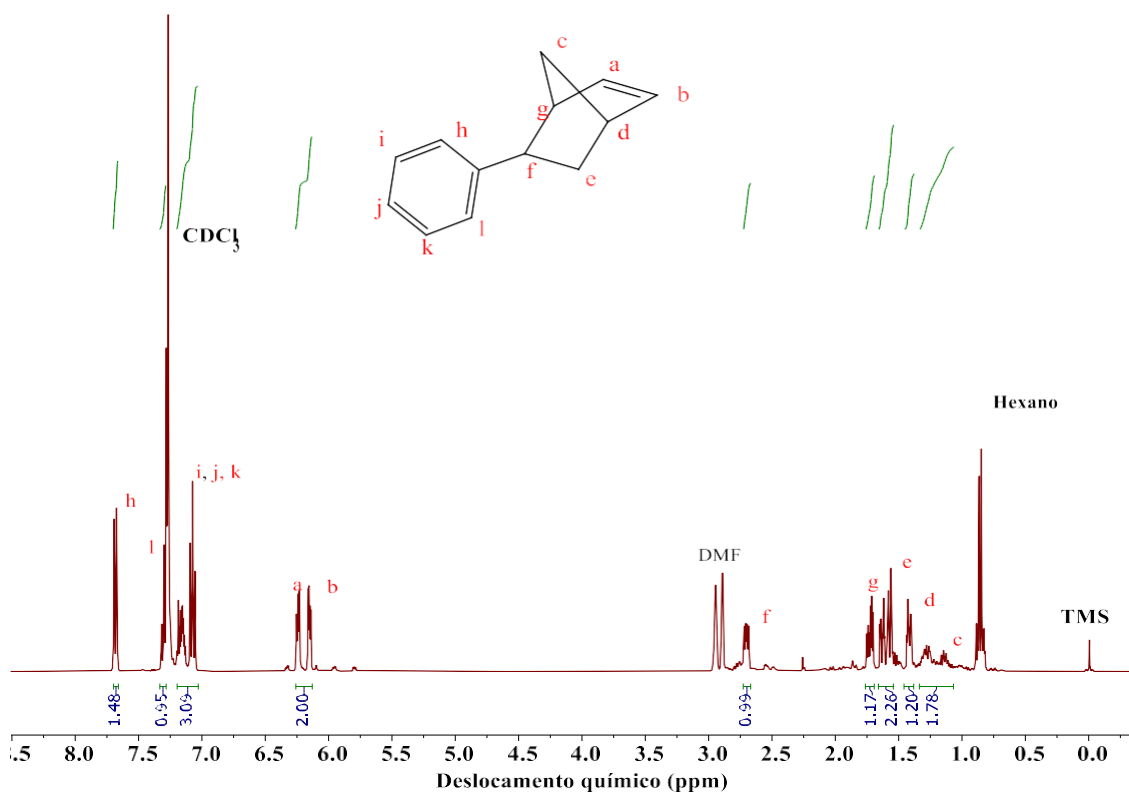


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H do norborneno funcionalizado (Ph-NBE) em CDCl_3 .
Fonte: Dados da pesquisa.

Para investigar os passos iniciais do mecanismo de Heck mediado pelos centros de paládio nos complexos $\text{mono-Pd}^{\text{L}}$, a reação entre o complexo **mono-Pd^{Me}** e os substratos PhI e NBD usando análise de RMN de ^1H obtida em d^6 -DMSO foi monitorada. O espectro de RMN de ^1H (Figura 73) da reação entre o **mono-Pd^{Me}** e PhI indica a formação de uma espécie intermediária hexacoordenada $\{\text{PdI}(\text{TSC})(\text{NH}_2\text{Py})\text{Ph}\}$, evidenciada pelos deslocamentos nos sinais aromáticos em comparação com o substrato livre. Além disso, os sinais correspondentes aos ligantes TSC e 4-NH₂Py confirmam sua coordenação ao centro de Pd (O espectro de RMN de ^1H da 4-NH₂Py pode ser visto no **APÊNDICE I**). Essas observações sugerem que a etapa inicial da reação de Heck mediada pelo complexo **mono-Pd^{Me}** envolve a adição oxidativa do haleto de arila via um caminho associativo. Ao investigar a reação entre NBD e a espécie intermediária hexacoordenada, a ausência de sinais de amina livre no espectro de RMN de ^1H foi observada. Essa observação é crucial, pois sugere que, após a coordenação de NBD, o ligante 4-NH₂Py permanece ligado ao centro de Pd. Essa observação é essencial para preservar a integridade da unidade de Ru na espécie heterobimetálica Ru-Pd^{L} , garantindo a estrutura dinuclear na catálise.

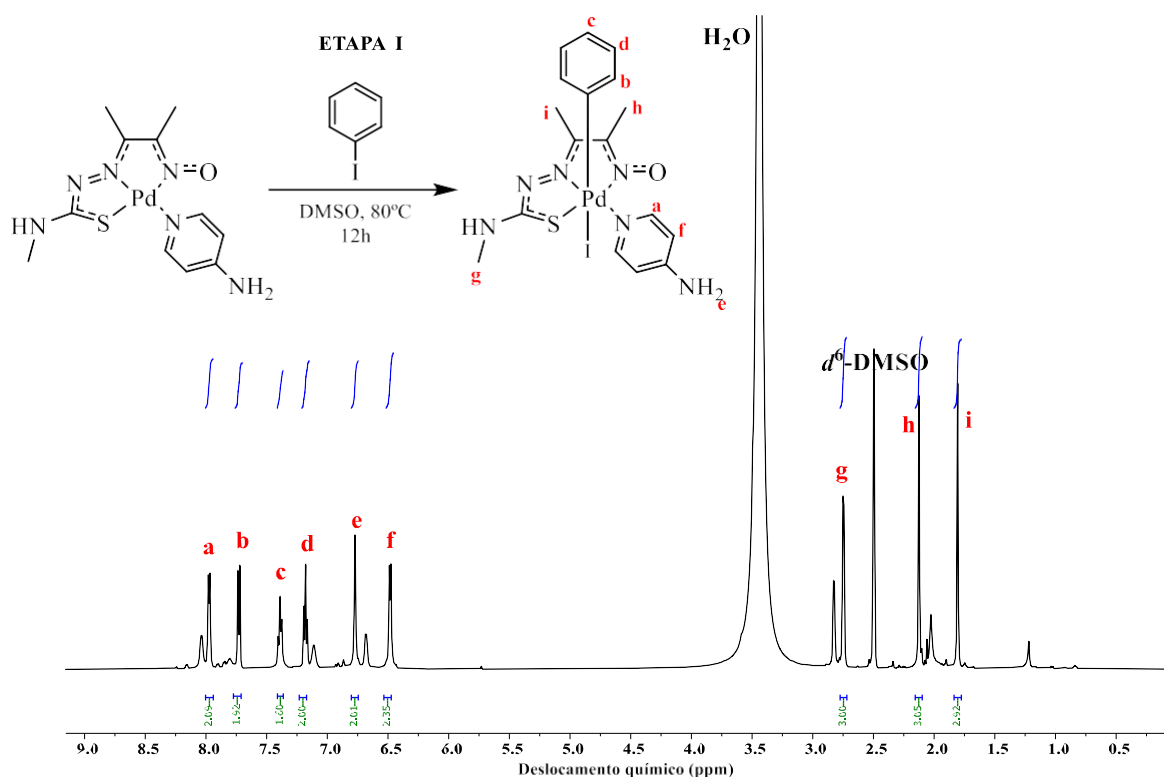


Figura 73. Espectro de RMN de ^1H da reação entre **mono-Pd^{Me}** e I-Ph em d^6 -DMSO.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.4.2 Reações de ROMP

A influência do centro de Pd nas reações ROMP foi inicialmente avaliada em reações ROMP usando **mono-Pd^{Me}** como um pré-catalisador. Não foi observada produção de polímero quando a razão molar [NBE]/[**mono-Pd^{Me}**] de 3000 e V_{EDA} de 10 μL foram empregados a 50 °C por 30 minutos. A falta de atividade indica que a unidade tsc-Pd não promove um efeito nas reações ROMP. O uso de EDA é essencial para obter qualquer atividade ROMP. Nesse sentido, os testes realizados demonstraram que **mono-Ru** e Ru-Pd^L foram inativos na ausência de uma fonte de carbeno. Quando EDA foi adicionado para formar a espécie metatética (Ru=C), foi observada a formação de polímero. A atividade catalítica do complexo **Ru-Pd^{Me}** aumentou com o aumento de V_{EDA} (até 300 μL) (Tabela 9, Entradas 2-5). Uma quantidade excessiva de EDA ($V_{\text{EDA}} \geq 400$ μL) pode causar coordenação descontrolada de EDA ao centro de Ru.

A razão molar [Ph-NBE]/[Ru-Pd^L] também foi investigada para alcançar uma condição experimental mais eficiente. Os rendimentos aumentam com o aumento da

razão molar [Ph-NBE]/[Ru-Pd^L], de 1000, com rendimentos < 20%, alcançando 80% em uma razão de 3000. Essa razão foi usada para o complexo **Ru-Pd^{Me}** usando Ph-NBE como um monômero. Com o objetivo de alcançar um período de indução mais eficiente, testes catalíticos também foram realizados a 25 e 50 °C usando a razão molar [Ph-NBE]/[Ru-Pd^L] = 3000 e V_{EDA} = 100 µL por 30 minutos. O aumento da temperatura promoveu maior atividade catalítica para o complexo **Ru-Pd^{Me}**, indicando que o período de indução depende da temperatura para iniciar a polimerização (Tabela 9). A ROMP mediada pelo complexo **Ru-Pd^{Me}** também foi realizada com norborneno (NBE) para verificar a influência do grupo substituinte do monômero na atividade dos catalisadores.

A reação foi realizada usando a razão molar [Ph-NBE]/[Ru-Pd^L] = 3000, V_{EDA} = 100 µL a 50 °C por 30 min. Sob essas condições, foi obtido um rendimento de 85%, um valor próximo ao obtido quando Ph-NBE foi empregado. Esse resultado indica que a presença do grupo substituinte não promove efeitos significativos na catálise. Quando comparada à atividade catalítica do Ru-Pd^L com o **mono-Ru** para o ROMP de Ph-NBE, pode-se observar que o complexo monometálico fornece valores de rendimento mais altos do que aqueles obtidos para os complexos heterobimetálicos. Nas reações de ROMP, o efeito do sinergismo eletrônico não é tão evidente como na reação de Heck redutiva. A reação de ROMP envolve a aproximação da olefina e consecutivo crescimento da cadeia. Este crescimento pode ser mais desfavorecido nos complexos heterobimetálicos tendo em vista o maior impedimento estérico ao redor do centro metálico de Ru^{II}. Comparando os valores de rendimento para os complexos Ru-Pd^L, pode-se observar que o complexo **Ru-Pd^{Me,Me}** promoveu a menor atividade catalítica, o que pode ser explicado pela menor acessibilidade do par redox Ru, conforme observado por voltametria cíclica.

Tabela 9. ROMP de Ph-NBE e NBE catalisada por Ru-Pd^L ou **mono-Ru** em diferentes V_{EDA} e temperaturas.

Entrada	Cat.	T (°C)	EDA (μL)	Rend. (%) ^c	NBE ou	
					Ph- NBE/Ru	Monomero
1	Ru-Pd ^{Me}	25	100	17	3000	Ph-NBE
2	Ru-Pd ^{Me}	50	100	28	3000	Ph-NBE
3	Ru-Pd ^{Me}	50	200	42	3000	Ph-NBE
4	Ru-Pd ^{Me}	50	300	73	3000	Ph-NBE
5	Ru-Pd ^{Me}	50	400	61	3000	Ph-NBE
6	Ru-Pd ^{Me}	50	300	85	3000	NBE
7	Ru-Pd ^{Me}	50	300	80	3000	NBD
7	mono-Ru	50	300	81	3000	Ph-NBE
8	mono-Ru	50	300	98	3000	NBE
9	Ru-Pd ^{Me}	50	300	12	1000	Ph-NBE
10	Ru-Pd ^{Me}	90	300	18	2000	Ph-NBE
11	Ru-Pd ^{Me,Me}	50	300	81	3000	Ph-NBE
12	Ru-Pd ^{Ph}	50	300	72	3000	Ph-NBE

4.4.3 Acoplamento Heck/ROMP via catálise tandem assistida

Todos os complexos Ru-Pd^L demonstraram atividade catalítica em ambas as reações avaliadas separadamente. Em seguida, foi conduzido um experimento visando realizar ambas as reações em uma única etapa reacional, com o objetivo de explorar a viabilidade da catálise tandem assistida. Todos os complexos Ru-Pd^L demonstraram atividade em ambas as reações individualmente. O próximo passo foi realizar ambas as reações em um único recipiente de reação, visando a catálise assistida em tandem. Como

Ru-Pd^{Me,Me} mostrou a maior atividade no ROMP de Ph-NBE, este complexo foi investigado para mediar o acoplamento reutivo Heck/ROMP. A Heck redutiva de NBD foi conduzida sob uma razão [Ru-PdL]/[NBD]/[PhI] de 1/418/1344 a 120 °C. Após 8 horas de reação, o balão de reação foi colocado a 50 °C e uma fonte de carbene foi adicionada ($V_{EDA} = 300 \mu\text{L}$) para iniciar o ROMP de Ph-NBE. A reação ROMP então prosseguiu por mais uma hora, o polímero foi precipitado com a adição de metanol e então solubilizado em CDCl_3 para análise de RMN de ^1H . O espectro de RMN de ^1H do polímero mostra os hidrogênios olefínicos de *cis*- e *trans*-poli(Ph-NBE) em 5,08 e 5,22 ppm, respectivamente, o que confirma a polimerização em tandem bem-sucedida para produzir poli(Ph-NBE) (Figura 74).

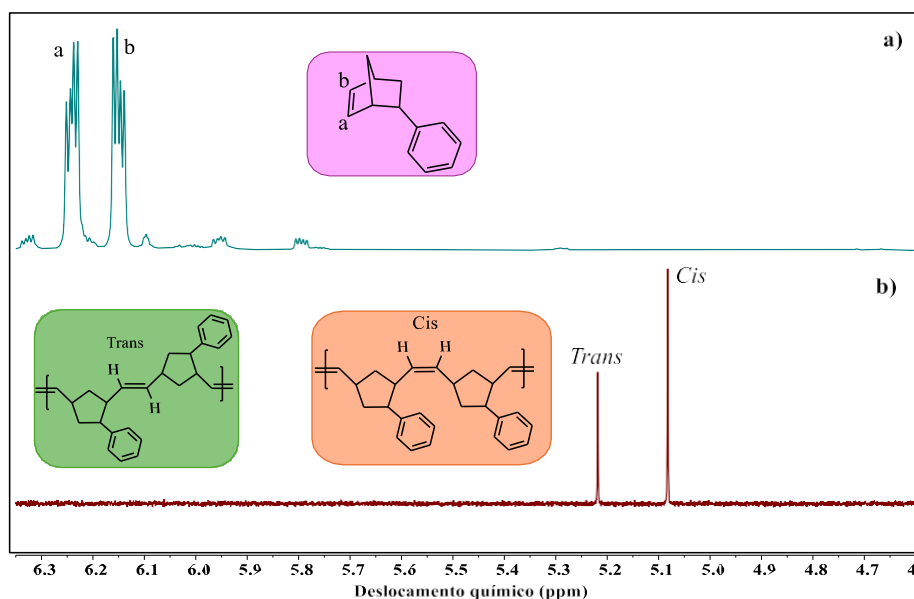


Figura 74. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 para a) monômero Ph-NBE e b) poli(Ph-NBE) obtido via catálise tandem assistida.

Fonte: Dados da pesquisa.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, o novo complexo heterobimetálico **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** e seus fragmentos monometálicos (**mono-Ru^{Pip}**, **mono-Pd^{Sc}**) foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas, incluindo cálculos de DFT e espectroscopia de massas MALDI-TOF. Os estudos indicaram uma estrutura piramidal de base quadrada para o centro metálico de Ru e quadrada planar distorcida para o centro metálico de Pd no complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}**. O complexo **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** demonstrou capacidade de polimerização do NBE via ROMP e adição, com rendimentos de 31% e 47%, respectivamente. As unidades monometálicas apresentaram maior atividade catalítica, com o fragmento de Ru alcançando 68% de rendimento via ROMP e o de Pd atingindo rendimento quantitativo via adição, atribuído ao menor impedimento estérico. A presença de diferentes espécies em solução formadas a partir da dissociação do complexo heterobimetálico **Ru^{Pip}-Pd^{Sc}** inviabilizou a aplicação deste complexo como catalisador no acoplamento ROMP/Polimerização vinílica.

Na segunda parte do trabalho, foi realizada a síntese, caracterização e aplicações catalíticas de novos complexos monometálicos de paládio (**mono-Pd^{Me}**, **mono-Pd^{Me,Me}** e **mono-Pd^{Ph}**) e heterobimetálicos de paládio e rutênio (**Ru-Pd^{Me}**, **Ru-Pd^{Me,Me}** e **Ru-Pd^{Ph}**). Os complexos mono-Pd^L e Ru-Pd^L com ligantes tiosemicarbazonas foram sintetizados e caracterizados por FTIR, RMN de ¹H e ¹³C{¹H}, voltametria cíclica e difração de raios X. Estudos computacionais corroboraram os resultados experimentais. A voltametria cíclica dos complexos Ru-Pd^L revelou pares redox Ru^{II/III} e Pd^{II/III}, com deslocamentos em relação às espécies monometálicas. Na aplicação catalítica, os complexos mono-Pd^L demonstraram alta eficiência na reação de Heck redutiva, com rendimentos quase quantitativos. Os complexos Ru-Pd^L exibiram atividade catalítica na Heck redutiva de NBD e ROMP de Ph-NBE. Notavelmente, o complexo Ru-Pd^{Me,Me} atuou como catalisador dual eficiente em um processo de catálise em tandem, sintetizando poli(Ph-NBE).

REFERÊNCIAS

- [1] Riess G, Hurtrez G, Bahadur P. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI, editors. **Encyclopedia of polymer science and engineering**, 2. New York: Wiley; 1985. 324–433.
- [2] Hsieh H.L.; Quirk R. P. **Anionic polymerization: principles, practice and applications**. New York: Marcel Dekker; 1996.
- [3] Matyjaszewski K. **Cationic polymerization: mechanisms, synthesis and applications**. New York: Marcel Dekker; 1996.
- [4] Matyjaszewski K. **Controlled radical polymerization**. Washington, DC: ACS Symposium Series 685, 1997.
- [5] C. Janiak. **Coordination Chemistry Reviews**. 2006, 250, 66-78.
- [6] Janiak, C.; Lassahn, P. G.; **Journal of Molecular Catalysis. A: Chem**, 2001, 166, 193-203.
- [7] G. W. Coates. **Chemical Reviews**. 2000, 100, 1223.
- [8] Kessler, C. **Materials Today Communications**. 2023, 34, 105-470.
- [9] Chen, Z.; Leatherman, M. D.; Daugulis, O.; Brookhart, M. **Journal of American Society**. 2017, 139, 16013-16022.
- [10] Malpass, D. B. **Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes**. John Wiley & Sons, 2010.
- [11] Ivin, K. J.; Mol, J. C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. **New York: Academic Press**, 1997.
- [12] Grubbs, R. H. **Tetrahedron**, Oxford, 2004, 60, 7117-7140.
- [13] Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. **Progress in Polymer Science, Elmsford**, 2007, 32(1), 1–29.
- [14] Vougioukalakis, G. C.; GRUBBS, R. H. **Chemical Reviews**, Washington, 2010, 110, 3, 1746–1787.
- [15] Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. **Chemical Reviews**, Washington, 2009, 109(8), 3708–3742.
- [16] Czelusniak, I.; Szymanska-Buzar, T. J. **Molecular Catalysis A: Chem**. 2002, 190, 131-142.
- [17] Tosh, E. K. M.Sc. Thesis, **University of Regina, Canada**, 2006.
- [18] (a) Wozniak, A. I.; Bermesheva, E. V.; Borisov, I. L. **Polymer Chemistry**, 2023, 14, 5274-5285. (b) Asachenko, A. F.; Bermeshev, M. V. **Chemical Science**, 2023, 14,

1823-1828.

- [19] Mecking, S. **Coordination Chemistry Reviews**, 2000, 203(1), 325-351.
- [20] Blank, F.; Janiak, C. **Coord. Chem. Rev.** 2009, 253, 827–861.
- [21] Janiak, C.; Lassahn, P.G.; Lozan, V. **Macromolecular Symposia**, 2006, 236, 88–99
- [22] Janiak C.; Lassahn, P. G. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chem.** 2001, 166, 193– 209.
- [23] Anselment, T. M.; Vagin, S. I.; Rieger, B. **Dalton Transactions**. 2008, 34, 4537-4548.
- [24] Bermesheva, E. V.; Nazarov, I. V.; Kataranova, K. D.; Khrychikova, A. P.; Zarezin, D. P.; Melnikova, E. K.; Bermeshev, M. V. **Polymer Chemistry**. 2021, 12(43), 6355-6362.
- [25] Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 1971, 44(2), 581-581.
- [26] (a) Heck, R. F.; Nolley Jr, J. P. **The Journal of organic chemistry**. 1972, 37(14), 2320-2322. (b) Negishi, E. I.; Takahashi, T.; Akiyoshi, K. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. 1986, 17, 1338-1339.(c) Amatore, C.; Jutand, A.; Suarez, A. **Journal of the American Chemical Society**. 1993, 115(21), 9531-9541.
- [28] Heck, R. F. **Journal of the American Chemical Society**.1969, 91(24), 6707-6714.
- [29] Larock, R. C.; Gong, W. H.; Baker, B. E. **Tetrahedron letters**. 1989, 30(20), 2603-2606.
- [30] Abelman, M. M.; Oh, T.; Overman, L. E. **The Journal of Organic Chemistry**. 1987, 52(18), 4130-4133.
- [31] Grigg, R.; Loganathan, V.; Santhakumar, V.; Sridharan, V.; Teasdale, A. **Tetrahedron Lett.** 1991, 32(5), 687-690.
- [32] Masson, G. H.; Cruz, T. R.; Gois, P. D.; Martins, D. M.; Lima-Neto, B. S.; Oliveira, G. S.; Carvalho-Jr, V. P. **New Journal of Chemistry**. 2021, 45(26), 11466-11473.
- [33] Grubbs R. H. **Tetrahedron**. 2004, 60(48), 7117-7140.
- [34] Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. **Chemical Reviews**. 2010, 110(3), 1746-1787.
- [35] Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. **Angewandte Chemie International Edition**, 2003, 42(38), 4592-4633.
- [36] Ivin, K. J.; Mol, J. C. **Academic Press: New York**, 1997.
- [37] Samoǳłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. **Chemical Reviews**, Washington, 2009, 109,(8), 3708–3742,.
- [38] (a) Chevalier, P. M.; MacKinnon, I. A. **Journal of Inorganic and Organometallic**

- Polymers**, 1999, 9, 151-164. (b) Delaude, L.; Demonceau, A. **Metathesis Chemistry: From Nanostructure Design to Synthesis of Advanced Materials**. 2007, 237-250. Dordrecht: Springer Netherlands. (c) Sá, J. L. S.; Vieira, L. H.; Nascimento, E. S.; Lima-Neto, B. S. **Applied Catalysis A: General**, 2010, 374(1-2), 194-200.
- [39] Clarke, M. J. **Coordination Chemistry Reviews**, 2003, 232(1-2), 69-93.
- [40] Therrien, B. **Coordination Chemistry Reviews**. 2009, 253(3-4), 493-519.
- [41] Nguyen, ST.; Johnson, L.K.; Grubbs, R.H. **Journal of the American Chemical Society**. 1992, 114, 3974.
- [42] Gayathri, S.; Viswanathamurthi, P.; Bertani, R.; Sgarbossa, P. **ACS Ômega**, 2020, 7(37), 33107-33122.
- [43] Seligson, A. L.; Trogler, W. C. **Journal of The American Chemical Society, Easton**. 1991, 113, 2520-2527.
- [44] Uruiska, I.; Zielkiewicz, J.; Szpakowska, M. **Journal of The Chemical Society: Dalton Transactions, London**, 1990, 3, 733-736.
- [45] Dias, B. P.; Piedade, M. E. M.; Simões, J. A. M. **Coordination Chemistry Reviews, Amsterdam**. 1985, 135, 737-807.
- [46] Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. **Chemical Reviews**. 2007. 107(1), 174-238.
- [47] Lima, J. C.; Nascimento, R. D.; Vilarinho, L. M.; Borges, A. P.; Silva, L. H.; Souza, J. R.; Maia, P. I. **Journal of Molecular Structure**. 2020, 1199, 126997.
- [48] Haribabu, J.; Garisetti, V.; Malekshah, R. E.; Srividya, S.; Gayathri, D.; Bhuvanesh, N.; Karvembu, R. **Journal of molecular structure**. 2022, 1250, 131782.
- [49] Scovill, J. P. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**. 1991, 60(1-2), 15-19.
- [50] Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. **Journal of Medicinal Chemistry**. 1979, 22(7), 855-862.
- [51] Pedrido, R.; Romero, M. J.; Bermejo, M. R.; Martínez-Calvo, M.; González-Noya, A. M.; Zaragoza, G. **Dalton Transactions**. 2009, 39, 8329-8340.
- [52] Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Jasiski, J. P.; Andreadaki, F. J.; Kostas, I. D. **Tetrahedron letters**. 2004, 45(14), 2923-2926.
- [53] Chen, M.; Chen, C. **Angewandte Chemie International Edition**. 2018, 57(12), 3094-3098.
- [54] M. R. Buchmeiser, **Chemical reviews**. 2000, 100(4), 1565-1604.
- [55] Oliveira, D. P.; Cruz, T. R.; Martins, D. M.; Maia, P. I. S.; Machado, A. E.; Bogado, A. L.; Carvalho-Jr, V. P. **Catalysis Today**. 2021, 381, 34-41.

- [56] Cruz, T. R.; Silva, E. A.; Oliveira, D. P.; Martins, D. M.; Gois, P. D.; Machado, A. E.; Carvalho-Jr, V. P. **Applied Organometallic Chemistry**. 2020, 34(5), 5602.
- [57] Fonseca, L. R.; Silva Sá; J. L., Carvalho, V. P.; Lima-Neto, B. S. **Polymer Bulletin**. 2018, 75, 3705-3721.
- [58] Gois, P. D.; Cruz, T. R.; Martins, D. M.; Machado, A. E.; Bogado, A. L.; Lima-Neto, B. S.; Carvalho Jr, V. P. **Journal of Molecular Structure**. 2019, 1198, 126874.
- [59] Cruz, T. R.; Silva, R. A.; Machado, A. E.; Lima-Neto, B. S.; Goi, B. E.; Carvalho, V. P. **New Journal of Chemistry**. 2019, 43(16), 6220-6227.
- [60] Martins, D. M.; Maia, P. I.; Carvalho-Jr, V. P.; Lima-Neto, B. S. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2019, 41, 4421-4426.
- [61] Borim, P.; Lima-Neto, B. S.; Goi, B. E.; Carvalho Jr, V. P. **Inorganica Chimica Acta**. 2017, 456, 171-178.
- [62] Afonso, M. B. A.; Cruz, T. R.; Silva, Y. F.; Pereira, J. C. A.; Machado, A. E.; Goi, B. E.; Carvalho-Jr, V. P. **Journal of Organometallic Chemistry**. 2017, 851, 225-234.
- [63] Silva, R. A.; Borim, P.; Fonseca, L. R.; Lima-Neto, B. S.; Silva Sa, J. L.; Carvalho-Jr, V. P. **Catalysis Letters**. 2017, 147, 1144-1152.
- [64] Idehara, A. H.; Gois, P. D., Fernandez; H., Goi, B. E.; Machado, A. E.; Lima-Neto, B. S.; Carvalho Jr, V. P. **Molecular Catalysis**. 2018, 448, 135-143.
- [65] Programa de computador: Sheldrick, G. M. SHELXS-2013 and SHELXL-2013, programs for the solution and refinement of crystal structures; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2013.
- [66] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. J. **Journal of Molecular Structure: Theochem**. 1999, 464(1-3), 211-226.
- [67] O'Boyle, N.M.; Tenderholt, A.L.; Langner, K.M. **Computational Chemistry** . 2007, 29(839), 10-1002.
- [68] Falivene, L.; Cao, Z.; Petta, A.; Serra, L.; Poater, A.; Oliva, R.; Cavallo, L. **Nature Chemistry**, 2019, 1(10), 872-879.
- [69] Tandon, S. S.; Dul, M. C.; Lee, J. L.; Dawe, L. N.; Anwar, M. U. U.; Thompson, L. K. **Dalton Transactions**. 2011, 40, 3466-3475.
- [70] Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Hedrick, J. L.; Hawker, C. J.; Trollsas, M. **Angewandte Chemie International Edition**. 1998, 37(9), 1274-1276.
- [71] Zahrtmann, N., Claver, C., Godard, C., Riisager, A., Garcia-Suarez, E. **J. Chem. Cat. Chem.**, (2018) 10.11, 2450-2457.

- [72] Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. **Inorganic syntheses**. 1970, 12, 237-240.
- [73] Colacot, T. J. **Royal Society of Chemistry**, 2014.
- [74] Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2004, 222(1-2), 81-85.
- [75] Hoffman, P. R.; Caulton, K. G. **Journal of the American Chemical Society**. 1975, 97(15), 4221-4228.
- [76] Sá, J. L. S.; Vieira, L. H.; Nascimento, E. S.; Lima-Neto, B. S. **Applied Catalysis A: General**. 2010, 374(1-2), 194-200.
- [77] Cruz, T. R.; Borim, P.; Goi, B. E.; Silva Sá, J. L.; Lima-Neto, B. S.; Carvalho, V. P. **Journal of Polymer Research**. 2017, 24, 1-8.
- [78] Patel, M. N.; Patel, P. R.; Joshi, H. K.; Bhatt, B. S. **Dalton Transactions**. 2023, 52(36), 13247-13257.
- [79] Nguyen, S.T.; Johnson, L.K.; Grubbs, R.H. **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, 114, 3974.
- [80] Chevalier, P. M.; MacKinnon, I. A. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**. 1999, 9, 151-164.
- [81] Alberto, R.; Schubiger, P. A.; Waible, M.; Brunhart, A. **Inorganica Chimica Acta**. 1996, 246(1-2) 205-210.
- [82] Janiak, C.; Lassahn, P. G. **Journal of molecular catalysis A: chemical**. 2001, 166(2), 193-209.
- [83] Viero, M. C.; Alves, S. M.; Nascimento, M. A. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 65, 2025, 4, 120–128.
- [84] Anselment, T. M.; Vagin, S. I.; Rieger, B. **Dalton Transactions**. 2008, 34, 4537-4548.
- [85] Fernandes, R. J.; Silva, T. B.; Lima-Neto, B. S.; Haiduke, R. L. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 2010, 410, 58-65.
- [86] Winkhaus, G.; Singer, H. **Journal of Organometallic Chemistry**. 1967, 7(3), 487-491.
- [87] Binnani, C.; Tyagi, D.; Rai, R. K.; Mobin, S. M.; Singh, S. K. **Chemistry—An Asian Journal**, 2016, 11(21), 3022-3031.
- [88] Kintada, P. M. M. S.; Adharvanachary, M. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**. 2011, 2(11), 2947-2951.
- [89] Katti, K. V.; Singh, P. R.; Barnes, C. L. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**. 1993, 14, 2153-2156.

- [90] Li, W. K.; Zhou, G. D.; Mak, T. C. W. **Advanced Structural Inorganic Chemistry. Nova York: Oxford Science Publications, 2008**, 10.
- [91] E.; Rojas, F. S.; Cano-Pavon, J. M. **Talanta**. 1991, 38(4), 445-448.
- [92] Maia, P. I. S.; Fernandes, A. G. De A.; Silva, N. J. J. N.; Andricopulo, A. D.; Lemos, S. S.; Lang, E. S.; Abram, U.; Deflon, V. M. **Journal of Inorganic Biochemistry**. 2010, 104, 1276–1282.
- [93] Housecroft, C.; Sharpe, A. G. **Inorganic Chemistry: 2 ed. Harlow: Pearson Prentice Hall, 2005**.
- [94] Cacchi, S.; Latorre, F.; Palmieri, G. **Journal of organometallic chemistry**. 1984, 268(2), 48-51.
- [95] Cacchi, S.; Arcadi, A. **The Journal of Organic Chemistry**. 1983, 48(23), 4236-4240.
- [96] Aida, F.; Sone, H.; Ogawa, R.; Hamaoka, T.; Shimizu, I. **Chemistry Letters**. 2015, 44(5), 715-717.
- [97] Yuan, K.; Zhang, T. K.; Hou, X. L. **The Journal of organic chemistry**. 2005, 70(15), 6085-6088.
- [98] Zhong, J.; Xie, J. H.; Wang, A. E.; Zhang, W.; Zhou, Q. L. **Synlett**. 2006, 08, 1193–1196.

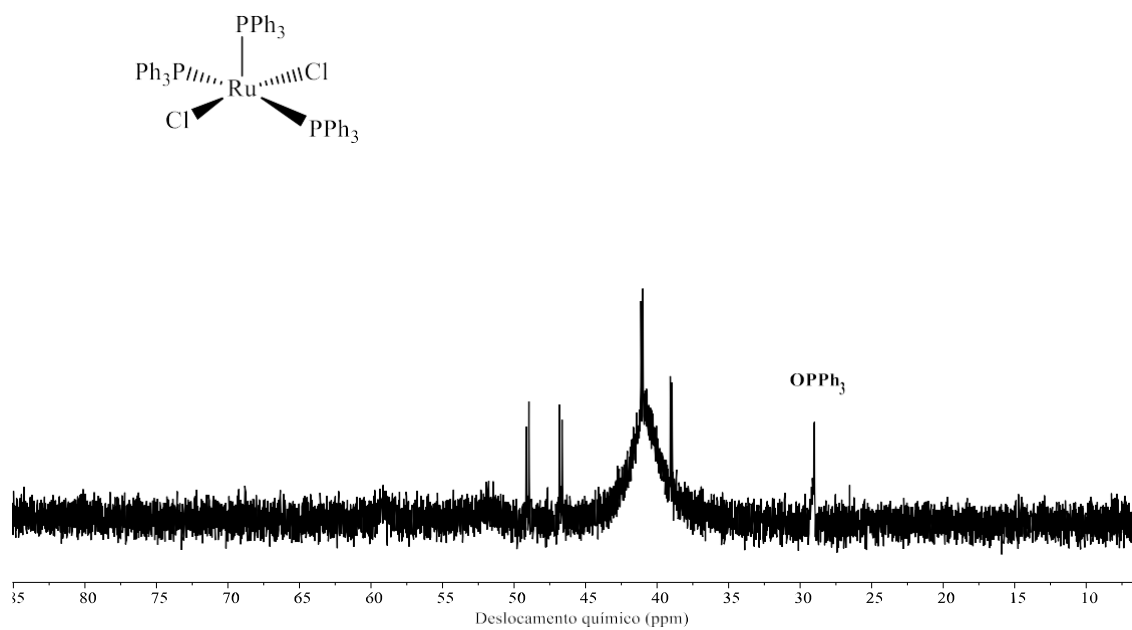
APÊNDICE A - Caracterização do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Figura A.1 Espectro de RMN de ^1H do complexo **mono-Ru** em d^6 -DMSO.

APÊNDICE B - Caracterização do complexo precursor $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

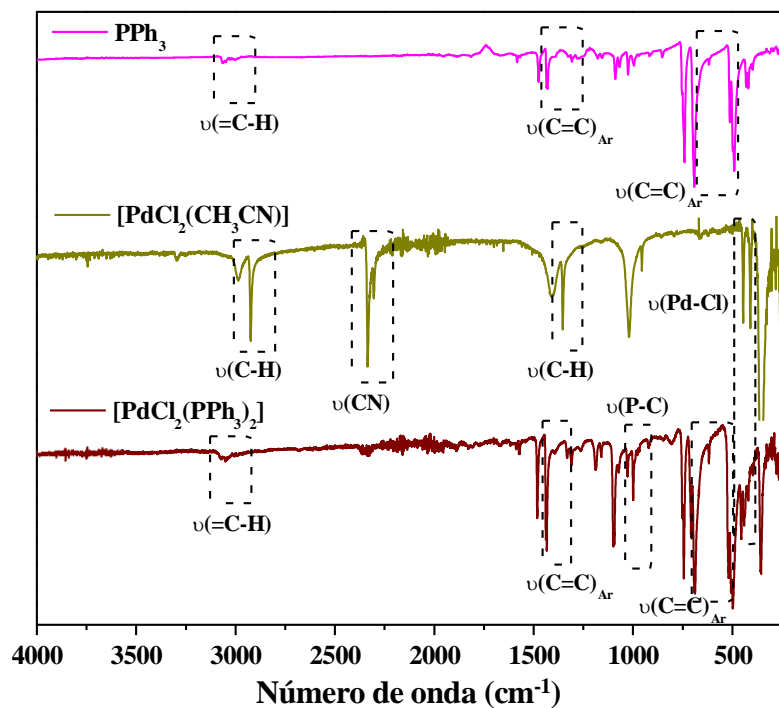


Figura B.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para o complexo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ (laranja), $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (azul) e PPh_3 (rosa).

Fonte: Elaborado pelo autor

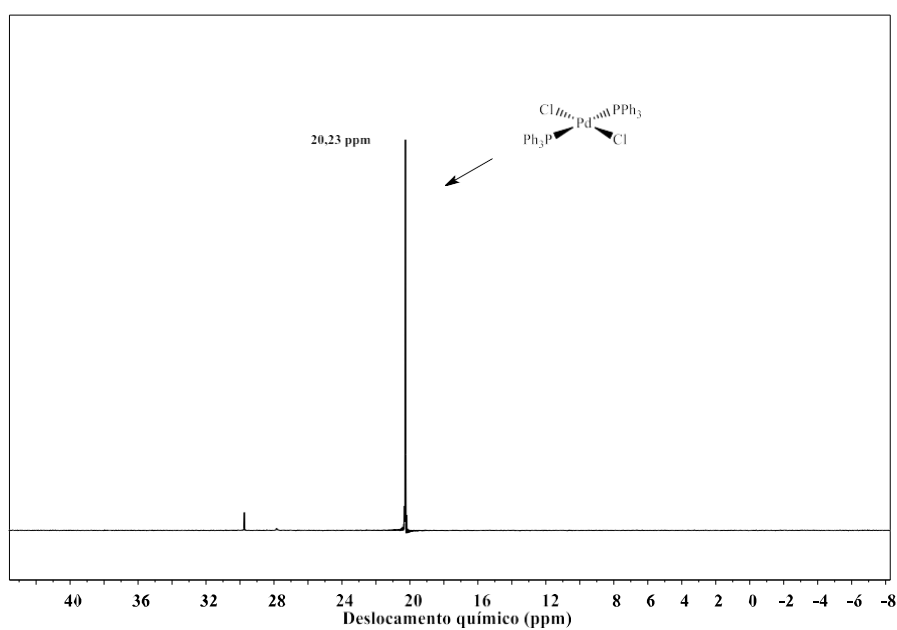


Figura B.2 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE C - Caracterização do ligante pip-Schiff.

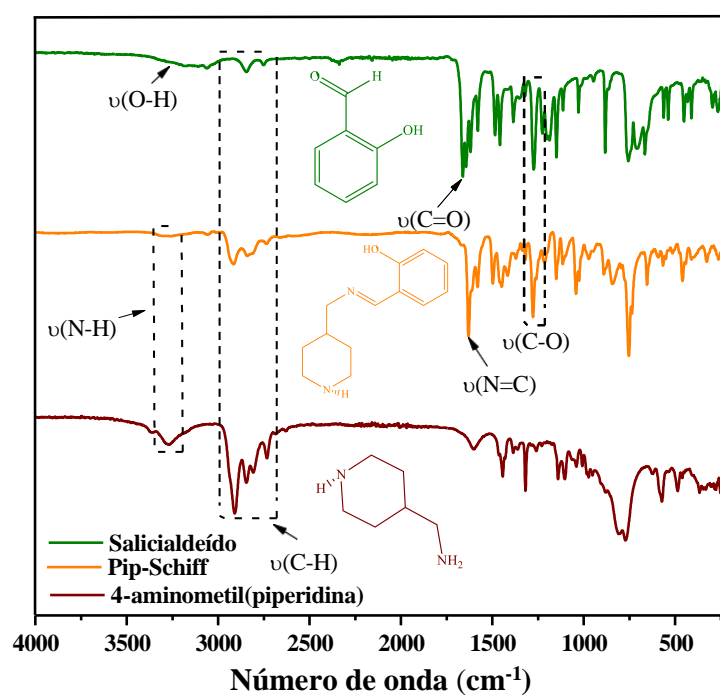


Figura C.1 Espectro vibracional na região do infravermelho da 4-(aminometil)piperidina (marrom), salicialdeído (verde) e Pip-Schiff (laranja).

Fonte: Elaborado pelo autor

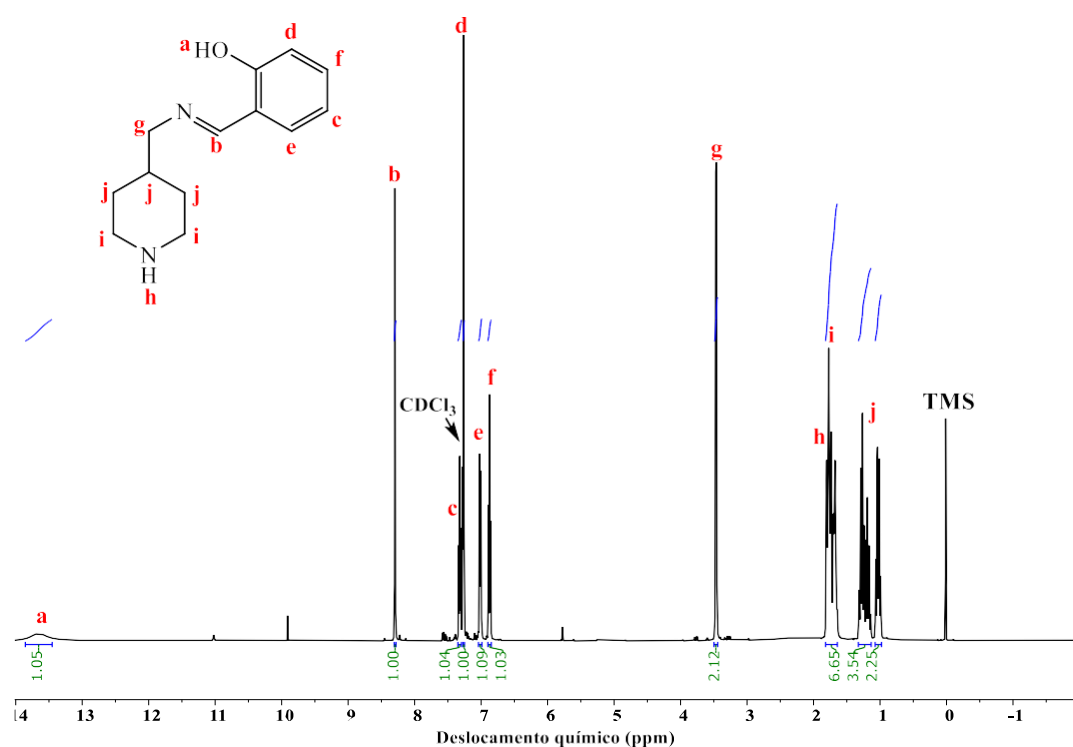


Figura C.2 Espectro de RMN de ^1H da pip-Schiff em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE D – Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$.

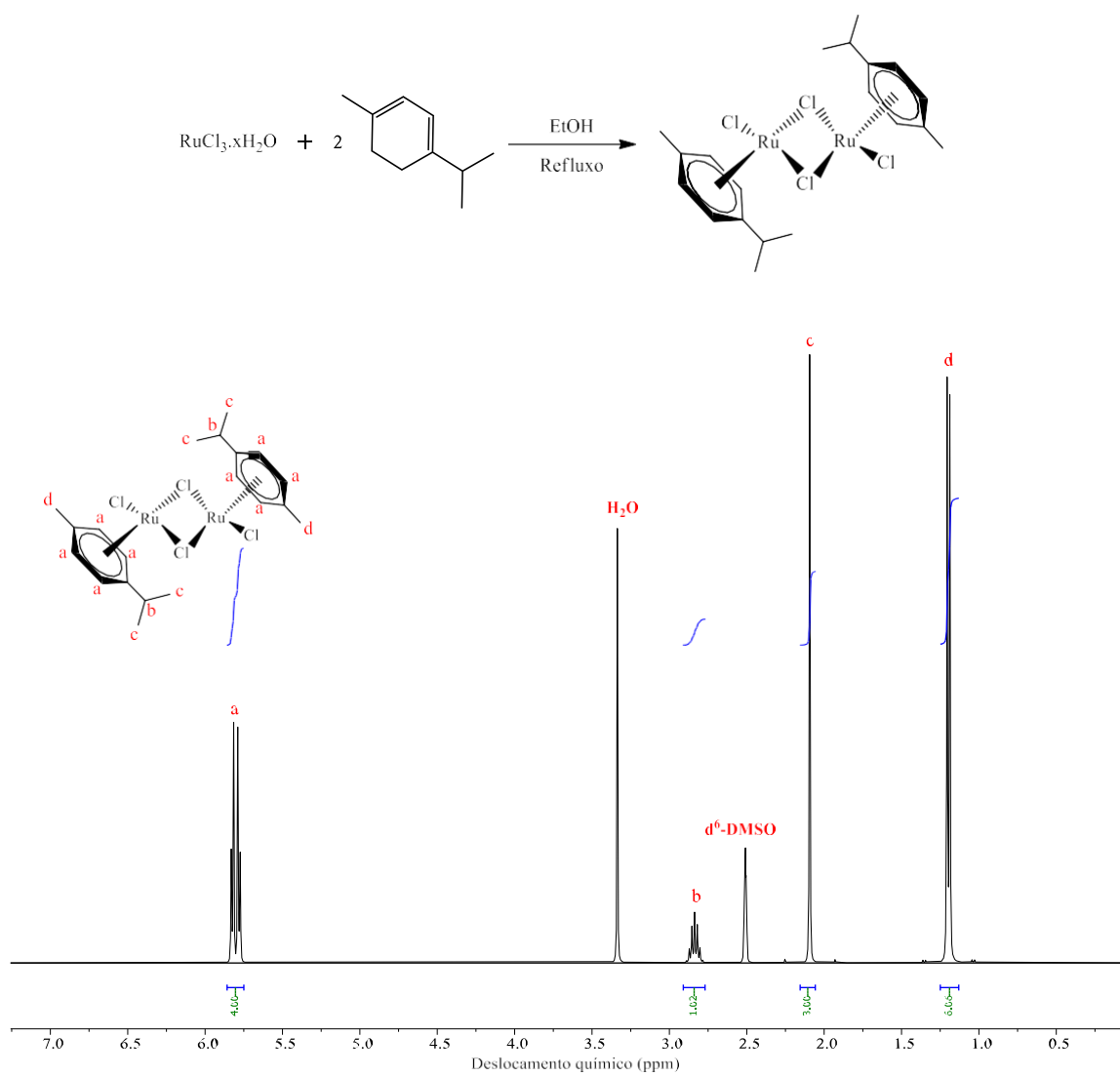


Figura D.1 Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

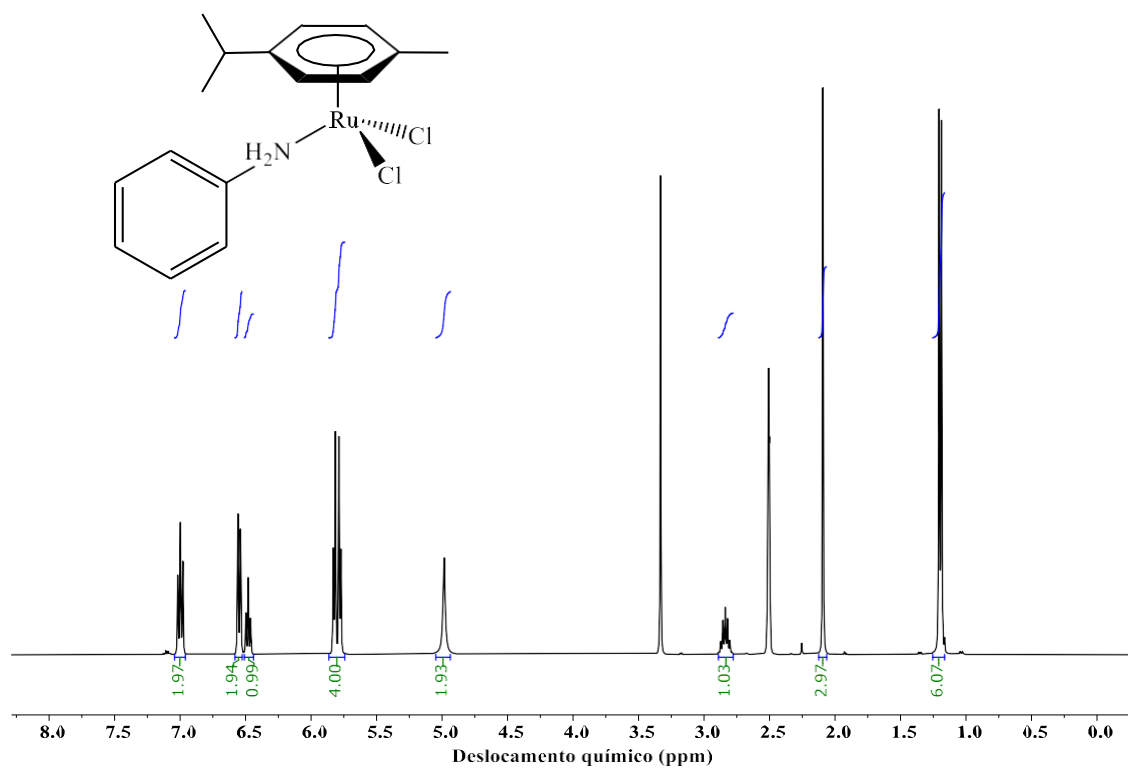
APÊNDICE E- Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\text{Ph})]$ (**mono-Ru**)

Figura E.1 Espectro de RMN de ^1H do complexo **mono-Ru** em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE F - RMN de ^1H dos ligantes H_2L e complexos mono- Pd^{L} e Ru-Pd^{L} .

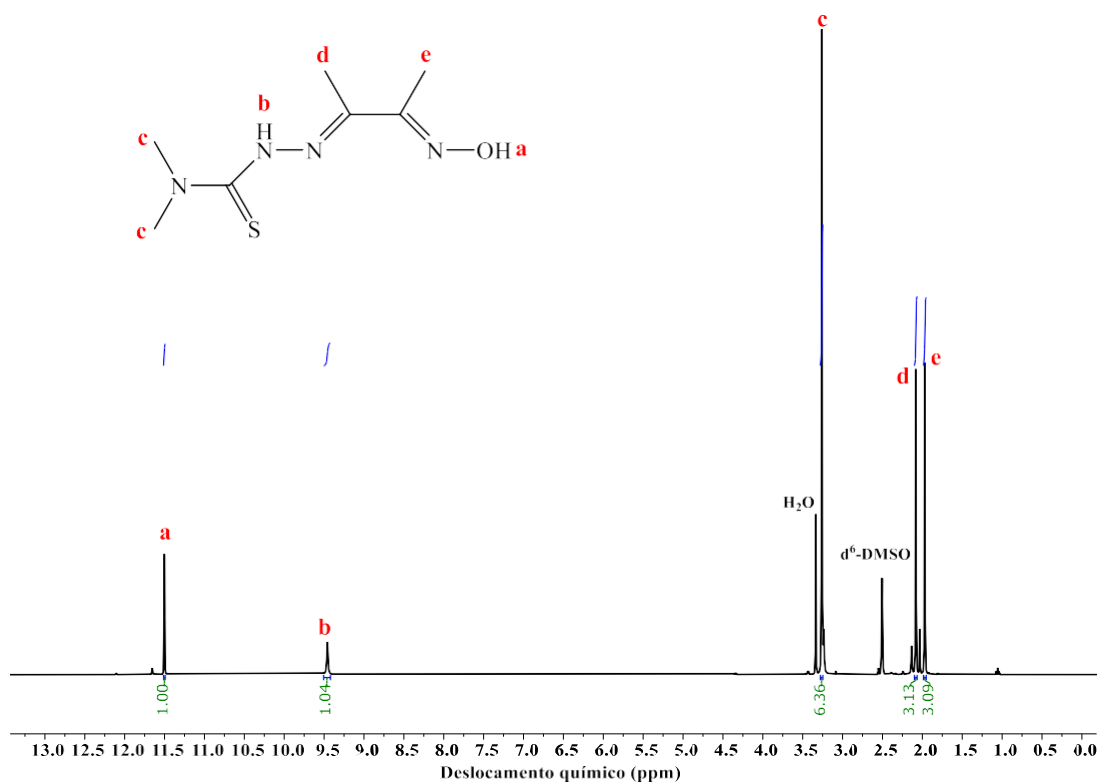


Figura F.1 Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$ em d^6 -DMSO.

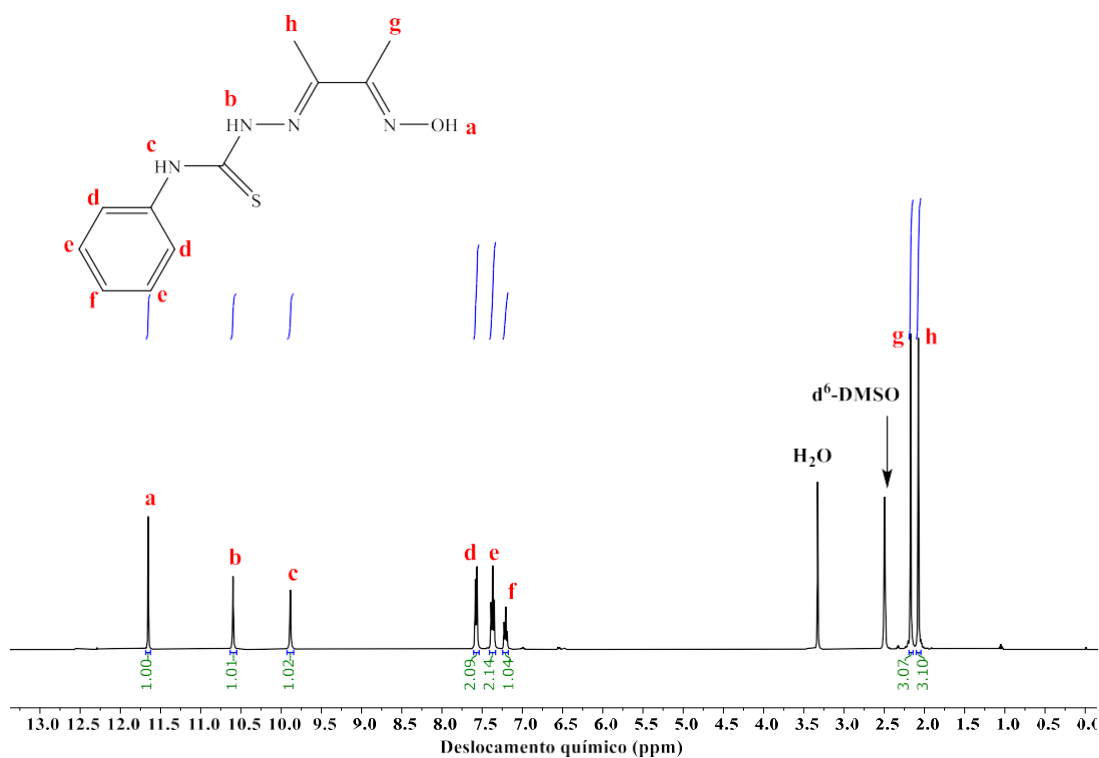


Figura F.2 Espectro de RMN de ^1H do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ em d^6 -DMSO.

Fonte: Elaborado pelo autor

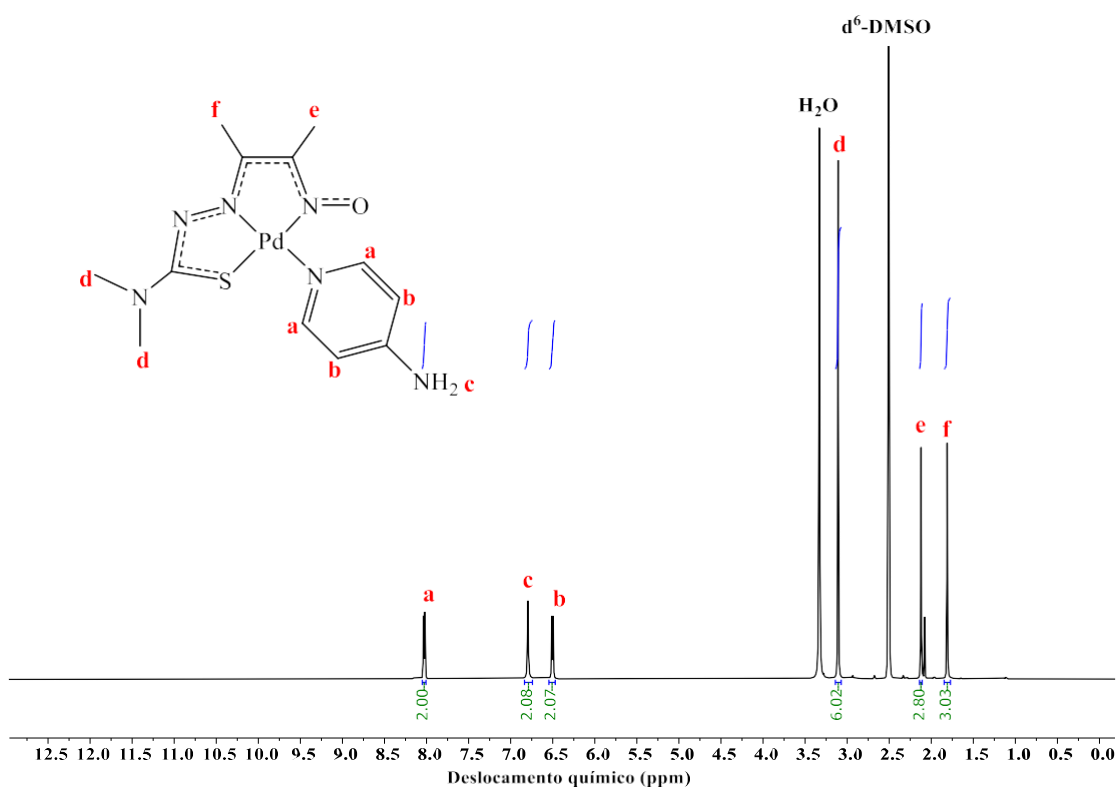


Figura F.3 Espectro de RMN de ¹H do complexo **mono-Pd^{Me,Me}** em *d*⁶-DMSO.

Fonte: Elaborado pelo autor

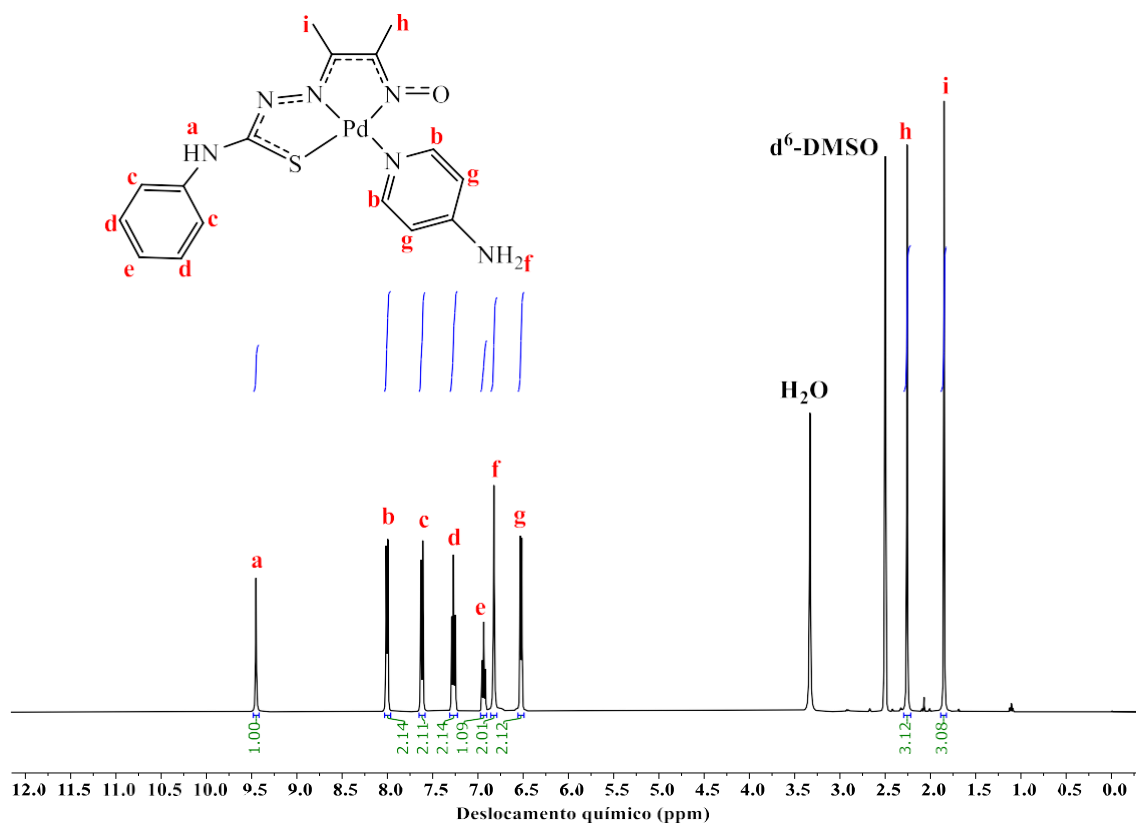


Figura F.4 Espectro de RMN de ¹H do complexo **mono-Pd^{Ph}** em *d*⁶-DMSO.

Fonte: Elaborado pelo autor

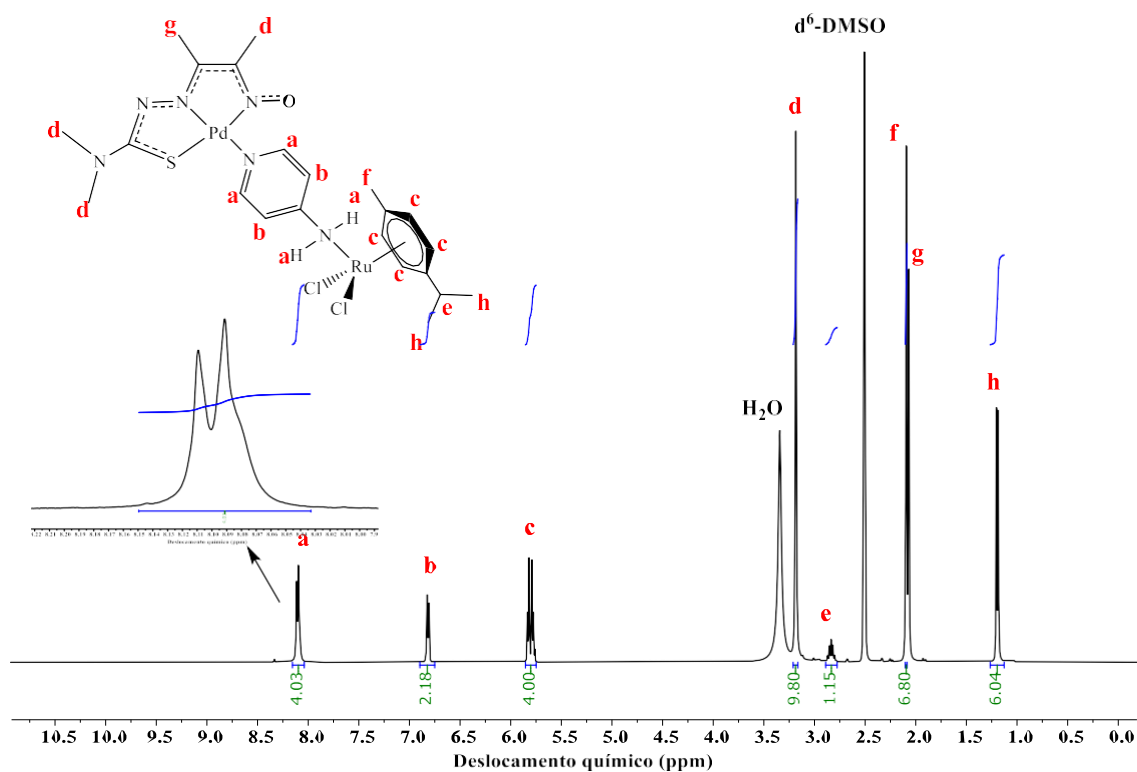


Figura F.5. Espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Ru-Pd}^{\text{Me,Me}}$ em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

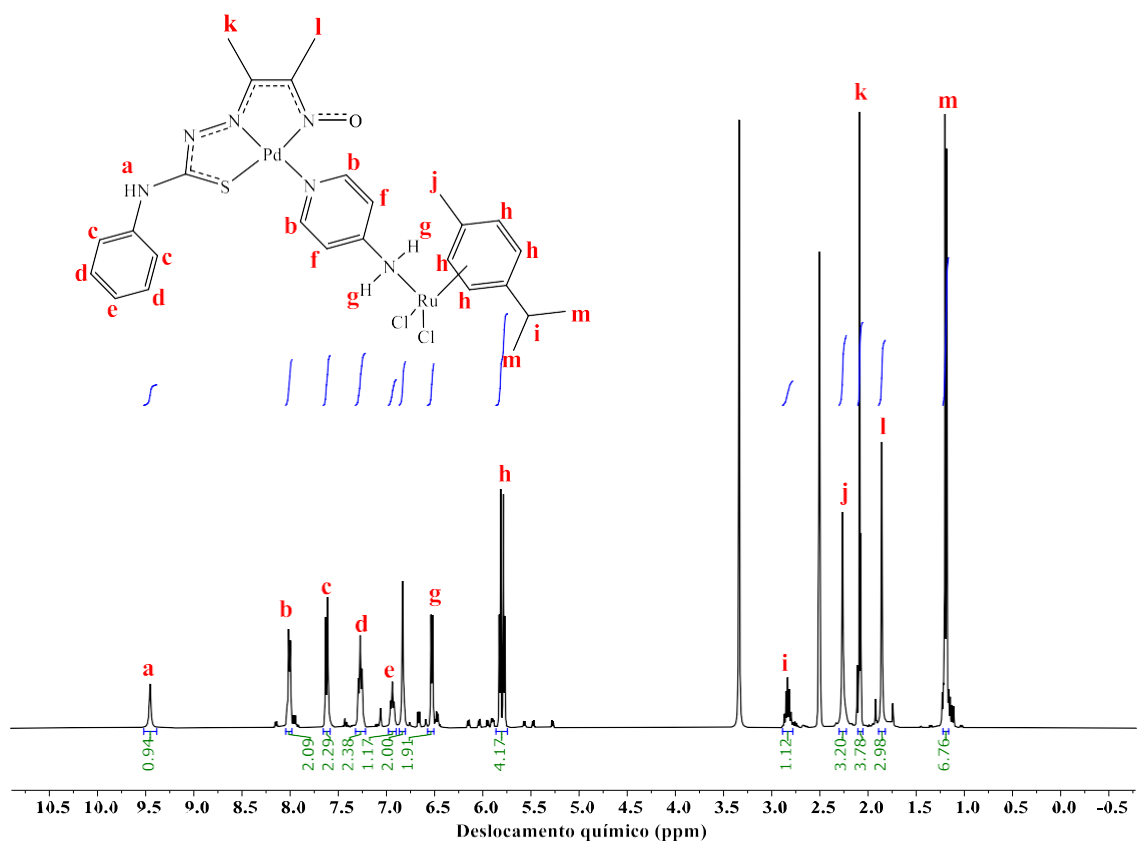


Figura F.6. Espectro de RMN de ^1H do complexo Ru-Pd^{Ph} em $d^6\text{-DMSO}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE G- RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ dos ligantes H_2L e complexos mono- Pd^{L} e Ru-Pd^{L} .

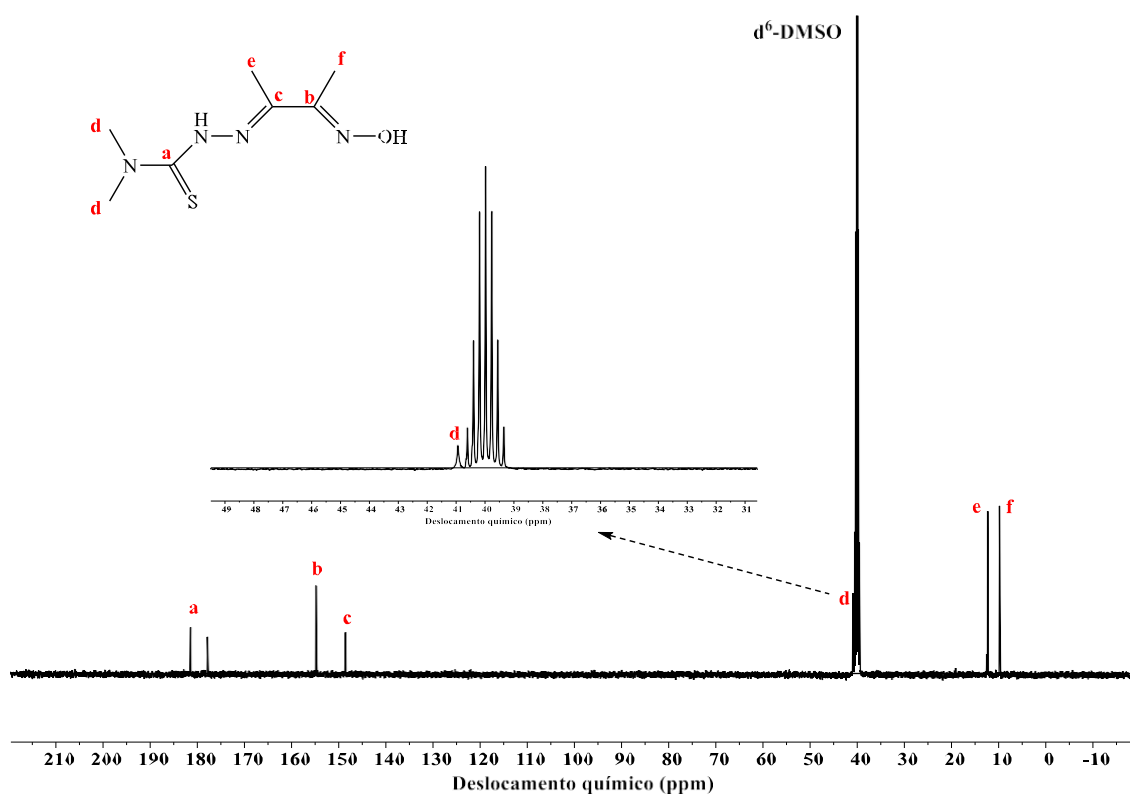


Figura G.1 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me,Me}}$ em d^6 -DMSO.

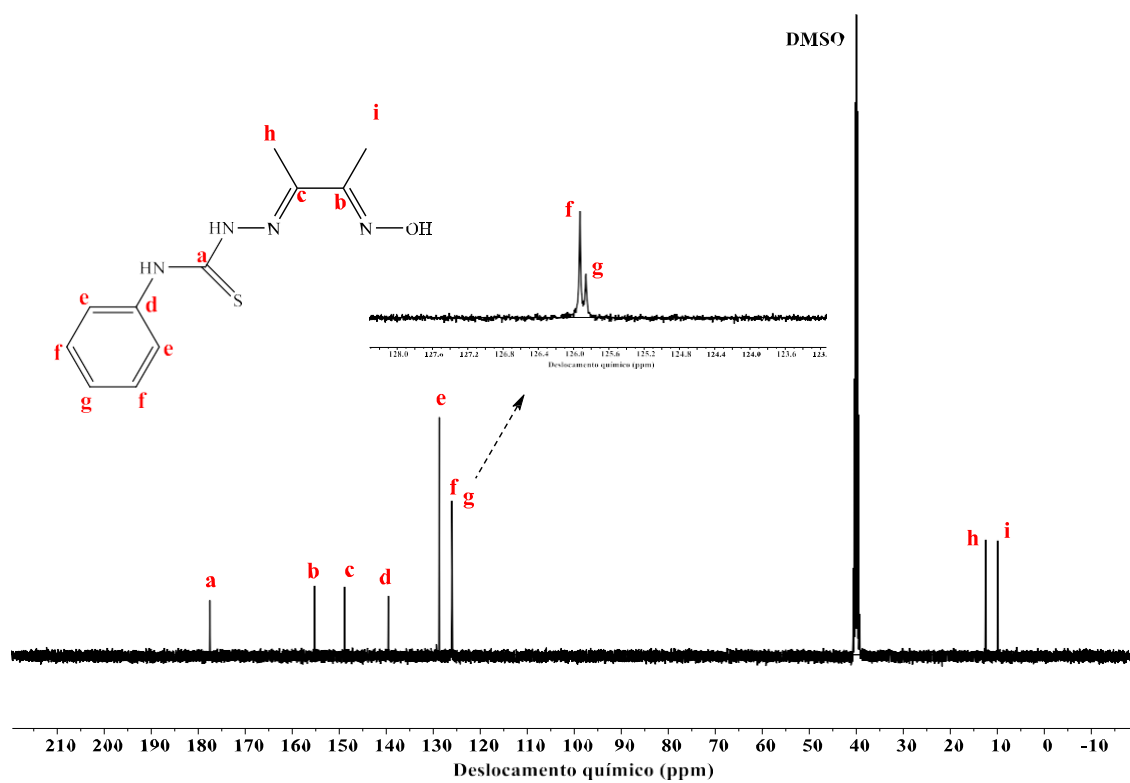


Figura G.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do ligante $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}$ em d^6 -DMSO.

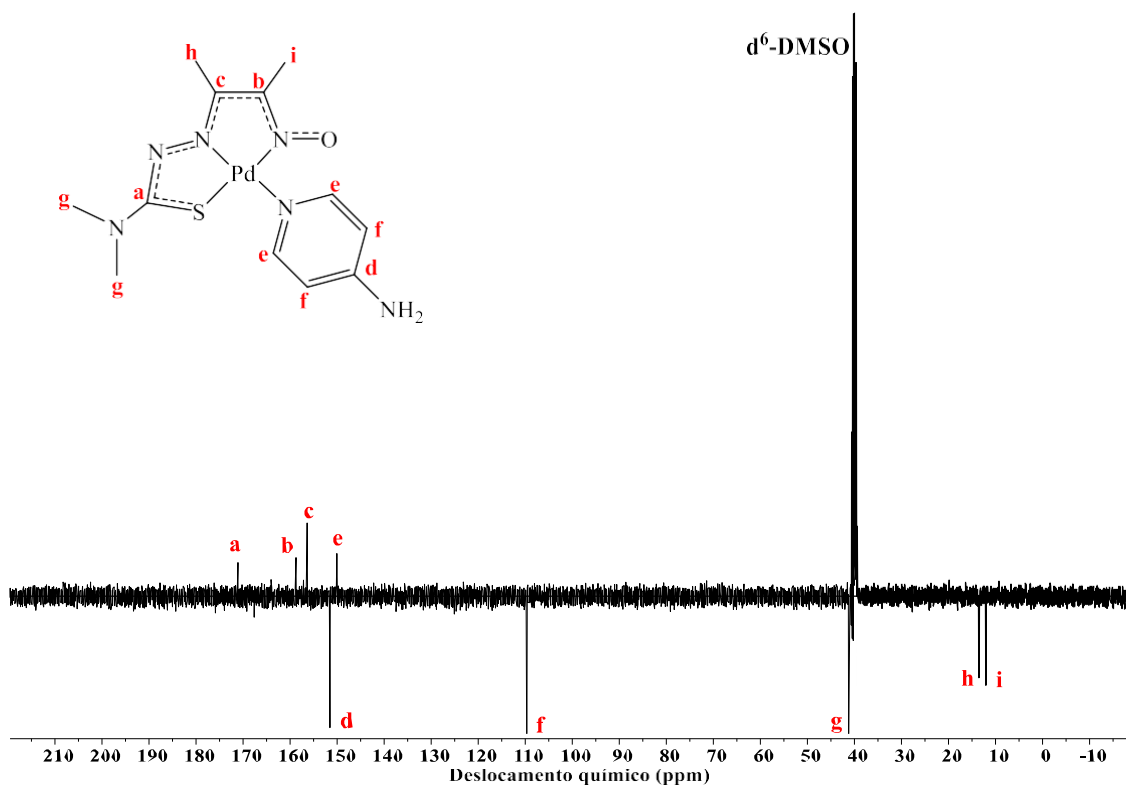


Figura G.3 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo **mono-Pd^{Me,Me}** em $d^6\text{-DMSO}$.

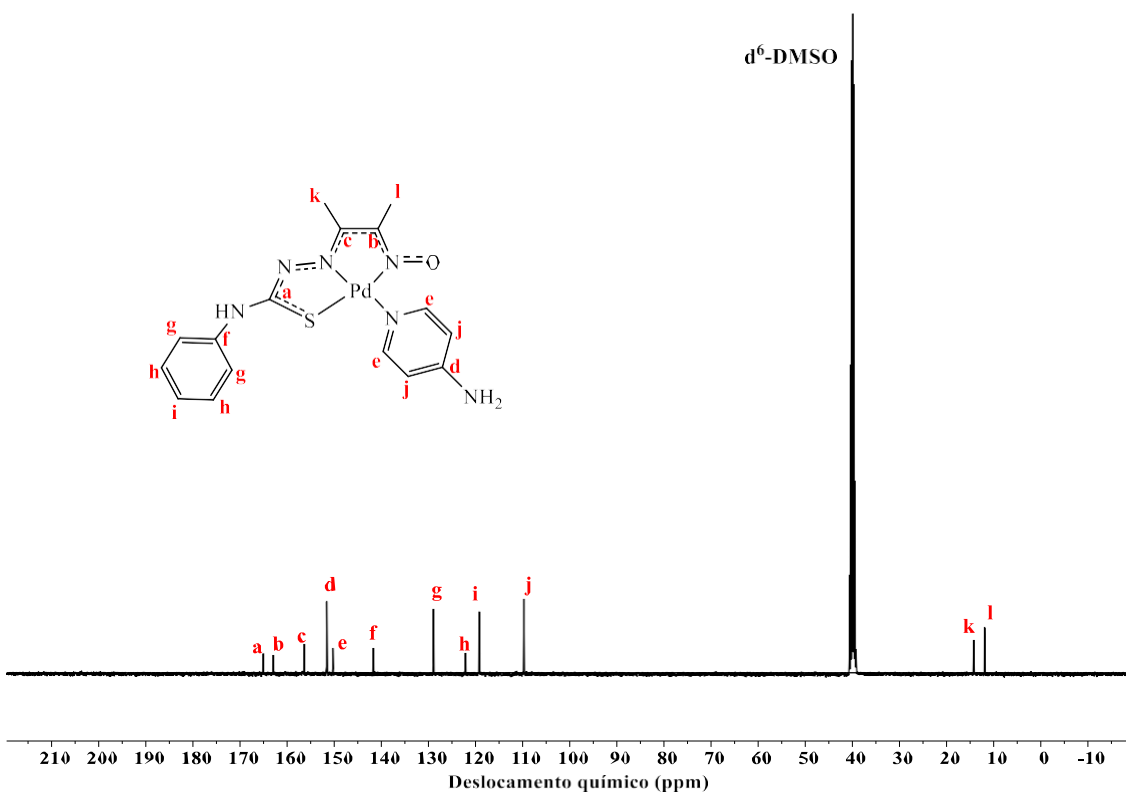


Figura G.4 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo **mono-Pd^{Ph}** em $d^6\text{-DMSO}$.

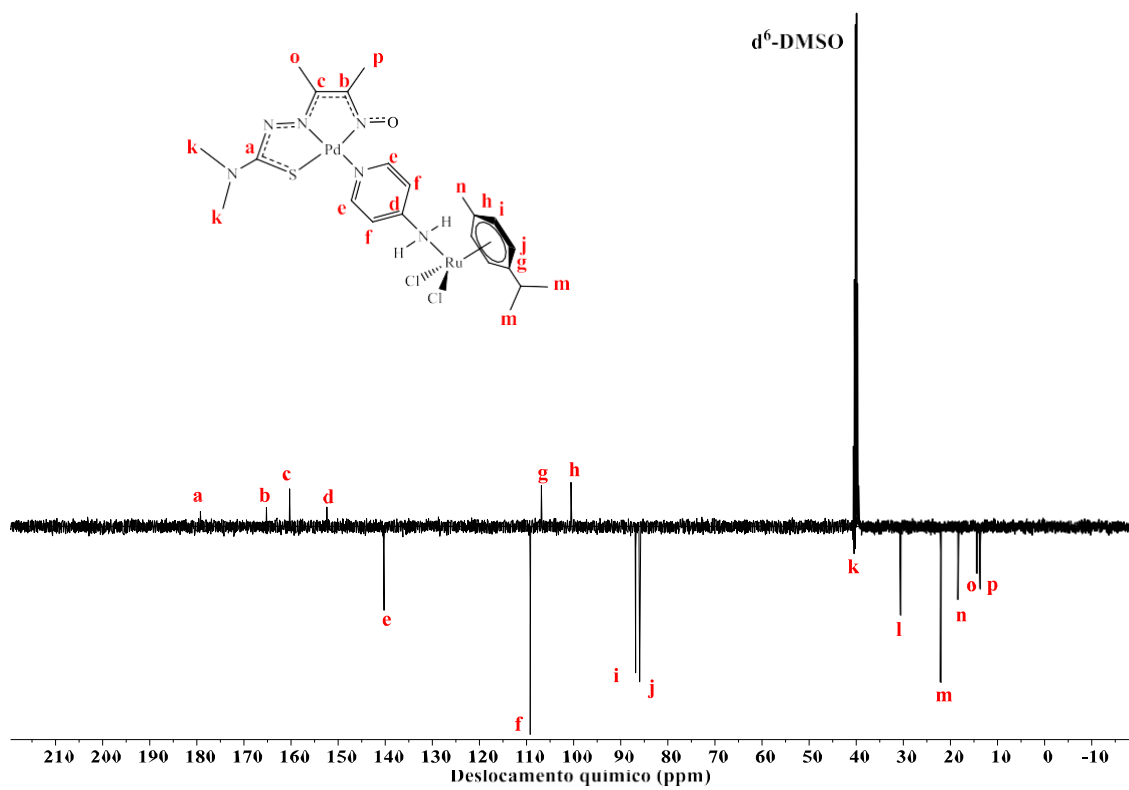


Figura G.5 RMN de ¹³C {¹H} do complexo Ru-Pd^{Me,Me} em d⁶-DMSO.

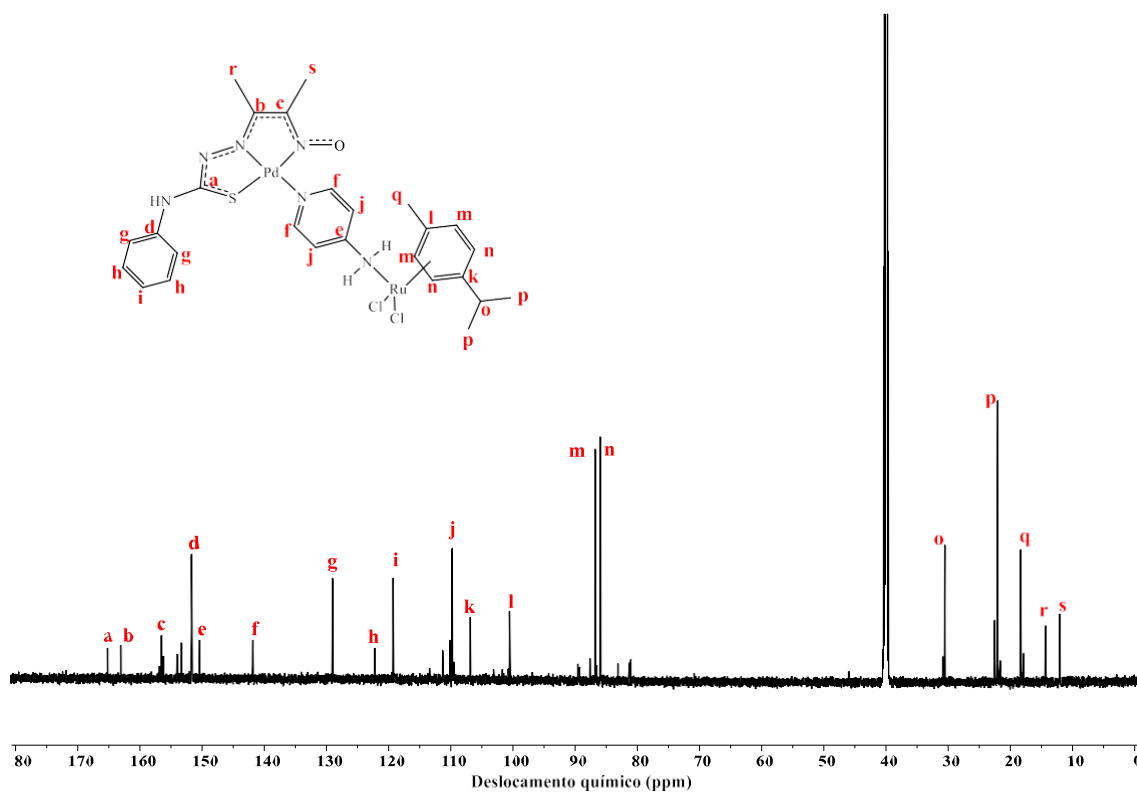


Figura G.6 RMN de ¹³C {¹H} do complexo Ru-Pd^{Ph} em d⁶-DMSO.

APÊNDICE H- Voltametria cíclica dos ligantes H_2L e do complexo **mono-Ru**.

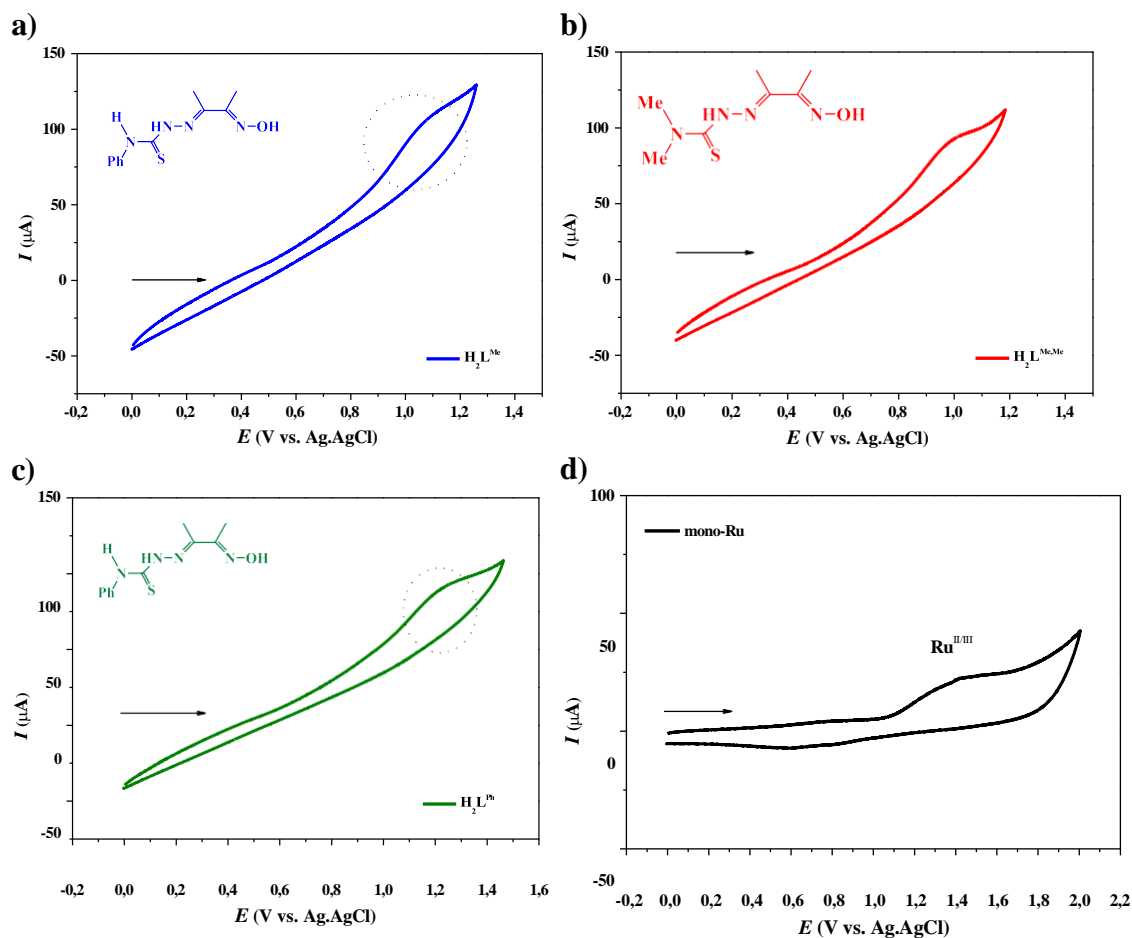
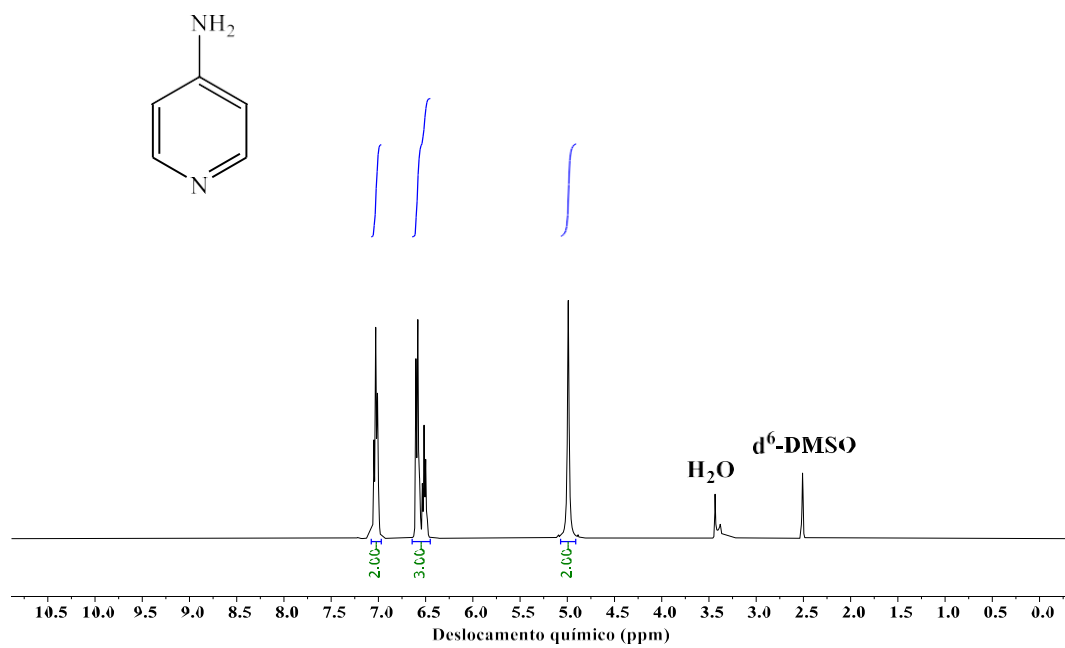


Figura H.1 Voltamograma cíclico dos ligantes a) H_2L^{Me} , b) $H_2L^{Me,Me}$ e H_2L^{Ph} e do complexo **mono-Ru** obtidos em $n-Bu_4NPF_6/DMSO$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs. AgCl a uma velocidade de varredura 50 mV s^{-1} ; $[Pd] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Dados da pesquisa.

APÊNDICE I. RMN de ^1H da 4-aminopiridina em d^6 -DMSO.**Figura I.1** Espectro de RMN de ^1H da 4-aminopiridina em d^6 -DMSO.