



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

**Douglas Poletto de Oliveira**

**Complexos heterobimetálicos de Ru<sup>II</sup>/Pd<sup>II</sup> como catalisadores  
bifuncionais para a obtenção de copolímeros via acoplamento  
da ROMP e Polimerização de Etileno**

São José do Rio Preto

2023

**Douglas Poletto de Oliveira**

**Complexos heterobimetálicos de Ru<sup>II</sup>/Pd<sup>II</sup> como catalisadores  
bifuncionais para a obtenção de copolímeros via acoplamento  
da ROMP e Polimerização de Etileno**

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

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Coorientadora: Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

São José do Rio Preto  
2023

O48c

Oliveira, Douglas Poletto de

Complexos heterobimetálicos de RuII/PdII como catalisadores bifuncionais para a obtenção de copolímeros via acoplamento da ROMP e Polimerização de Etileno / Douglas Poletto de Oliveira. --São José do Rio Preto, 2023

83 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Valdemiro Pereira Carvalho Jr

Coorientadora: Beatriz Eleutério Goi

1. Catalisador multifuncional. 2. Areno. 3. Heterobimetálico. 4. ROMP. 5. Cinética

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas; São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**Douglas Poletto de Oliveira**

**Complexos heterobimetálicos de Ru<sup>II</sup>/Pd<sup>II</sup> como catalisadores  
bifuncionais para a obtenção de copolímeros via acoplamento  
da ROMP e Polimerização de Etileno**

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

Comissão Examinadora

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

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires  
UNESP – Presidente Prudente, SP

Prof Dr. Jose Milton Elias de Matos.  
UFPI – Teresina- PI

São José do Rio Preto  
23 de janeiro de 2023

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais Romilda e Paulo e a minha irmã Flaviane pelos ensinamentos de vida e apoio em todos os momentos. Em especial nessa etapa de construção da minha carreira acadêmica.

Aos professores Valdemiro e Beatriz pelas opiniões, ideias e orientações que foram fundamentais para a realização deste trabalho. E claro, pela possibilidade de fazer parte do grupo de pesquisa.

Também agradeço todos os meus amigos que adquiri até hoje, amizades obtidas na graduação e que estão presentes até este momento, pelos momentos de alegrias, risadas, bagunças e ressacas, que tornaram esta jornada mais agradável.

Em especial meu amigo Pedro que nos primeiros meses de mestrado permitiu que eu ficasse em sua casa, possibilitando o início dos trabalhos. Isso possibilitou que a ida a faculdade fosse feita com segurança, visto que neste período estávamos enfrentado uma pandemia.

*“[...] Dizem que devemos lembrar a ideia e não o homem. Pois um homem pode fracassar, podem capturá-lo, matá-lo e esquecê-lo. Mas 400 anos depois, uma ideia pode mudar o mundo. Uma ideia não pode ser beijada, tocada ou abraçada. Ideias não sangram, sentem dor ou amam. [...] Ideias são à prova de balas” Lilly e Lana Wachowsk (V de vingança, 2005).*

## Resumo

O monômero funcionalizado NBE-Aril-Br foi sintetizado através de uma adaptação dos parâmetros da esterificação de Steglich, utilizando o 5-norborneno-2-ácido carboxílico e o 4-Bromofenol, sendo caracterizado por FTIR e RMN de  $^1\text{H}$ . O complexo  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$  (complexo 1) foi obtido a partir da reação entre o ligante 4-(aminometil)piperidina ( $\text{pipNH}_2$ ) e o dímero precursor  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ , enquanto o complexo  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (complexo 2) foi sintetizado pela reação de adição oxidativa entre o complexo precursor  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  e NBE-Aril-Br. Para se obter o complexo heterobimetálico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$  (complexo 3), o complexo 1 foi reagido com o complexo 2 na presença de salicilaldeído, enquanto o complexo heterobimetálico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  (complexo 4) foi sintetizado a partir da síntese direta entre o complexo 1 e o precursor  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ . Os complexos foram analisados por espectroscopia de FTIR, UV-Vis e RMN de  $^1\text{H}$  e/ou  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . O comportamento eletroquímico dos complexos foi investigado por voltametria cíclica. A atividade catalítica do complexo 4 foi avaliada em reações de ROMP de norborneno, no qual variou-se a temperatura (25 e 50 °C) e o tempo de reação (10-60 min). A melhor condição de polimerização com complexo 4 foi quando se utilizou  $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$ ,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ , 25 °C e 60 minutos. Estudos cinéticos acompanhados por UV-Vis simulando as condições de ROMP de NBE com o complexo 4 foram conduzidos, onde foi possível obter as constantes de velocidade e estimar os parâmetros termodinâmicos de ativação ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) utilizando a equação de Eyring.

**Palavra-chave:** Catalisador multifuncional. Areno. Heterobimetálico. ROMP. Polinorborneno. Cinética.

## Abstract

The functionalized monomer NBE-Aryl-Br was synthesized through an adaptation of the Steglich esterification parameters, using 5-norbornene-2-carboxylic acid and 4-Bromophenol, it was characterized by FTIR and  $^1\text{H}$  NMR. The complex  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{pipNH}_2)]$  (complex 1) was obtained from the reaction between the ligand 4-(aminomethyl)piperidine (pipNH<sub>2</sub>) and the precursor dimer  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ , while the complex  $[(\text{NBE-Aryl})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (complex 2) was synthesized by the oxidative addition reaction between the precursor complex  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  and NBE-Aryl-Br. To obtain the heterobimetallic complex  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aryl})\text{PPh}_3]$  (complex 3), complex 1 was reacted with complex 2 in the presence of salicylaldehyde, and the complex  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  (complex 4) was synthesized from the direct synthesis between complex 1 and the precursor  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ . The complexes were analyzed by FTIR, UV-Vis and  $^1\text{H}$  and/or  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The electrochemical behavior of the complexes was investigated by cyclic voltammetry. The catalytic activity of complex 4 was evaluated in norbornene ROMP reactions, in which the temperature (25 and 50 °C) and the reaction time (10-60 min) were varied. The best polymerization condition with complex 4 was found when using  $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$ ,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ , 25 °C and 60 minutes. Kinetic studies in the UV-Vis simulating the ROMP conditions of NBE with complex 4 were conducted, where it was possible to obtain the rate constants and estimate the thermodynamic parameters of activation ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) using the Eyring equation.

**Keywords:** Multifunctional catalyst. Arene. ROMP. Heterobimetallic. Polynorbornene. Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

**Figura 1:** Exemplo de preparação de copolímero usando um macroiniciador com o polietileno contendo um grupo funcional ativo para ROMP.

**Figura 2:** Ilustração da reação de metátese entre duas olefinas.

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

**Figura 4:** Exemplos representativos de catalisadores em metátese de olefinas.

**Figura 5:** Ilustração do mecanismo de polimerização do etileno mediado por complexo metálico.

**Figura 6:** Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

**Figura 7:** Procedimento de síntese do ligante NBE-Aril-Br.

**Figura 8:** Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ .

**Figura 9:** Ilustração do esquema de síntese do complexo  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ .

**Figura 10:** Ilustração do esquema de síntese do complexo heterobimetálico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ .

**Figura 11:** Ilustração para o procedimento das reações de ROMP de NBE.

**Figura 12:** Espectro vibracional na região do infravermelho da 4-(aminometil)piperidina (vermelho), salicilaldeído (azul) e Schiff-pip (laranja).

**Figura 13:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da Schiff-pip em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 14:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 15:** Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante NBE-Aril-Br (azul), bromofenol (laranja) e 5-norborneno-2-ácido carboxílico (vermelho).

**Figura 16:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante NBE-aril-Br em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 17:** Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  (vinho), complexo 1 (vermelho) e da 4-aminometil-piperidina (azul).

**Figura 18:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 (laranja), e precursor (vinho) em diclorometano a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 19:** Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 1.

**Figura 20:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo 1 em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 21:** Voltamograma cíclico do complexo 1 em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V;  $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 22:** Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor  $\text{Pd}^0$  (amarelo), complexo 2 (laranja) ligante NBE-Aril-Br (azul).

**Figura 23:** Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 2.

**Figura 24:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  do complexo 2 em  $\text{CDCl}_3$

**Figura 25:** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo 1 (vermelho), complexo 2 (azul), complexo 3 (preto) e Schiff-pip (laranja).

**Figura 26:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 (azul), complexo 2 (vermelho) e complexo 3 (preto) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Figura 27:** Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 3.

**Figura 28:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 29:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  do  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 30:** Voltamograma cíclico dos  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V;  $[\text{Pd}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 31:** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (azul), complexo 4 (preto) e complexo 1 (vermelho).

**Figura 32:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 (vermelho),  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (azul) e Complexo 4 (preto) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Figura 33:** Voltamograma cíclico do complexo 4 em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V;  $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 34:** Voltamograma cíclico dos [PhPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] (azul), 2 (vermelho) e complexo 4 (preto) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V; [Ru] = 4,0 mmol L<sup>-1</sup>; eletrólito suporte [n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 35:** Espectro de RMN de <sup>31</sup>P do complexo 4 em CDCl<sub>3</sub>

**Figura 36:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo 4 em CDCl<sub>3</sub>

**Figura 37:** Dependência do rendimento como função do tempo para a ROMP de NBE com o complexo 4; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 (5 μ L de EDA) e CHCl<sub>3</sub> e 25°C.

**Figura 38:** Dependência dos valores de Mn e IPD como uma função do tempo para ROMP de NBE com complexo 4; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl<sub>3</sub> e 25 °C.

**Figura 39:** Dependência do rendimento como função da temperatura, em 25 e 50 °C, para ROMP de NBE com o complexo 4 em CHCl<sub>3</sub> e 60 min; [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1. Os números são correspondentes aos valores de IPD para cada polímero obtido.

**Figura 40:** Dependência dos valores de Mn e IPD como uma função do tempo para ROMP de NBE com complexo 4; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl<sub>3</sub> e 50 °C.

**Figura 41:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 4. [Ru] = 0,00105 mmol e [NBE]/[Ru] = 50; [EDA/Ru] = 10 em CHCl<sub>3</sub> a 15-35 °C.

**Figura 42:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 4. [Ru] = 0,00105 mmol e [NBE]/[Ru] = 50; [EDA/Ru] = 10 em CHCl<sub>3</sub> a 15-35 °C.

**Figura 43:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 4 e (*gráfico inserido*) dependência do  $\ln(\text{Abs}_t - \text{Abs}_0)$  como uma função do tempo monitorado em 350 nm a cada 100 segundos. [Ru] = 0,00105 mmol e [EDA]/[Ru] = 30 em CHCl<sub>3</sub> a 15-35 °C.

**Figura 44:** Dependência do  $\ln k_{\text{obs}}$  com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Arrhenius para a ROMP de NBE.

**Figura 45:** Cinética para a reação de ROMP de NBE utilizando o complexo 4 monitorada em 350 nm a cada 100 segundos.  $[Ru] = 0,00105$  mmol;  $[EDA]/[Ru] = 10$  e  $[NBE]/[Ru] = 50-125$  em  $CHCl_3$  a 25 °C.

**Figura 46:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a cinética de ROMP de NBE ao utilizando o complexo e (gráfico inserido) dependência do  $\ln(Abs_t - Abs_0)$  como uma função do tempo monitorado em 350 nm a cada 100 segundos.  $[Ru] = 0,00105$  mmol;  $[EDA]/[Ru] = 10$  e  $[NBE]/[Ru] = 50-125$  em  $CHCl_3$  a 25 °C.

**Figura 47:** Gráfico de  $\ln k_{obs}$  em função da  $\ln [NBE]$  para reação de ROMP de NBE para o complexo 4;  $[NBE]/[Ru] = 50-100$  a 25 °C, em  $CHCl_3$ . Inserção do ajuste linear para determinação do valor de  $k_p$ .

**Figura 48:** Gráfico de Eyring ( $-\ln(k_{obs}/T)$  vs  $1/T$ ). Estimativa dos parâmetros termodinâmicos do estado de transição para reação de ROMP de NBE e complexação do EDA ao centro metálico de rutênio; a)  $[NBE]/[Ru] = 50$ ; b)  $[EDA]/[Ru] = 30$ , em  $CHCl_3$ , 15-35 °C.

**Figura 49:** Ilustração do mecanismo proposto para complexação do EDA ao complexo 4.

## LISTA DE ESQUEMAS

**Esquema 1:** Ilustração da síntese da base de Schiff.

**Esquema 2:** Reação de formação do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$

**Esquema 3:** Síntese do ligante NBE-Aril-Br.

**Esquema 4:** Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pipNH}_2)]$ .

**Esquema 5:** Síntese complexo  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ .

**Esquema 6:** Síntese do complexo heterobimetálico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ .

**Esquema 7:** Esquema da proposta de rota sintética para o acoplamento dos centros metálicos de  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{II}}$  utilizando uma base de Schiff.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

**Tabela 2.** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-(aminometil)piperidina, Schiff-pip e salicilaldeído.

**Tabela 3:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o ligante NBE-Aril-Br.

**Tabela 4:** Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 1.

**Tabela 5:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o Complexo 1 e precursores.

**Tabela 6:** Valores teóricos e experimentais da análise elementar de C, H para [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

**Tabela 7:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

**Tabela 8:** Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 3.

**Tabela 9:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo 3.

**Tabela 10:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo 4.

**Tabela 11:** Dados da voltametria cíclica[a] para o complexo obtido e precursores.

**Tabela 12:** Constantes de velocidade observadas para a ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 50; [EDA/Ru] = 10; a 15-35 °C, em CHCl<sub>3</sub>.

**Tabela 13:** Parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a cinética de ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 50; e [EDA/Ru] = 10; a 15-35 °C, em CHCl<sub>3</sub>.

**Tabela 14:** Parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a cinética de ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 50; e [EDA/Ru] = 10; a 15-35 °C, em CHCl<sub>3</sub>.

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

<b>ROMP</b>	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
<b>EDA</b>	Etildiazoacetato
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Clorofórmio deuterado
<b>C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS</b>	Dimetilsulfóxido deuterado
<b>NBE</b>	Norborneno
<b>PolinBE</b>	Polinorborneno
<b>MAO</b>	Metilaluminoxano
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b><i>E</i><sub>pa</sub></b>	Potencial de Pico Anódico
<b><i>E</i><sub>pc</sub></b>	Potencial de Pico Catódico
<b><i>E</i><sub>1/2</sub></b>	Potencial de meia-onda
<b><i>I</i><sub>pc</sub></b>	Corrente de pico catódico
<b><i>I</i><sub>pa</sub></b>	Corrente de pico anódico
<b>GPC</b>	Cromatografia de permeação em gel
<b><i>M</i><sub>n</sub></b>	Massa molar numérica média
<b>IPD</b>	Índice de polidispersidade
<b>MLCT</b>	Transferência de carga metal-ligante
<b>IL</b>	Transferência de carga Intra-Ligante
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

## Sumário

1	Introdução.....	13
1.1	Polímeros mecanisticamente incompatíveis .....	13
1.2	Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP.....	14
1.3	Catalisadores de Schrock & Grubbs .....	16
1.4	Polimerização de Etileno .....	17
1.5	Planejamento do Catalisador .....	18
1.6	Compostos Heterobimetálicos .....	19
1.7	Escolha dos metais utilizados .....	20
1.8	Ligante Areno .....	20
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	Objetivo geral .....	22
2.2	Objetivos específicos .....	22
3	Experimental.....	23
3.1	Procedimentos Gerais .....	23
3.2	Instrumentação e Análise.....	25
3.2.1	Análise Elementar .....	25
3.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR).....	25
3.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN).....	25
3.2.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis).....	25
3.2.5	Voltametria Cíclica .....	26
3.2.6	Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC).....	26
3.3	Sínteses .....	26
3.3.1	Síntese do ligante Salicilideno-metil-piperidina (Schiff-pip) .....	26
3.3.2	Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})_2]$ .....	27
3.3.3	Síntese do ligante NBE-Aril-Br .....	28
3.3.4	Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ – Complexo 1.....	29
3.3.5	Síntese do complexo $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ – Complexo 2.....	29
3.3.6	Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ – Complexo 3 .....	30
3.3.7	Reações de ROMP .....	31
4	Resultados e discussão .....	32
4.1	Caracterização do ligante Base de Schiff.....	32
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	32

4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	33
4.2 Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ .....	34
4.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	34
4.3 Caracterização ligante NBE-Aril-Br.....	35
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	35
4.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	36
4.4 Caracterização do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pipNH}_2)]$ - complexo 1 .....	37
4.4.1 Análise elementar.....	37
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	38
4.4.3 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	39
4.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	41
4.4.5 Voltametria Cíclica .....	41
4.5 Caracterização do precursor $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ - Complexo 2.....	42
4.5.1 Análise elementar.....	42
4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	43
4.5.3 Espectroscopia na região do UV-Vis – Absortividade molar. ....	45
4.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	45
4.6 Caracterização do Complexo heterobimetálico $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ - (complexo 3) .....	46
4.6.1 Análise elementar.....	46
4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	47
4.6.3 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	48
5 Considerações.....	50
6 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ – Complexo 4	51
6.1 Caracterização do novo complexo heterobimetálico .....	51
6.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ 51	
6.1.2 Voltametria Cíclica .....	53
6.2 Caracterização do $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ - Complexo 4	54
.....	
6.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR).....	54
6.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	55
6.2.3 Voltametria Cíclica .....	56
6.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN.....	59
7 Polimerizações.....	61
7.1 Reações de ROMP .....	61

8. Estudos cinéticos .....	64
8.1 Estudos e determinação do valor das constantes cinéticas para a reação de ROMP de NBE.....	64
8.1.1 Energia de ativação para ROMP de NBE .....	64
8.1.2 Influência da razão [NBE]/[Ru] na cinética de ROMP de NBE.....	67
9 Estudo do mecanismo de reação .....	71
10 Conclusão .....	73
Referencias .....	74

## 1 Introdução

Nos processos de fabricação em larga escala da indústria química, a produção de poliolefinas tem sido o foco de vários estudos nos últimos anos. <sup>[1]</sup> O interesse é impulsionado pelo desenvolvimento de novos materiais poliméricos que exibam propriedades específicas e performances sofisticadas que supram os requisitos das tecnologias emergentes nas áreas biológicas, eletrônicas e mecânicas. Neste sentido, a combinação entre técnicas de polimerização distintas tem se mostrado uma estratégia interessante na síntese concertada de polímeros bem-definidos. <sup>[2-7]</sup>

Diversos tipos de acoplamento usando diferentes métodos de polimerização têm sido reportados na literatura para a obtenção de copolímeros pela adição sequencial dos monômeros através de uma polimerização viva. <sup>[2-9]</sup> Contudo, essa estratégia possui desvantagens, como a necessidade de proteção dos intermediários, etapas de transformações, uso de vários catalisadores e iniciadores no meio reacional, dentre outras <sup>[7]</sup>. Assim, o uso de catalisadores multifuncionais, ou catalisadores de componente único capazes de mediar reações distintas, apresenta ser vantajoso quando comparado ao método clássico de síntese de copolímeros em bloco. Essa estratégia permite combinar monômeros com diferentes características em uma macromolécula sem a necessidade de intervenções durante a polimerização, oferecendo novas oportunidades no planejamento de novos materiais. <sup>[3-9]</sup>

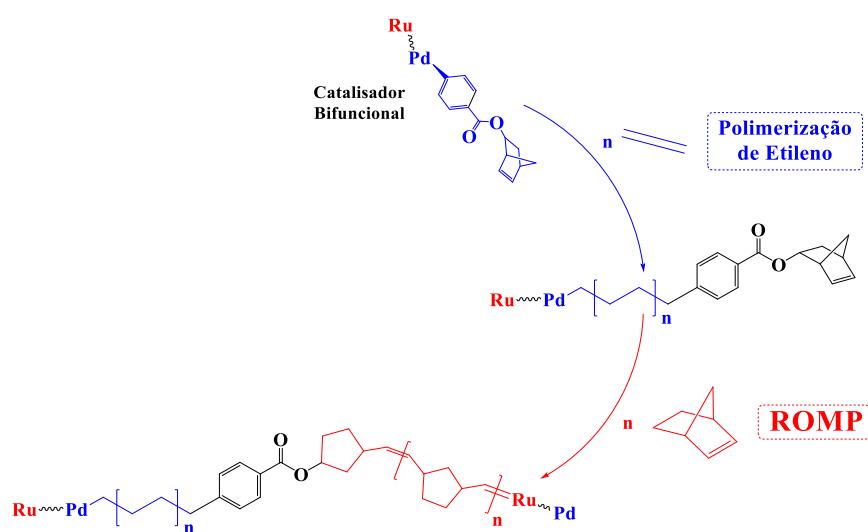
Nesse sentido, como opção para a modulação e obter copolímeros com propriedades e características distintas, a polimerização por coordenação é fundamental para que o processo ocorra de maneira controlada. Portanto, o acoplamento de polímeros produzidos a partir do processo via ROMP e polimerização vinílica de etileno mediada por complexos de coordenação pode produzir polímeros com arquiteturas e propriedades distintas e otimizáveis.

### 1.1 Polímeros mecanisticamente incompatíveis

Na química de polímeros, a obtenção de um copolímero consiste da síntese de uma espécie que contenha em sua estrutura a combinação de dois ou mais tipos de monômeros. Copolímeros são obtidos pela copolimerização de duas espécies monoméricas diferentes, chamados de bipolímeros, a partir de três e quatro monômeros são chamados de terpolímeros e quaterpolímeros, respectivamente. <sup>[10]</sup> As propriedades e aplicação dos copolímeros dependem das suas características moleculares, como: monômero de partida; massa molar; distribuição de massa molar (MMD); composição

química; distribuição intra e intermolecular de comonômeros e microestrutura da cadeia [11]. Como exemplo, copolímeros de Etileno e Norborneno podem ser direcionados para aplicações ópticas, lentes e displays, assim como aplicações em matérias com resistência térmica, por possuírem grande transparência e altas temperaturas de transição vítrea. [12,13]

Nesse sentido, etileno será polimerizado a partir de um catalisador heterobimetálico de  $Ru^{II}$  e  $Pd^{II}$  contendo um ligante que atua como um monômero de norborneno no fragmento de paládio, o qual após a etapa de iniciação, permanecerá na extremidade da cadeia de polietileno, e posteriormente poderá ser polimerizado via ROMP pelo fragmento de rutênio do catalisador (**Figura 1**).

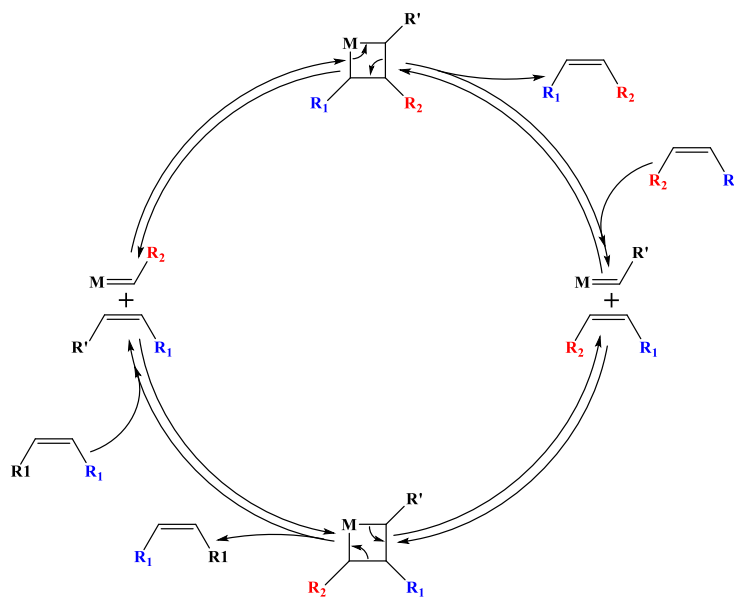


**Figura 1:** Exemplo de preparação de copolímero usando um macroiniciador com o polietileno contendo um grupo funcional ativo para ROMP.

Fonte: O autor.

## 1.2 Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP

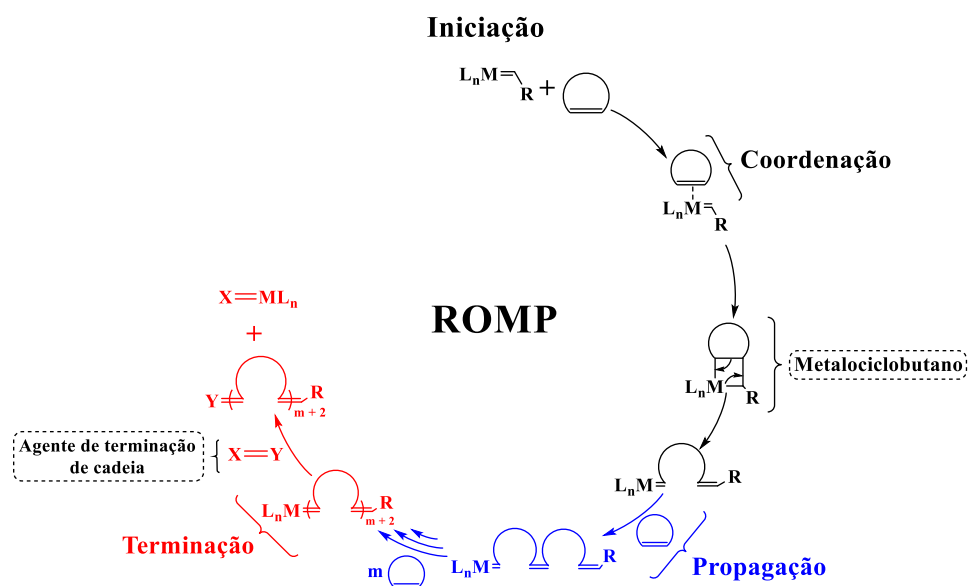
A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se à troca dos átomos de carbono olefínico para produzir novas olefinas como ilustrado na **Figuras 2-3**.



**Figura 2.** Ilustração da reação de metátese entre duas olefinas.

Fonte: Adaptado de Reany, Lemcoff (2017).

A reação de metátese de olefinas cíclicas (ROMP) é catalisada por complexos metalcarbeno ( $L_nM=C$ ), resultando na produção de polímeros de cadeia insaturada <sup>[14-17]</sup>. A reação é iniciada pela coordenação da olefina ao complexo metalcarbeno ocorrendo a formação do intermediário metalociclobutano e formando, assim, a primeira unidade polimérica. A propagação é iniciada quando a espécie metalocarbeneo reage com mais monômero (análogo a etapa de iniciação) causando o crescimento da cadeia polimérica. Visto que a espécie metalocarbeneo ainda está presente na extremidade da cadeia polimérica, a reação de polimerização persiste até que todo o monômero seja consumido, podendo ser extinta através da adição de um agente de terminação de cadeia. <sup>[14,17]</sup>



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

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

A possibilidade do ajuste das condições nas reações de ROMP permite o controle da massa molar do polímero e suas características, mostrando sua vantagem e versatilidade. Desse modo, selecionando catalisadores adequados, a polimerização viva via reações de ROMP pode produzir materiais poliméricos com massas molares pré-definidas sem a presença de reações secundárias e com baixo índice de polidispersidade.

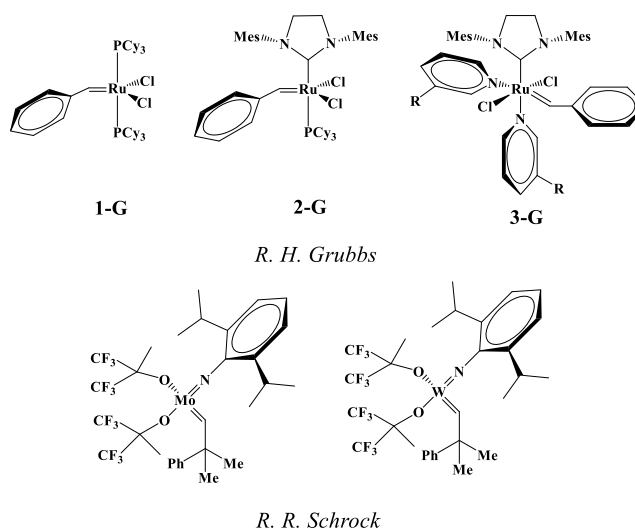
[16,17]

### 1.3 Catalisadores de Schrock & Grubbs

Na década de 1990, os catalisadores de Schrock a base de Mo e W apresentaram-se como iniciadores bastante eficientes, estes eram altamente ativos na polimerização de uma vasta gama de olefinas cíclicas. No entanto, a viabilidade desses catalisadores era limitada pela baixa estabilidade térmica e elevada sensibilidade ao oxigênio, a água, e a grupos funcionais, tais como álcoois e aldeídos. Além disso, os reagentes de partida e os solventes deviam ser rigorosamente purificados para evitar a decomposição prematura do catalisador. [18]

Nessa mesma década, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de complexos de Ru-alquilidenos para atuarem como catalisadores em ROMP. Estes compostos apresentaram boa atividade e resistência a grupos funcionais incluindo álcoois, aldeídos, ácidos e solventes próticos, sendo conhecidos como catalisadores de

“1ª Geração de Grubbs” (1-G).<sup>[19]</sup> Em seguida, surgiram os “catalisadores de 2ª e de 3ª Geração de Grubbs” (2-G e 3-G); complexos que possuem carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) <sup>[19]</sup>. Estes catalisadores não só exibiram atividades semelhantes aos sistemas baseados em Mo, mas superaram o nível de resistência a grupos funcionais dos catalisadores 1-G. Além disso, os catalisadores 2-G e 3-G também demonstraram uma melhor estabilidade térmica, uma maior resistência em relação ao oxigênio, e podiam ser utilizados em quantidades extremamente baixas. A **Figura 4** mostra alguns desses catalisadores.

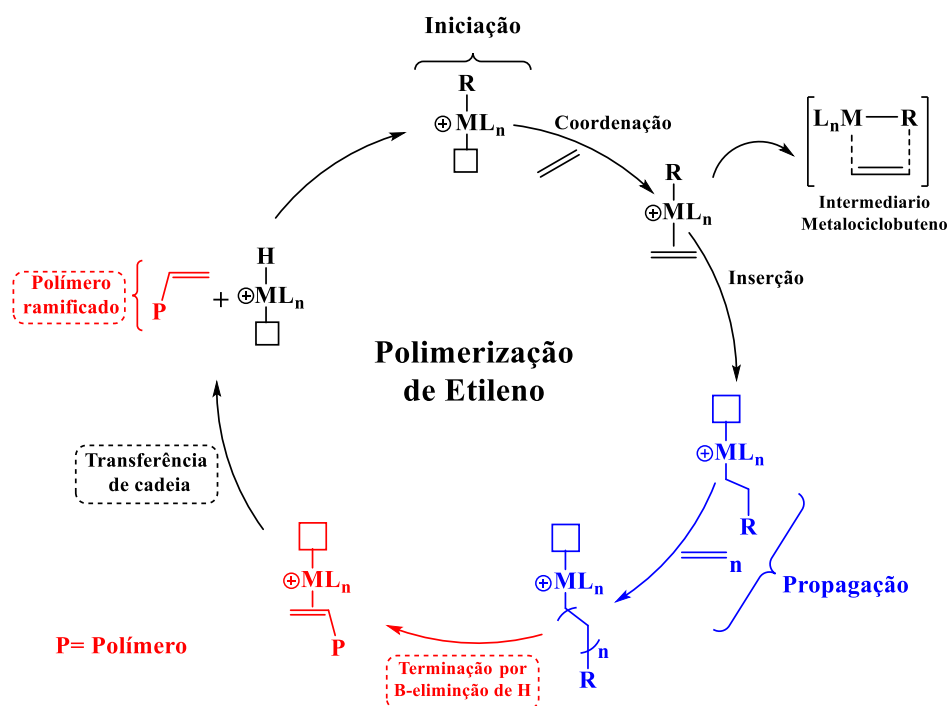


**Figura 4:** Exemplos representativos de catalisadores em metátese de olefinas.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2006).

#### 1.4 Polimerização de Etileno

A produção de polietilenos com massas molares específicas e estruturas bem definidas é alcançada através da utilização de complexos de coordenação. Uma vez que a atividade catalítica e tipo de matérias podem ser ajustados. A etapa de iniciação da polimerização de etileno ocorre pela coordenação da olefina ao centro metálico para formação do intermediário metalociclobuteno, seguido da formação da primeira unidade monomérica. Após iniciada, a etapa de propagação ocorre quando mais monômero reage com o complexo metal-alquil, promovendo o aumento das cadeias poliméricas, persistindo até que todo monômero seja consumido. Uma vez que a espécie metal-alquil continua presente na extremidade das cadeias poliméricas. (**Figura 5**). <sup>[11]</sup>



**Figura 5:** Ilustração do mecanismo de polimerização do etileno mediado por complexo metálico.

Fonte: Adaptado de Bekmukhamedov et al. 2020.

Inúmeros sistemas catalíticos com arquiteturas variadas utilizando metais de transição para promover a síntese de polietilenos são desenvolvidos e estudados até hoje. Deste modo, fatores como: temperatura, pressão de etileno, metal utilizado e ligantes que perfazem a esfera de coordenação do complexo metálico são fatores determinantes nas características dos materiais poliméricos obtidos. [10-13]

### 1.5 Planejamento do Catalisador

Visto que cada centro metálico, assim como cada sistema catalítico apresentam particularidades, o planejamento do catalisador se torna crucial, desde a escolha dos metais utilizados até os ligantes que vão perfazer a esfera de coordenação do catalisador.

O desenvolvimento deste trabalho vem da experiência do grupo LaCOM (Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais) em reações de ROMP de norborneno utilizando catalisadores de rutênio. O grupo realizou estudos que levaram ao entendimento das contribuições estéricas e eletrônicas causadas por diferentes ligantes coordenados ao centro de rutênio nas reações de polimerização, sendo eles uma série de aminas heterocíclicas e ciclo-alquilaminas. A partir da utilização dos Utilizando catalisadores do tipo areno-rutênio(II), os resultados mostraram um aumento na atividade catalítica pela a introdução de diferentes aminas cíclicas ao sistemas  $[RuCl_2(p-$

cimeno)(amina)], assim como a contribuição por efeito  $\sigma$ -doador ao centro metálico rutênio, ponto essencial para as reações de polimerização via ROMP. <sup>[20, 21]</sup> O fragmento de paládio, teve sua escolha baseada em estudos reportados na literatura em torno do potencial catalítico dos complexos de Pd<sup>II</sup> em reações de polimerização de etileno, demonstrando bons resultados e polímeros com estruturas bem definidas. <sup>[22-24]</sup> Através desse conjunto de parâmetros, e experiência que vem sendo adquirida pelo grupo na construção e síntese de catalisadores heterobimetálicos, surgiu o desafio de desenvolver um sistema catalítico capaz de mediar duas reações mecanisticamente incompatíveis, ROMP e polimerização de etileno, como alternativa para o acoplamento das duas reações. <sup>[25]</sup> O interesse em um sistema heterodinuclear também vem do sinergismo que os dois metais podem apresentar, levando à reatividade e seletividade globalmente melhoradas em comparação com os sistemas homobimetálicos ou monometálicos. <sup>[14]</sup>

Através dos dados obtidos pelo grupo de pesquisa e de resultados reportados na literatura, iniciou-se o desenvolvimento de um catalisador bifuncional contendo um fragmento *p*-cimeno-rutênio(II) para a reação de ROMP e um fragmento paládio(II) para iniciar as reações de polimerização de etileno e gerar um polímero que contém um monômero de norborneno, o qual após a etapa de iniciação permanecerá na extremidade da cadeia polietileno, e poderá ser polimerizado via ROMP.

### **1.6 Compostos Heterobimetálicos**

Historicamente complexos mononucleares receberam muita atenção, contudo, nos últimos anos, muita atenção tem sido direcionada ao estudo de compostos heteronucleares contendo metais de transição. A motivação para se investigar sistemas catalíticos contendo centros metálicos díspares vem da bifuncionalidade dos diferentes íons metálicos, que podem mediar reações distintas. O interesse no estudo dos compostos heterodinucleares também emana da reatividade que não é vista em seus fragmentos mononucleares, isto é, compostos contendo dois centros metálicos distintos podem exibir reatividades sinérgicas diferentes quando comparado com compostos contendo um único metal. <sup>[26]</sup> De forma prática, a realização de reações em um sistema único pode permitir a simplificação no protocolo catalítico e promove mínimas mudanças nas condições reacionais. <sup>[27]</sup>

A utilização de catalisadores heteronucleares capazes de catalisar duas reações simultaneamente, através da combinação de dois metais de transição, pode possibilitar a oportunidade de se alcançar novos padrões de reatividade e seletividade quando

comparado com sistemas mononucleares. Desse modo, reações de catálise dupla podem fornecer resultados catalíticos novos ou aprimorados, melhorando abordagens já disponíveis utilizando métodos conhecidos. [28]

### 1.7 Escolha dos metais utilizados

**Rutênio:** A escolha do rutênio como centro metálico para as reações de ROMP foi em função da sua riqueza eletrônica e extensão radial, obtendo assim compostos com vários estados de oxidação, o que possibilita a utilização de um grande número de ligantes em sua esfera de coordenação. Outro fator é que este metal em questão é um bom doador- $\pi$  com configuração  $4d^6$ , favorecendo a retrodoação com olefinas. Catalisadores contendo  $Ru^{II}$  são muito empregados nas reações de ROMP. [29-31]

**Paládio:** Nos últimos anos, reações catalisadas por paládio tornaram-se ferramentas essenciais para a formação de ligações C-C. Em relação à polimerização de etileno, a versatilidade e elevada atividade catalítica dos catalisadores de paládio permitem o controle das microestruturas do polímero em crescimento. [16, 17, 23, 32] Outros fatores responsáveis pelo grande número de sistemas catalíticos utilizando o paládio em aplicações sintéticas vem da versatilidade na construção do catalisador ideal para uma determinada reação. Assim, a reatividade do mesmo pode ser determinada ajustando um precursor de paládio comum com uma variedade de ligantes e aditivos para otimizar outros parâmetros de reação, como solvente e temperatura. [17] Estudos também reportam o efeito eletrônico dos ligantes nos catalisadores clássicos de  $Pd^{II}$ , usando uma gama de substituintes retiradores e doadores de elétrons, modulando a reatividade do catalisador, estabilidade térmica e alcançando a polimerização de olefinas de maneira viva. [22]

### 1.8 Ligante Areno

A sintonia eletrônica e estabilidade que essa classe de compostos concede aos complexos organometálicos, essencialmente para os complexos  $Ru^{II}$ , faz com que os arenos se destaquem na química de coordenação. A existência do ligante aromático estabiliza o centro metálico frente à oxidação para  $Ru^{III}$ , e serem ligantes relativamente inertes em reações de substituição sendo, conseqüentemente, considerados ligantes espectadores. Outro fator é que os arenos equilibram a densidade eletrônica entre os ligantes e o centro metálico através de uma ligação de retrodoação de caráter  $\pi$ , e os três sítios de coordenação restantes opostos ao ligante areno podem ser usados para introduzir uma ampla variedade de ligantes com átomos doadores como N-, O-, S- ou P. [33, 34]

Outra grande influência sobre a reatividade química dos compostos do tipo areno é resultado da presença da ligação do tipo  $\pi$  areno-Ru<sup>II</sup>, onde há um equilíbrio entre a ligação  $\sigma$  formada pela interação dos orbitais moleculares  $p\pi$  ligantes preenchidos do areno, com o orbital  $\sigma$  receptor do rutênio. Os ligantes  $\eta^6$ -arenos coordenam-se ao centro metálico ocupando três sítios de coordenação em uma estrutura conhecida como “*half sandwich*” comumente chamada de banquetta de piano.<sup>[35]</sup> Neste sentido, foi planejado um catalisador heterobimetálico Ru<sup>II</sup> e Pd<sup>II</sup>, sendo o centro metálico de rutênio responsável pelas reações de polimerização de norborneno via ROMP, e o centro metálico de paládio atua nas reações de polimerização de etileno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

- Sintetizar um complexo bimetálico inédito, baseado em paládio e rutênio para atuar na síntese de copolímeros via acoplamento da ROMP e Polimerização de Etileno

### 2.2 Objetivos específicos


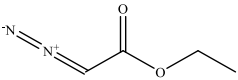
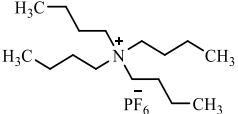
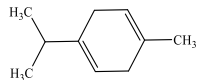
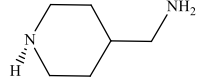
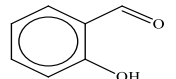
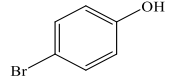
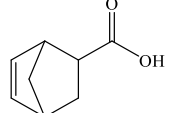
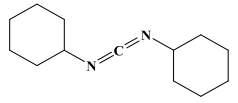
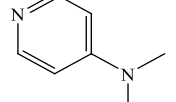
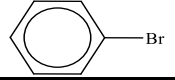
- Sintetizar e caracterizar os complexos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$  (complexo 1),  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (complexo 2);  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$  (complexo 3);  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{ pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  complexo 4
- Aplicar o complexo heterobimetálico sintetizado em reações de ROMP de norborneno (NBE) e polimerização de etileno (complexo 4);
- Estabelecer relações dos polímeros obtidos com o complexo sintetizados e condições reacionais;
- Avaliar as massas molares e os índices de polidispersidade dos polímeros;
- Realizar estudos cinéticos e obter parâmetros termodinâmicos (complexo 4);

### 3. Experimental

#### 3.1 Procedimentos Gerais

Para as sínteses e manipulações, foram utilizados solventes de grau analítico/HPLC, secos previamente em hidreto de cálcio ( $\text{CaH}_2$ ) antes da utilização, destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. Utilizou-se gás nitrogênio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados à linha de Schlenk. Os reagentes foram utilizados como recebidos, como suas propriedades descritas na **Tabela 1**. Para as caracterizações dos complexos, seja o material de partida ou no curso de reação, foram empregadas principalmente espectrofotometria UV-Vis, voltametria cíclica, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{P}\{1\text{H}\}$ . Análise elementar (CHN) e espectroscopia de FTIR (ATR de diamante) foram usadas nas caracterizações dos complexos no estado sólido. Deve ser esclarecido que estudos por FTIR e RMN possibilitaram a caracterização estrutural dos complexos, tal como a presença, o número e o posicionamento dos ligantes na esfera de coordenação. Os estudos por espectrofotometria UV-Vis permitiram a caracterização dos complexos, observando as transições eletrônicas quanto à localização espectral, intensidade e atribuição das bandas. Os dados obtidos por voltametria cíclica foram realizados em diclorometano utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $\text{TBAPF}_6$ ) como eletrólito de suporte. Fornecendo suporte nas discussões quanto aos potenciais redox dos complexos. Os complexos precursores  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  foram sintetizados de acordo com a literatura e suas purezas checadas por análises espectroscópicas (FTIR, RMN e EPR).<sup>[37-38]</sup>

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Norborneno	94,15		99 %	44-46	96	
Etil diazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140-141	1,085
Cloreto de Rutênio(III) x hidratado	207,43	$RuCl_3 \cdot x \cdot H_2O$	40-49 %	-	-	3,3
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF <sub>6</sub> )	387,43		98 %	244	-	sólido
$\alpha$ -terpineno	136,23		97%	-213	-99	0,85
4-(aminometil) piperidina	114,19		96%	25	200	1,49
Tetraquis(trifenilfosfina)- paládio(0)	1155,56	$Pd(P(C_6H_5)_3)_4$	>98%	-	-	solido
Salicilaldeído	112,12		98%	1-2	197	1,146
Metilaluminoxano	-	$[(CH_3)_{0,95}(n-C_8)H_{17}]_{0,05}AlO]_n$	7%		111	0,895
4-bromofenol	173,01		99%	61-64		sólido
5-norborneno-2-ácido carboxílico	138,16		98%		136-138	1.129
N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC)	206,33		99%	35-36		sólido
4-(dimetilamino)piridina (DMAP)	122,17		99%	108-110		sólido
Bromobenzeno	157,01		>99,5%	-31	156	1,5

Fonte: O autor.

## **3.2 Instrumentação e Análise**

### **3.2.1 Análise Elementar**

Os teores dos elementos C, H e N foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade 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.

### **3.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho - (FTIR)**

As análises 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  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e 120 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologias/FCT – UNESP.

### **3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (operando na frequência de 400,13 e 162 MHz, respectivamente); foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando  $\text{CDCl}_3$  29 a  $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  e transferidas via cânula para tubos de RMN. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo e os estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto.

### **3.2.4 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 800 a 200 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.

### 3.2.5 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente e concentração dos complexos de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

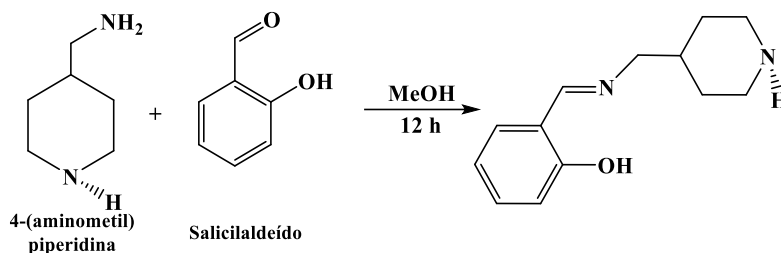
### 3.2.6 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

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

## 3.3 Sínteses

### 3.3.1 Síntese do ligante Salicilideno-metil-piperidina (SciHff-pip)

Uma solução do respectivo aldeído (1 equiv.) em metanol foi adicionada a uma solução metanólica da amina (1 equiv.). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 12 horas. O produto foi isolado, seco com sulfato de magnésio anidro e rotaevaporado para dar um óleo como produto final (**Esquema 1**).

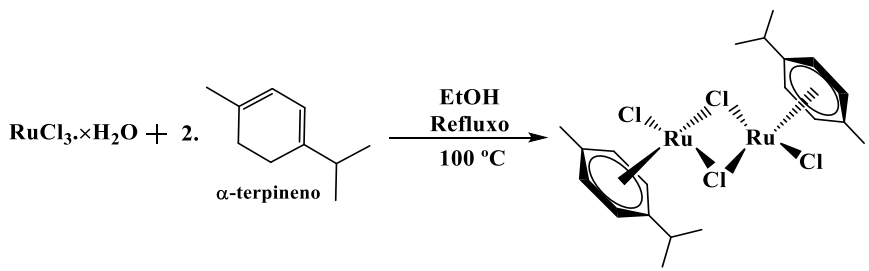


**Esquema 1:** Ilustração da síntese da base de Schiff.

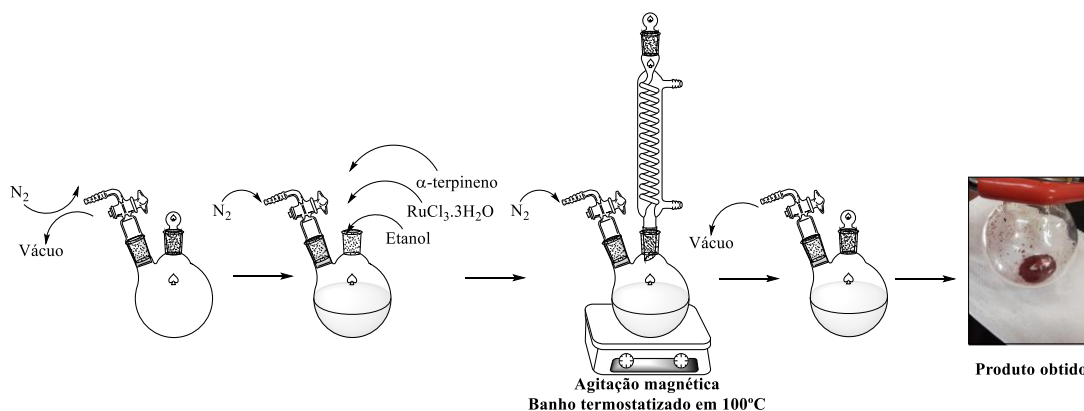
Fonte: O autor.

### 3.3.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

A um balão de duas bocas de 150 mL foram realizados três ciclos de vácuo/gás e adicionado etanol (25 mL) previamente desairado seguido da adição de 1 g de  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  (4,82 mmol). Após a solubilização do sólido, foram adicionados 4,70 mL de  $\alpha$ -terpineno (0,0289 mols). O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecido em banho termostatizado até temperatura de refluxo por 4 horas (**Esquema 2**). Deixou-se o sistema resfriar por 24 horas a  $-22\text{ }^\circ\text{C}$ , onde o sólido marrom-avermelhado obtido foi filtrado via cânula e lavado com éter previamente desairado (3 $\times$  de 5 mL). O produto foi seco sob vácuo por 2 horas e pesado, com rendimento de 86% (**Figura 6**).



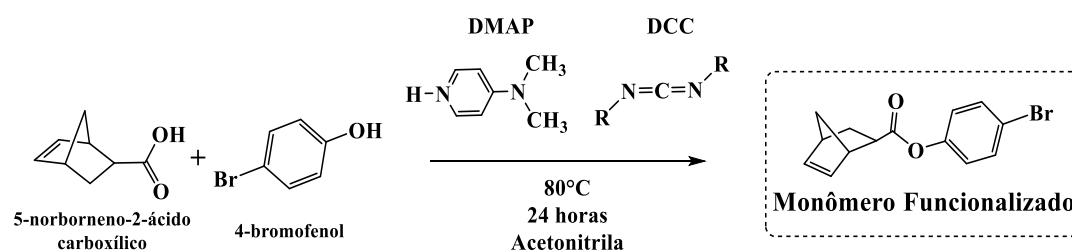
**Esquema 2:** Reação de formação do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$



**Figura 6:** Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

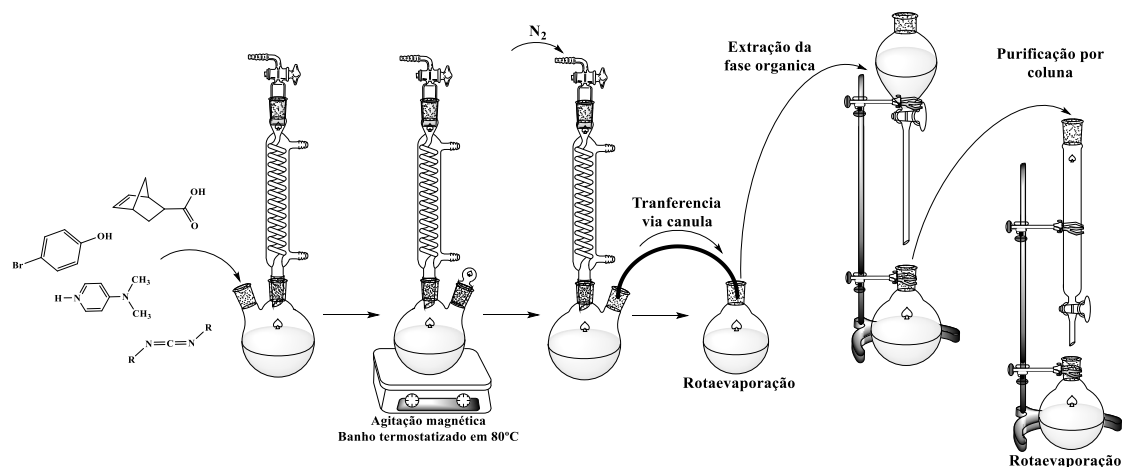
### 3.3.3 Síntese do ligante NBE-Aril-Br

Uma solução contendo 4-bromofenol (0,928 g, 5,4 mmol) em acetonitrila (20 mL) foi adicionada a um balão de 200 mL. Em seguida, adicionou-se ao balão reacional 1 mL de 5-norborneno-2-ácido carboxílico (8,1 mmol), 1,17 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC; 8,1 mmol) e 1,97 g de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP; 16,2 mmol). A mistura resultante foi agitada a 80 °C durante 24 horas. Após o término da reação, a mistura foi filtrada e rotaevaporada, gerando um sólido branco que posteriormente foi ressolubilizado em éter etílico (25 mL). A solução foi então adicionada em um funil de separação e a fase orgânica foi lavada sequencialmente com ácido clorídrico 1 molar (2 × 20 mL), solução saturada de bicarbonato de sódio (1 × 20 mL) e uma solução saturada de NaCl (1 × 20 mL) (**Esquema 3**). Por fim, a fase orgânica foi separada e rotaevaporada, o sólido então foi isolado e purificado por coluna cromatográfica (**Figura 7**).



**Esquema 3:** Síntese do ligante NBE-Aril-Br.

Fonte: O autor.

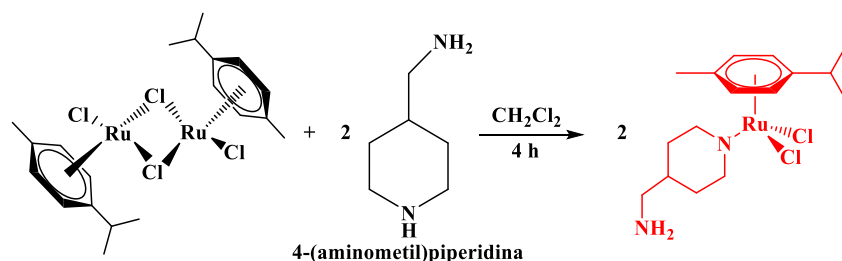


**Figura 7:** Procedimento de síntese do ligante NBE-Aril-Br.

Fonte: O autor.

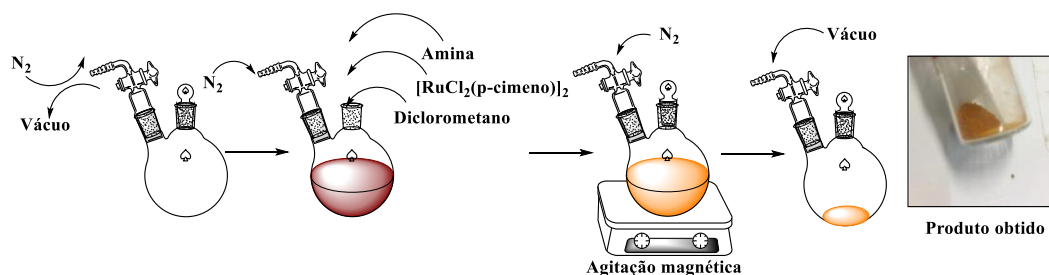
### 3.3.4 Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ – Complexo 1

A um balão de Schlenk de 100 mL foram adicionados 200 mg (3,26 mmol) do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  e, realizou-se ciclos de vácuo e gás para que o sistema se mantivesse sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se 15 mL de diclorometano previamente seco e desairado. Após a solubilização do composto, 66  $\mu\text{L}$  (6,52 mmol) da respectiva amina 4-(aminometil)piperidina foram adicionados a solução e o sistema que foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente durante 4 horas (**Esquema 4**). A solução obtida foi totalmente reduzida para obtenção do produto final, o qual foi lavado com éter etílico e seco a vácuo, com rendimento de 90% (**Figura 8**).



**Esquema 4.** Reação de formação do complexo Figura 8: Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ .

Fonte: O autor.

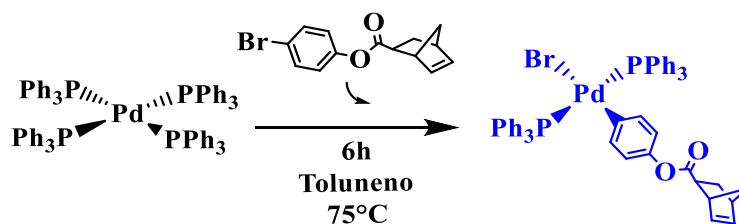


**Figura 8:** Procedimento de síntese do complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ .

Fonte: O autor.

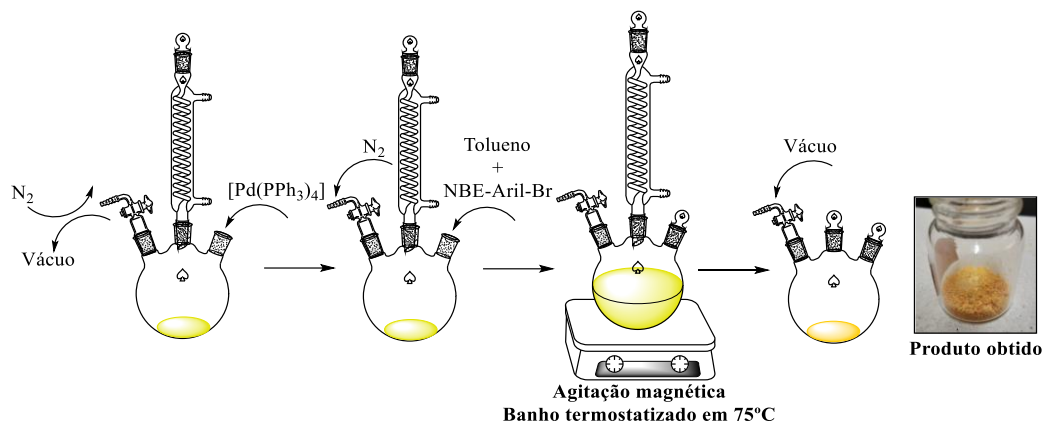
### 3.3.5 Síntese do complexo $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ – Complexo 2

O complexo  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (0,100 g, 0,25 mmol) foi adicionado a um balão de Schlenk sob atmosfera de nitrogênio, seguido da adição de uma solução contendo o ligante NBE-aril-Br (0,340 g, 1,5 mmol em tolueno, 5 mL). A mistura amarela resultante foi agitada a 75 °C durante 6 horas (**Esquema 5**). Posteriormente, a suspensão foi filtrada rapidamente, lavada com tolueno (3  $\times$  de 2 mL) e hexano (3  $\times$  5 mL) e seca sob vácuo para dar pó amarelo claro, com rendimento de 70% (**Figura 9**).



**Esquema 5:** Síntese complexo [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

Fonte: O autor.

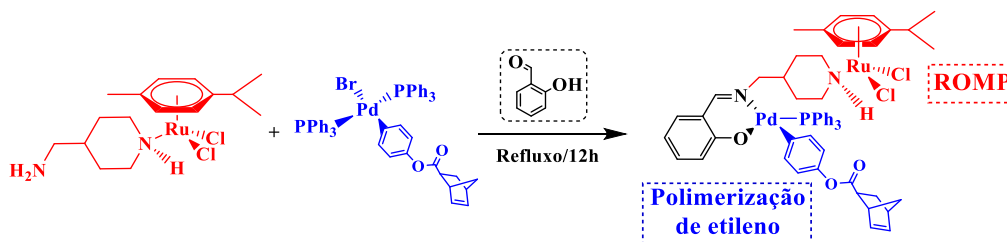


**Figura 9:** Ilustração do esquema de síntese do complexo [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

Fonte: O autor.

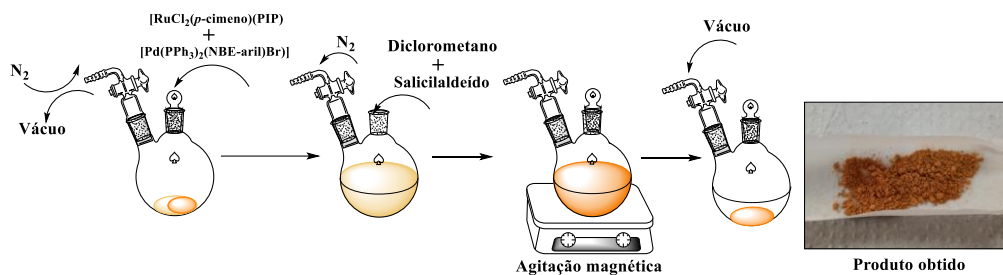
### 3.3.6 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)( $\mu$ -Schiff-pip)Pd(NBE-Aril)PPh<sub>3</sub>] – Complexo 3

Para reação de obtenção do complexo heterobimetálico (**Esquema 6**), todos os reagentes foram utilizados na proporção 1:1:1 eqv. Diclorometano (10 mL- previamente seco e desairado) foram adicionados em um balão de Schlenk de 100 mL contendo 45 mg do [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)(pipNH<sub>2</sub>)] (0,11 mmol) e 100 mg do complexo [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] (0,11 mmol). Após a completa solubilização dos precursores, 11  $\mu$ L de salicilaldeído (13 mmol) foi adicionado ao sistema reacional. Após o sistema ser mantido sob agitação magnética por 12 horas, seu volume foi reduzido para aproximadamente 5 mL através de um fluxo positivo de N<sub>2(g)</sub>. Por fim, o precipitado laranja obtido foi lavado com hexano (5  $\times$  3mL) seco a vácuo e isolado, com um rendimento de 80% (**Figura 10**).



**Esquema 6:** Síntese do complexo heterobimetalico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ .

Fonte: O autor.

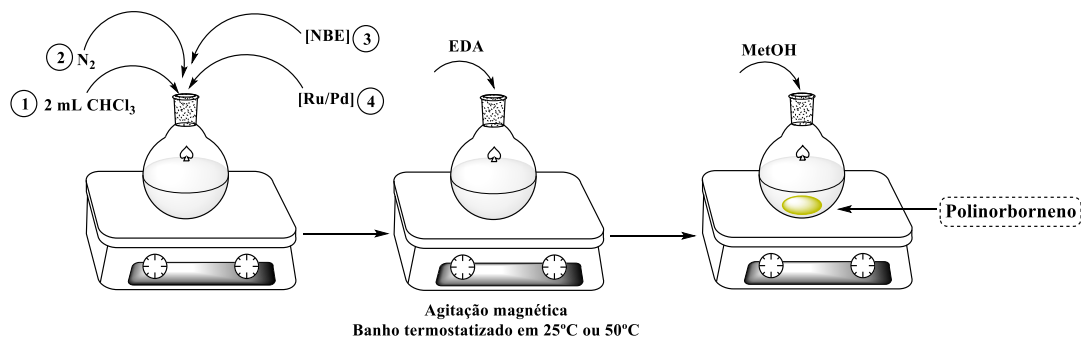


**Figura 10:** Ilustração do esquema de síntese do complexo heterobimetalico  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ .

Fonte: O autor.

### 3.3.7 Reações de ROMP

Para realização das reações de ROMP, dissolveu-se 1,1  $\mu\text{mol}$  de complexo em  $\text{CHCl}_3$  (2 mL) com uma quantidade apropriada de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA, sob atmosfera inerte. A mistura reacional foi agitada durante períodos de 10-60 minutos, a 25 °C (**Figura 11**). Ao final do tempo determinado adicionaram-se 5 mL de de MeOH e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa de vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.



**Figura 11:** Ilustração para o procedimento das reações de ROMP de NBE.

Fonte: O autor.

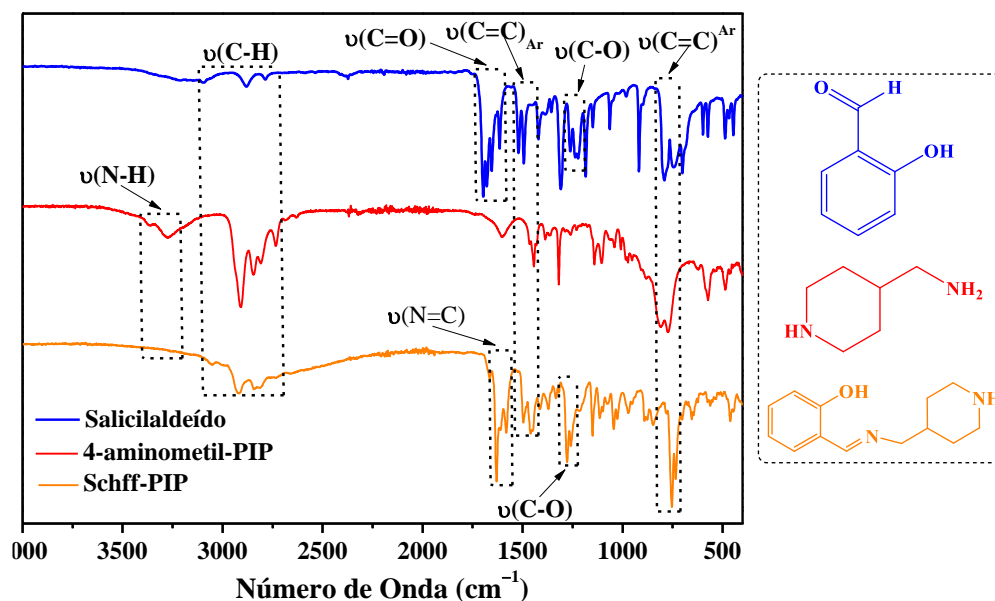
## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização do ligante Base de Schiff

#### 4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro vibracional do ligante Schiff-pip, juntamente com os espectros dos seus precursores são apresentados na **Figura 12**, enquanto que os valores de número de onda das principais bandas estão sumarizados na **Tabela 2**.

Para o ligante Schiff-pip é possível observar a presença do estiramento característico  $\nu(\text{N-H})$  3341-3200  $\text{cm}^{-1}$  pertencente à amina secundária do anel piperidínico. Também é possível observar no espectro do ligante, os estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{C}=\text{H})$  situados em 3052 e 2924-2615  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência do estiramento situado em 1662  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do salicilaldeído e o surgimento do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  em 1626-1581  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a formação da base de Schiff. Por fim, a presença de estiramentos localizados entre 1277-1253  $\text{cm}^{-1}$  referentes à ligação  $\nu(\text{C-O})$  permanecem tanto no salicilaldeído, quanto na base de Schiff em ambos os ligantes.



**Figura 12:** Espectro vibracional na região do infravermelho da 4-(aminometil)piperidina (vermelho), salicilaldeído (azul) e Schiff-pip (laranja).

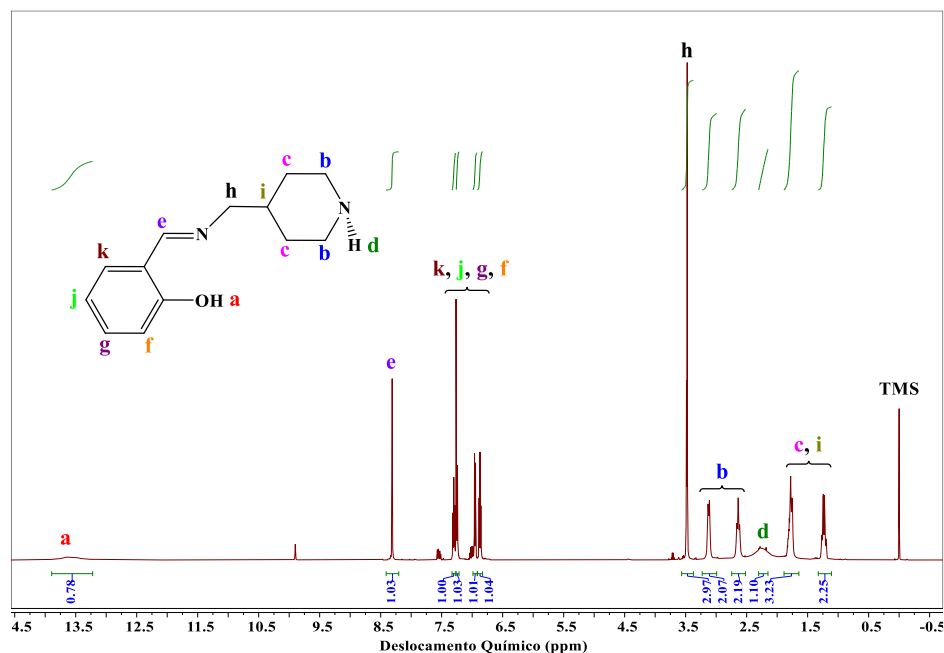
**Tabela 2.** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-(aminometil)piperidina, Schiff-pip e salicilaldeído.

	<i>Amina</i>	<i>Base de Schiff</i>	<i>Salicilaldeído</i>
$\nu(\text{O-H})$	3330-3230 $\text{cm}^{-1}$	3341-3200 $\text{cm}^{-1}$	3413-2958 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H})$			
$\nu(\text{=C-H})$	2909-2735 $\text{cm}^{-1}$	3052 $\text{cm}^{-1}$	3052 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-H})$		2922-2727 $\text{cm}^{-1}$	2925-2700 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$			1662 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=N})$		1626-1581 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{C-O})$		1277-1253 $\text{cm}^{-1}$	1272 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=C})_{Ar}$		1518-746 $\text{cm}^{-1}$	1514-1408 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: O autor.

#### 4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante Schiff-pip em  $\text{CDCl}_3$  está representado na **Figura 13**. O espectro apresenta um sinal na região de 13,59 ppm equivalente ao hidrogênio mais ácido da molécula referente à ligação O-H (a). Um singlete na região de 8,30 (e) ppm pode ser atribuído ao hidrogênio do carbono da azometina (1H, HC=N) da base de Schiff, o que caracteriza a formação de uma imina. Também foram identificados na região entre 7,38-7,20 ppm (k, j, g f), os sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático (4H,  $\text{CH}_{Ar}$ ). Na região entre 3,15 e 2,65 ppm (b) estão presentes um dubleto e um tripleto referentes aos hidrogênios dos carbonos  $\text{sp}^3$  da piperidina (4H,  $\text{CH}_2$ ), que são os carbonos mais próximos da amina secundária. Os sinais referentes aos hidrogênios da piperidina pertencentes aos carbonos mais afastados da amina secundária aparecem na região de 2,0 e 1,0 ppm (c, i), assim como o hidrogênio do carbono  $\text{sp}^2$  da piperidina como multipletos (5H,  $\text{CH}_2$  e CH).



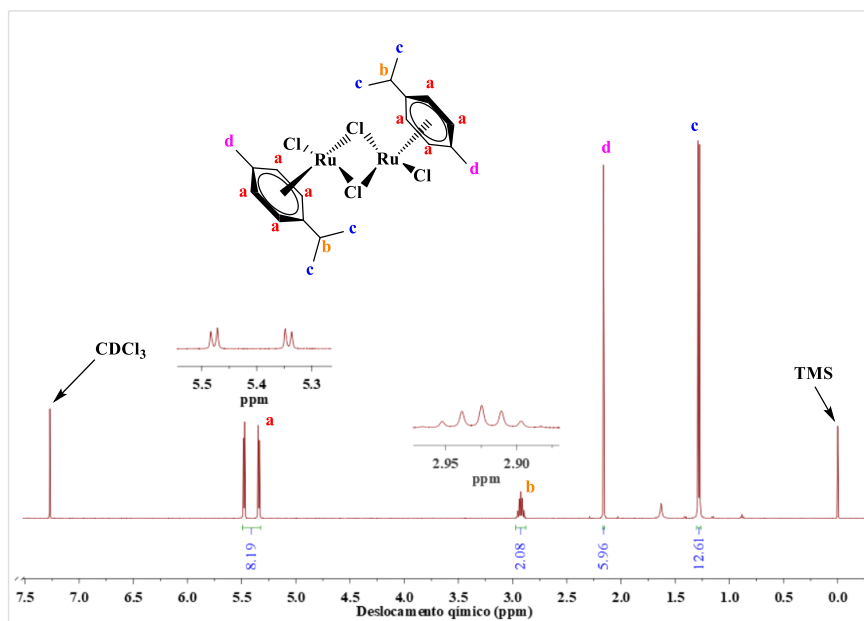
**Figura 13:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da Schiff-pip em  $\text{CDCl}_3$ .

Fonte: O autor.

## 4.2 Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

### 4.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

O complexo precursor foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (**Figura 14**), cujo perfil espectral está de acordo com a literatura <sup>[36]</sup>. Os dubletos em 4,34 e 5,48 ppm (a) são atribuídos aos hidrogênios do anel aromático ligante do *p*-cimeno (8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). O septeto observado na região de 2,9 5-2,90 ppm (b) é referente aos hidrogênios isopropílicos  $-\text{CH}$  (2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Os hidrogênios metílicos do anel aromático do *p*-cimeno que aparecem como um singleto são observados em 2,16 ppm (d) (6H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ). Por fim, são identificados em 1,28 ppm (c) os hidrogênios presentes nos carbonos  $\text{sp}^3$  do grupo isopropil como um dubleto (12H, 4  $\text{CH}_3(\text{CH})$ ).



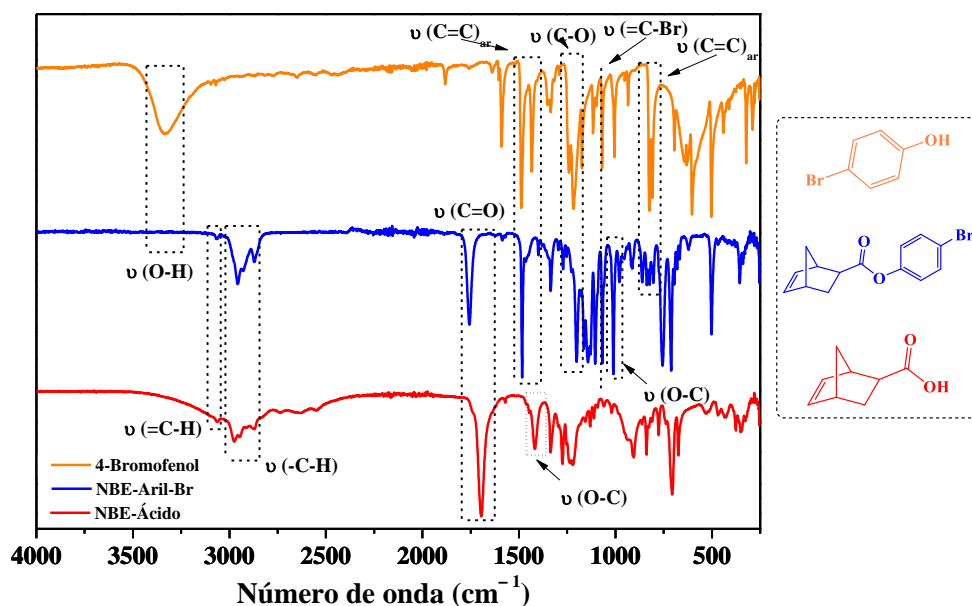
**Figura 14:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Fonte: O autor.

### 4.3 Caracterização ligante NBE-Aril-Br

#### 4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro vibracional do NBE-Aril-Br, juntamente com os espectros dos seus precursores são apresentados na **Figura 15**, enquanto que os valores de número de onda das principais bandas estão sumarizados na **Tabela 3**. Observa-se um deslocamento no estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do NBE-Ácido ( $1697\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao produto final ( $1759\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo a formação do ligante monômero/ligante NBE-Aril-Br. Também é observado o estiramento  $\nu(\text{C}-\text{Br})$  ( $1064\text{ cm}^{-1}$ ) pertencente ao 4-Bromofenol, dando indícios de que a síntese de esterificação prosseguiu corretamente. Outro sinal importante a ser destacado é o estiramento da banda  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , onde verifica-se um deslocamento em relação ao NBE-Ácido ( $1218\text{ cm}^{-1}$ ) para um menor número de onda no produto final ( $1199\text{ cm}^{-1}$ ). Por fim, a ausência do estiramento  $\nu(\text{O}-\text{H})$  no produto final ( $2925\text{-}3572\text{ cm}^{-1}$ ), antes presente no 4-Bromofenol, sugere que a esterificação ocorreu com sucesso.



**Figura 15:** Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante NBE-Aril-Br (azul), bromofenol (laranja) e 5-norborneno-2-ácido carboxílico (vermelho).

Fonte: O autor

**Tabela 3:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o ligante NBE-Aril-Br.

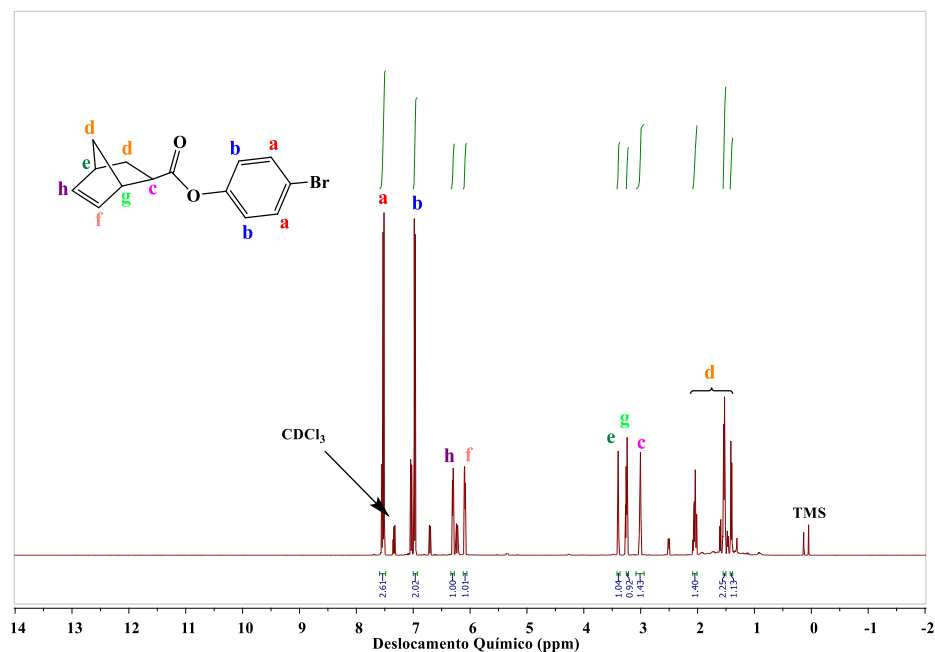
	<i>Bromofenol</i>	<i>NBE-Aril-Br</i>	<i>5-norborneno-2-ácido carboxílico</i>
$\nu(\text{O-H})$	3332 $\text{cm}^{-1}$		
$\nu(\text{C-Br})$	1068 $\text{cm}^{-1}$	1073 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{=C-H})$		3076 $\text{cm}^{-1}$	3060 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-H})$		2969-2878 $\text{cm}^{-1}$	2977-2870 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$		1758 $\text{cm}^{-1}$	1692 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-O})$	1246-1217 $\text{cm}^{-1}$	1006 $\text{cm}^{-1}$	907 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=C})_{Ar}$	1486-804 $\text{cm}^{-1}$	1482-804 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{C-O-H})$			1415 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: O autor.

#### 4.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

O monômero/NBE-Aril-Br foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (Figura 16). Através do espectro é possível observar os sinais de hidrogênio do anel aromático ( $\text{CH}_{Ar}$ ) que, de acordo com a literatura, aparecem na região de 6,50 e 8,00 ppm como um duplo dubleto.<sup>[37]</sup> Os hidrogênios ( $=\text{CH}$ ) do anel aromático aparecem entre 6,00 e 7,00 ppm (2H,  $=\text{CH}$ ) como dois duplos dubletos. Os sinais referentes aos hidrogênios metílicos

dos carbonos ligados diretamente do cicloalcano são adjacentes e aparecem em 3,41 e 3,23 ppm (2H, -CH). Por fim, os hidrogênios metilênicos do cicloalcano aparecem como sinais sobrepostos tomando a forma de um multipletto entre 1,00 e 2,50 ppm. O sinal do solvente  $\text{CDCl}_3$  aparece em 7,26 ppm como um singletto [38].



**Figura 16:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante NBE-aril-Br em  $\text{CDCl}_3$ .

Fonte: O autor.

#### 4.4 Caracterização do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$ - complexo 1

##### 4.4.1 Análise elementar

A **Tabela 4** apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) no complexo **1** com a respectiva fórmula molecular,  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NRu}$ . Os valores experimentais aproximam-se dos teóricos para o complexo em relação aos teores de C, H e N. Estes resultados indicam a pureza do composto, já que os valores determinados experimentalmente não ultrapassaram  $\pm 0,4\%$  dos valores teóricos. A coerência dos resultados também sugere que o dímero precursor foi clivado para gerar espécies mononucleares a partir da coordenação de uma amina ao centro de rutênio.

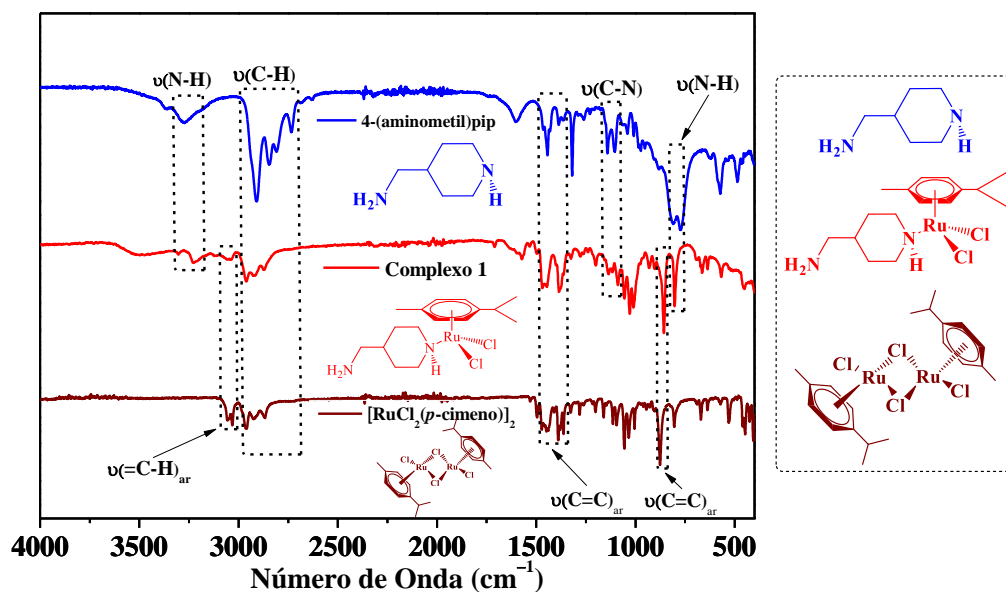
**Tabela 4:** Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o **complexo 1**.

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

Fonte: O autor.

#### 4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro vibracional do complexo 1, juntamente com os espectros dos seus precursores são apresentados na **Figura 17**, enquanto que os valores de número de onda das principais bandas estão sumarizados na **Tabela 5**. O espectro FTIR da amina utilizada mostra uma banda característica do estiramento  $\nu(\text{N-H})$  ( $3261\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ) que, também pode ser observada no produto obtido em  $3200\text{-}3156\text{ cm}^{-1}$ . O complexo sintetizado também apresenta bandas em  $\nu(\text{C-H } sp^2)$  ( $3042\text{ a } 3054\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu(\text{C=C})$  ( $1506\text{-}1339\text{ cm}^{-1}$ ) referentes aos estiramentos dos grupos presentes no ligante *p*-cimeno.



**Figura 17:** Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  (vinho), **complexo 1** (vermelho) e da 4-aminometil-piperidina (azul).

Fonte: O autor.

**Tabela 5:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o **Complexo 1** e precursores.

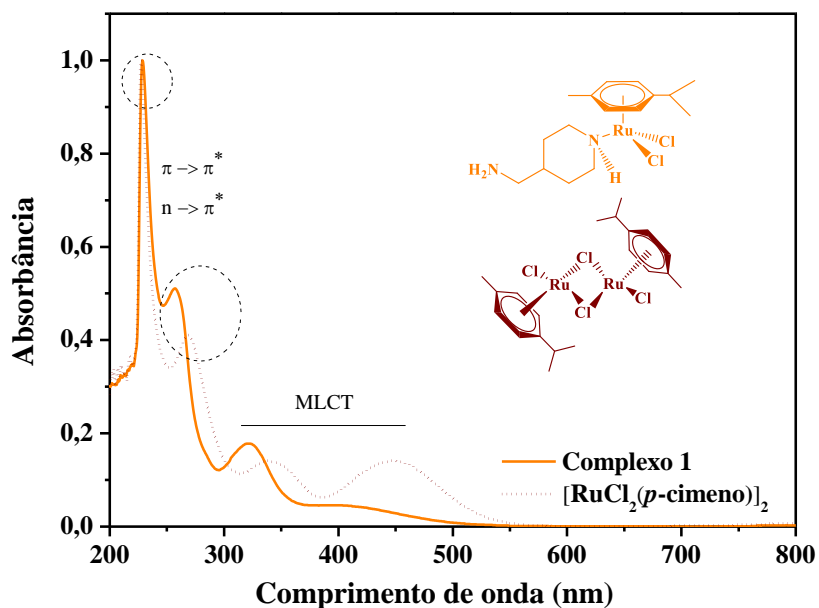
	<i>4-(aminometil) piperidina</i>	<i>Complexo 1</i>	<i>[RuCl<sub>2</sub>(<i>p</i>-cimeno)]<sub>2</sub></i>
$\nu(N-H)$	3350-3176 cm <sup>-1</sup>	3271-3176 cm <sup>-1</sup>	
$\nu(C-H)_{Ar}$		3090-3020 cm <sup>-1</sup>	3090-3020 cm <sup>-1</sup>
$\nu(C-H)$	3002-2705 cm <sup>-1</sup>	3002-2784 cm <sup>-1</sup>	3002-2836 cm <sup>-1</sup>
$\nu(C=C)_{Ar}$		1506-1339 cm <sup>-1</sup>	1506-1339 cm <sup>-1</sup>
$\nu(C=C)_{Ar}$		900-780 cm <sup>-1</sup>	900-780 cm <sup>-1</sup>

Fonte: O autor.

#### 4.4.3 Espectroscopia na região do UV-Vis

A **Figura 18** apresenta o espectro de absorção para o **complexo 1** e o precursor em diclorometano. É possível observar diferenças espectrais entre o complexo sintetizado e o complexo precursor, assim como o deslocamento da banda de maior absorção em 257 nm; e o desaparecimento da banda em 269 nm do precursor em relação ao complexo.

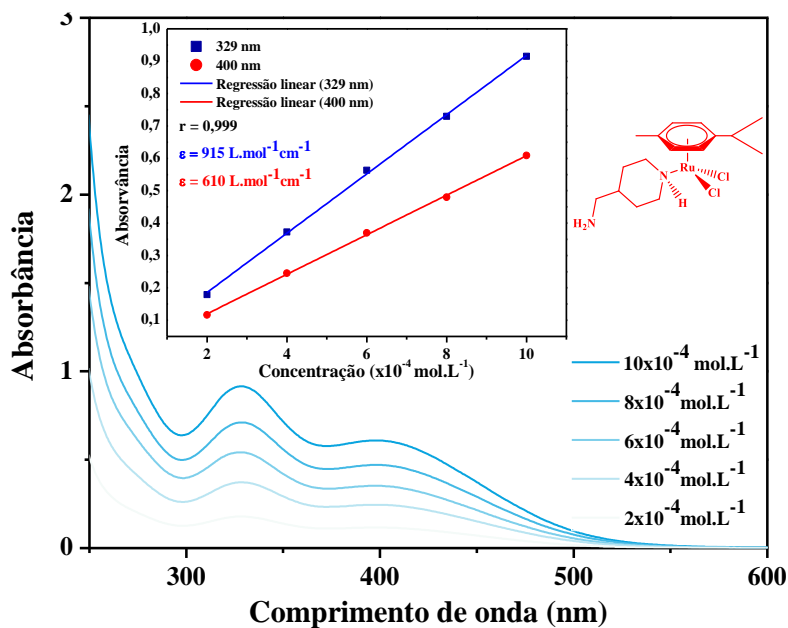
O complexo 1 e o precursor apresentam bandas intensas de absorção na região de 227 nm, referentes à transferência de carga intra-ligantes (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  da amina e/ou do *p*-cimeno. As bandas observadas acima de 300 nm para o complexo 1 e precursor são atribuídas a transferências de carga metal-ligante (MLCT)  $d \rightarrow \pi^*$ , previamente reportadas para complexos similares.<sup>[39, 40]</sup> A formação de uma nova espécie a partir da reação entre dímero precursor e a amina é sugerida pelo aparecimento de novas bandas no espectro de absorção do complexo, o que indica uma mudança na esfera de coordenação do centro de rutênio.



**Figura 18:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 (laranja), e precursor (vinho) em diclorometano a 25 °C.

Fonte: O autor.

O cálculo da absorvidade molar foi realizado para as principais bandas referentes ao complexo 1, conforme ilustrado na **Figura 19** obtendo-se os valores de 915 e 610  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para as bandas 329 e 400 nm, respectivamente, condizente a outros complexos similares reportados na literatura. [20,21]

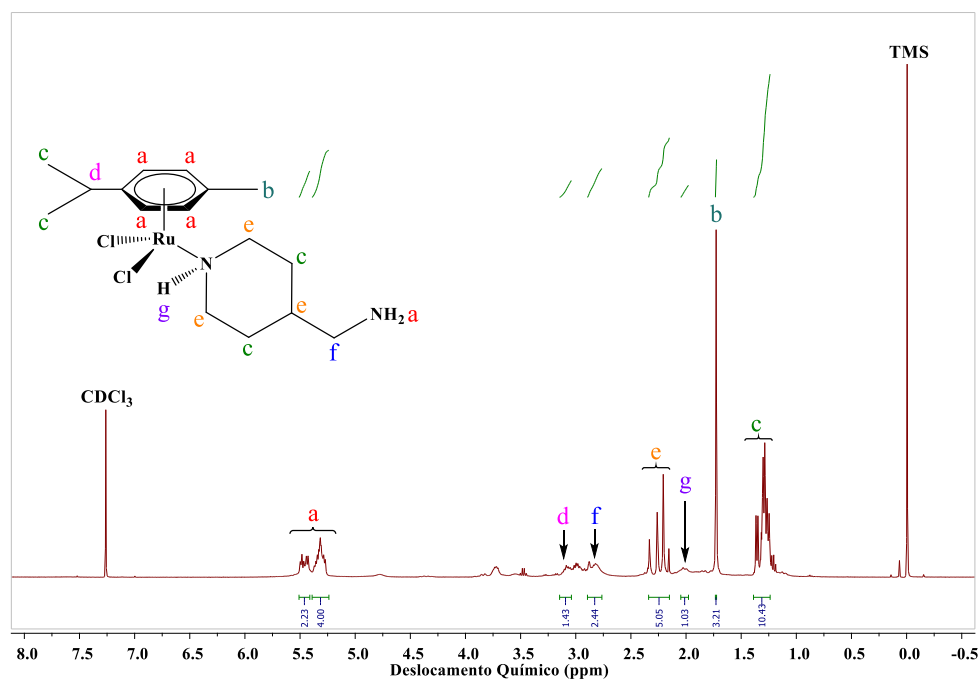


**Figura 19:** Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 1.

Fonte: Dados da pesquisa.

#### 4.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  para o **complexo 1** está apresentado na **Figura 20**. Foi identificado na região entre 5,50-5,20 ppm um multipletto referente aos hidrogênios  $\text{CH}_{\text{Ar}}$  do ligante *p*-cimeno (4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$  *p*-cimeno) e da amina primária (2H,  $\text{NH}_2$ ). O hidrogênio do grupo isopropil aparece em 3,1 ppm (1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), assim como sinais referentes ao  $\text{CH}_2$  ligado no anel alifático entre 3,00 e 3,10 ppm (2H, pip- $\text{CH}_2$ ). O sinal dos hidrogênios alifáticos  $\text{CH}_2$  ligados diretamente ao NH e CH, encontram-se entre 2,30-2,10 ppm (4H,  $\text{CH}_2$ , pip), seguido pelo sinal do hidrogênio ligado diretamente à amina secundária em 2,0 ppm (1H, NH). Por fim, o sinal dos hidrogênios referentes ao grupo metil do ligante *p*-cimeno aparecem em 1,80 ppm como um singletto (3H,  $\text{CH}_3$ , *p*-cimeno), acompanhado de um multipletto dos hidrogênios menos ácidos entre 1,40-1,20 ppm referentes ao grupo isopropil e  $\text{CH}_2$  do anel alifático da amina secundária (10 H,  $(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2$ ).



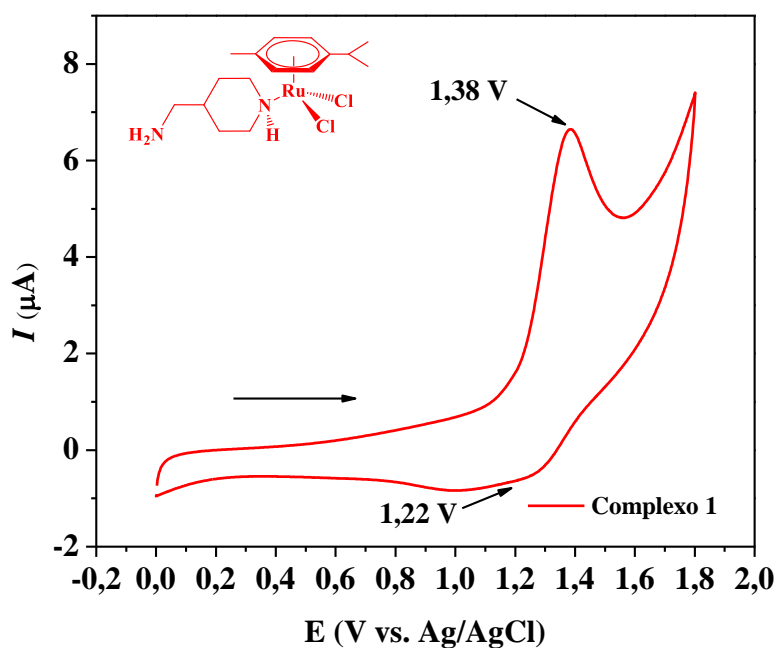
**Figura 20:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do **complexo 1** em  $\text{CDCl}_3$

Fonte: O autor.

#### 4.4.5 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico do complexo 1 foi estudado por voltametria cíclica na faixa de potencial de 0 a 1,8 V a 25 °C em solução de diclorometano com velocidade de varredura de 100  $\text{mV s}^{-1}$  contendo 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{TBAPF}_6$  como eletrólito suporte (**Figura 21**). Os dados de voltametria cíclica também fornecem informações

acerca da reversibilidade do par redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . Um processo bem definido em 1,38 V foi observado na varredura anódica, enquanto um processo menos pronunciado foi observado na região de 1,20 V durante a varredura no sentido anódico para o complexo 1. Valores de potenciais semelhantes foram observados para complexos similares já reportados. [20, 21] O cálculo do  $E_{1/2}$  ou a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  não puderam ser realizados devido à irreversibilidade do par redox  $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ , uma vez que não há um pico catódico bem definido.



**Figura 21:** Voltamograma cíclico do **complexo 1** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V;  $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Fonte: O autor.

## 4.5 Caracterização do precursor $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ - Complexo 2

### 4.5.1 Análise elementar

Estão apresentados na **Tabela 6** os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C) e hidrogênio (H) para o complexo organometálico  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ . com fórmula molar,  $\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{BrO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ .

**Tabela 6:** Valores teóricos e experimentais da análise elementar de C, H para [(NBE-Aril)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

<i>Complexo</i>	<i>Teor (%)</i>	<i>Teórico (%)</i>	<i>Experimental (%)</i>
<i>[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NBE-aril)Br]</i>	C	64,98	64,70
	H	4,69	4,55

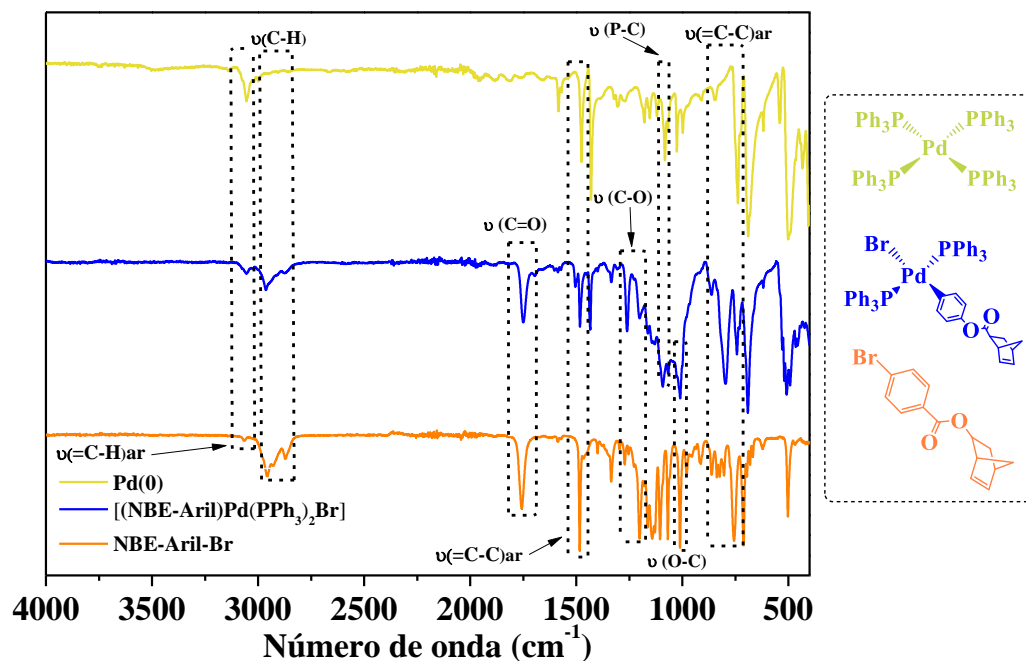
Fonte: O autor.

Os valores experimentais aproximam-se dos teóricos para o complexo em relação aos teores de C e H. Estes resultados dão fortes indícios da formação da espécie desejada através da adição oxidativa, substituindo duas PPh<sub>3</sub> por um Cl<sup>-</sup> e o ligante NBE-Aril.

#### 4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro vibracional do complexo 2, juntamente com os espectros dos seus precursores são apresentados na **Figura 22**, enquanto que os valores de número de onda das principais bandas estão sumarizados na **Tabela 7**.

A partir dos espectros vibracionais dos precursores e do produto final, é possível notar a presença da banda característica da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do ligante NBE-Aril-BR em  $1755\text{ cm}^{-1}$ , presente no espectro do complexo 2 com um deslocamento para menores números de onda ( $8\text{ cm}^{-1}$ ). A presença do estiramento  $\nu(\text{P}-\text{C})$  ( $1091\text{ cm}^{-1}$ ) indica a permanência de fosfina proveniente do ligante PPh<sub>3</sub>, com um deslocamento para maior número de onda ( $9\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao precursor. Este deslocamento nos dá indícios da mudança na esfera de coordenação do Pd, com a possível coordenação do ligante/monômero NBE-Aril-Br ao centro metálico.



**Figura 22:** Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor  $\text{Pd}^0$  (amarelo), complexo 2 (laranja) e ligante NBE-Aril-Br (azul).

Fonte: O autor.

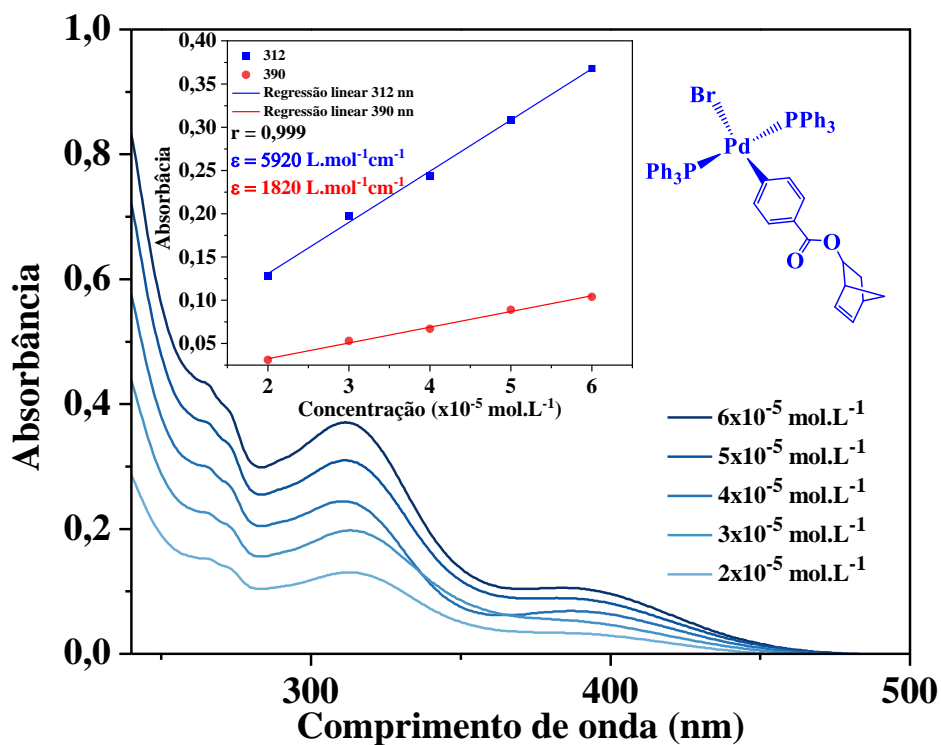
**Tabela 7:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ .

	<i>Pd(0)</i>	<i>NBE-Aril-Br</i>	<i>Complexo 2</i>
$\nu(\text{C-Br})$		$1073 \text{ cm}^{-1}$	
$\nu(=\text{C-H})$		$3076 \text{ cm}^{-1}$	$3060 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-H})$		$2969\text{-}2878 \text{ cm}^{-1}$	$2959\text{-}2870 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$		$1758 \text{ cm}^{-1}$	$1755 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-O})$		$1006 \text{ cm}^{-1}$	$1258 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=C})_{Ar}$	$3059\text{-}732 \text{ cm}^{-1}$	$1482\text{-}804 \text{ cm}^{-1}$	$1471 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{O-C})$		$1009 \text{ cm}^{-1}$	$1016 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{P-C})$	$1082 \text{ cm}^{-1}$		$1091 \text{ cm}^{-1}$

Fonte: O autor.

### 4.5.3 Espectroscopia na região do UV-Vis – Absortividade molar.

A absortividade molar do **complexo 2** para as principais bandas foi calculada, conforme ilustrado na **Figura 23** obtendo absortividades molares ( $\epsilon$ ) de 5920 e 1820  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  para as bandas 312 e 390 nm, respectivamente.

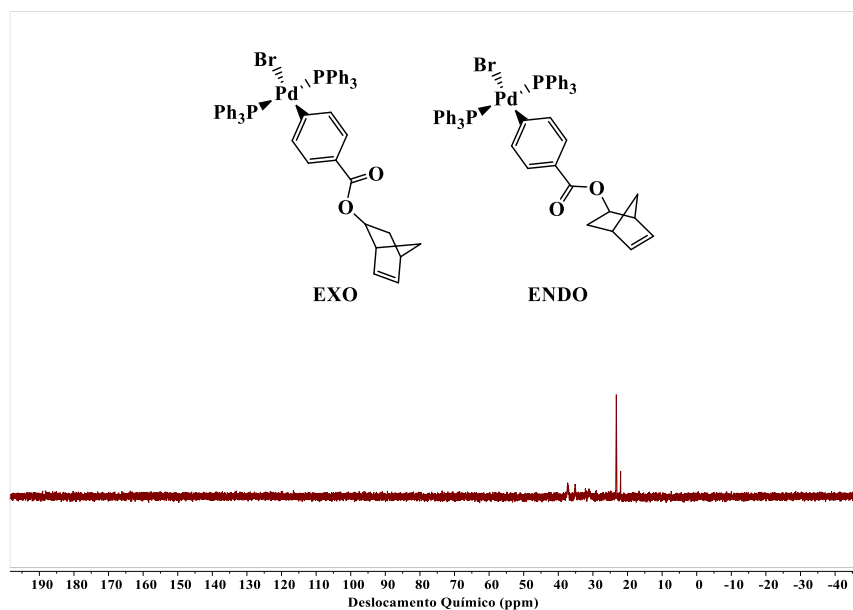


**Figura 23:** Cálculo experimental da absortividade molar para o **complexo 2**.

Fonte: Dados da pesquisa.

### 4.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

Uma medida de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (**Figura 24**) foi realizada com a intenção de caracterizar o complexo 2. Embora o complexo 2 apresente uma baixa solubilidade em  $\text{CDCl}_3$ , dois singletos majoritários são observados em 23,21 e 21,98 ppm, confirmando a presença de  $\text{PPh}_3$  na esfera de coordenação. Entretanto, a presença de dois singletos indica que pode ter ocorrido a formação de isômeros durante a síntese. Esse resultado pode estar relacionado com a mistura de isômeros *exo* e *endo* do precursor de síntese do ligante NBE-Aril-Br.



**Figura 24:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  do **complexo 2** em  $\text{CDCl}_3$

Fonte: O autor.

#### 4.6 Caracterização do Complexo heterobimetálico $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$ - (complexo 3)

##### 4.6.1 Análise elementar

A Tabela 8 apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) no complexo 3. Os resultados de análise elementar para os elementos C, H e N estão de acordo com o esperado para um composto de fórmula molar  $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PPdRu}$ . Os resultados sugerem que houve a formação da base de Schiff *in-situ* através da reação do salicilaldeído com a amina primária contida no centro de rutênio e sua coordenação de forma bidentada ao centro de paládio para a formação do heterobimetálico de Ru e Pd.

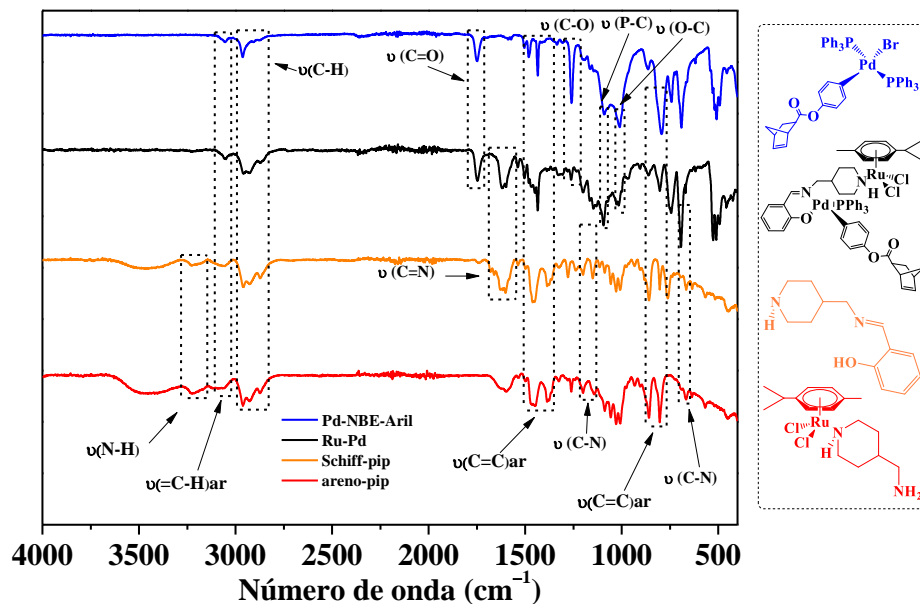
**Tabela 8:** Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 3.

<i>Teor (%)</i>	<i>Teórico (%)</i>	<i>Experimental (%)</i>
<i>C</i>	59,76	59,23
<i>H</i>	5,38	5,46
<i>N</i>	2,53	2,32

Fonte: O autor.

#### 4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho que configuram a formação do complexo 3 são apresentados na **Figura 25** juntamente com os espectros vibracionais dos complexos precursores e os demais valores de número de onda espessos na **Tabela 7**. A partir do espectro de FTIR, é possível observar a presença dos estiramentos  $\nu(=C-H)$  ( $3054\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu(-C=CAr)$  ( $1447$  a  $1435\text{ cm}^{-1}$ ) nos precursores e no complexo 3. Estes estiramentos podem estar relacionados ao ligante *p*-cimeno presente no complexo 1 e no fragmento de rutênio do complexo 3, e ao ligante  $PPh_3$  presente no complexo 2 e no fragmento de paládio do complexo 3. O estiramento  $\nu(P-C)$  ( $1090$  e  $1091\text{ cm}^{-1}$ ) para o complexo 2 e 3, respectivamente, dá indícios da presença da  $PPh_3$  na esfera de coordenação do complexo 3. O estiramento referente à ligação azometina  $\nu(C=N)$  ( $1618$ - $1599\text{ cm}^{-1}$ ) presente no espectro do complexo 3 mostra a formação da base de Schiff a partir da reação entre a amina primária disponível no complexo 1 com o salicilaldeído. A formação desta base de Schiff faz com que os fragmentos metálicos sejam conectados a partir de uma ponte imínica (N,O), a qual se coordena no lugar de uma  $PPh_3$  e um  $Cl^-$  presentes no complexo 2.



**Figura 25:** Espectro vibracional na região do infravermelho do **complexo 1** (vermelho), **complexo 2** (azul), **complexo 3** (preto) e Schiff-pip (laranja).

Fonte: O autor.

**Tabela 9:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo 3.

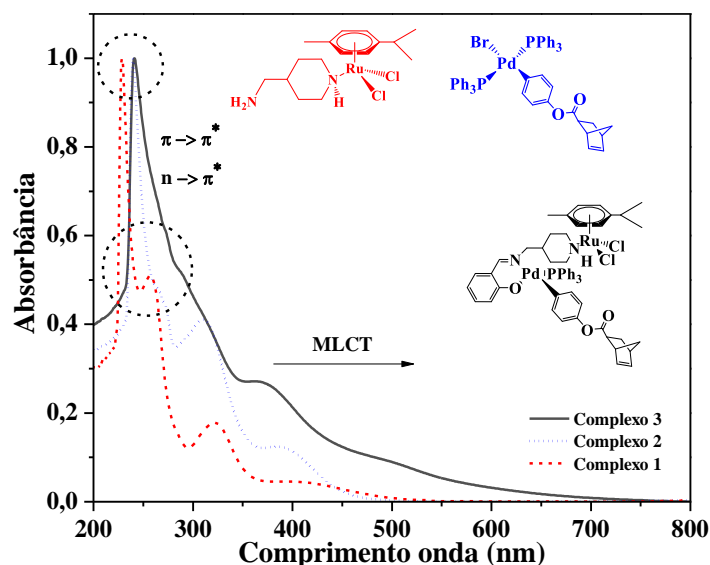
	<i>Schiff-PIP</i>	<i>Complexo 1</i>	<i>Complexo 2</i>	<i>Complexo 3</i>
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1626 $\text{cm}^{-1}$			1630 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(=\text{C}-\text{H})$	3052 $\text{cm}^{-1}$	3090-3020 $\text{cm}^{-1}$	3060 $\text{cm}^{-1}$	3054 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2909-2735 $\text{cm}^{-1}$	3002-2784 $\text{cm}^{-1}$	2959-2870 $\text{cm}^{-1}$	2961- 2847 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C}=\text{O})$			1755 $\text{cm}^{-1}$	1747 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C}-\text{O})$			1258 $\text{cm}^{-1}$	1226 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	3059-732 $\text{cm}^{-1}$	1506-780 $\text{cm}^{-1}$	1471 $\text{cm}^{-1}$	1481-800 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{O}-\text{C})$			1016 $\text{cm}^{-1}$	1008 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{P}-\text{C})$	1182 $\text{cm}^{-1}$		1191 $\text{cm}^{-1}$	1090 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N}-\text{H}_2)$		3350-3176 $\text{cm}^{-1}$		
$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	1199-667 $\text{cm}^{-1}$	1196-662 $\text{cm}^{-1}$		1189-694 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: O autor.

#### 4.6.3 Espectroscopia na região do UV-Vis

O complexo 3 foi analisado por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos do complexo sintetizado e precursores foram plotados em um único gráfico, para que fosse obtido um parâmetro comparativo (**Figura 26**).

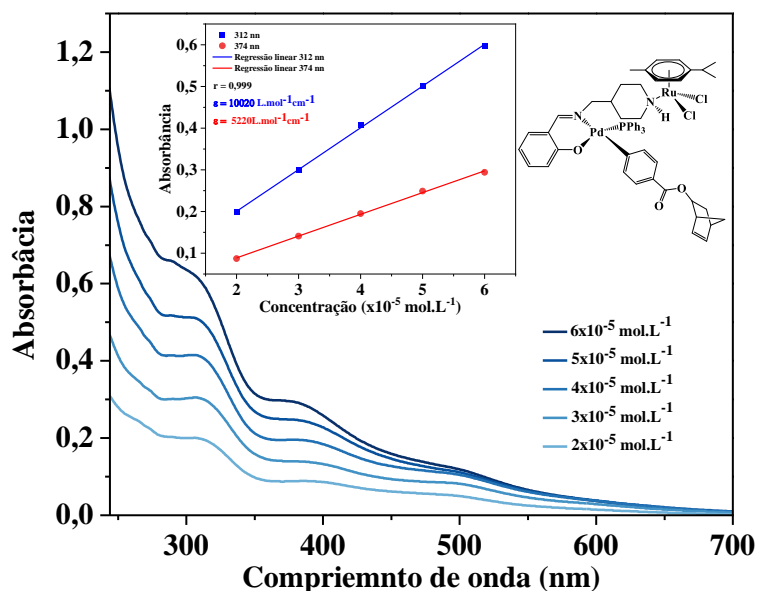
Nos espectros de todos os complexos estão presentes bandas intensas na região de 200 e 294 nm, que podem ser relacionadas às transferências de carga intra-ligantes ( $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) da amina e/ou do *p*-cimeno no fragmento de rutênio, e ao ligante  $\text{PPh}_3$  e monômero ligante NBE-Aril para o fragmento de paládio do complexo 3. <sup>[41]</sup> As bandas associadas à MLCT com máxima absorção em 360 nm são observadas no complexo 3, e uma banda de menor intensidade que aparece em 497 nm relacionada à transferência de carga  $d \rightarrow \pi^*$ . De acordo com a literatura, bandas intensas na região do visível estão relacionadas às transferências de carga do metal para ligante (MLCT)  $d \rightarrow \pi^*$ . <sup>[42-44]</sup> Observou-se por meio dos perfis eletrônicos, diferenças espectrais entre os precursores e complexo sintetizado. Mudanças na esfera de coordenação podem ser sugeridas pelo deslocamento das bandas de maior absorção dos espectros, pela inserção ou labilização de ligantes aos centros metálicos através da reação das espécies precursoras de rutênio e paládio.



**Figura 26:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o **complexo 1** (vermelho), **complexo 2** (azul) e **complexo 3** (preto) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ru}] = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$ .

Fonte: O autor.

A absorvidade molar do complexo 3 para as principais bandas foi calculada, conforme ilustrado na **Figura 27** obtendo absorvidades molares ( $\epsilon$ ) de 10020 e 5220  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  para as bandas 312 e 374 nm, respectivamente, condizente a outros complexos similares reportados na literatura. [20]



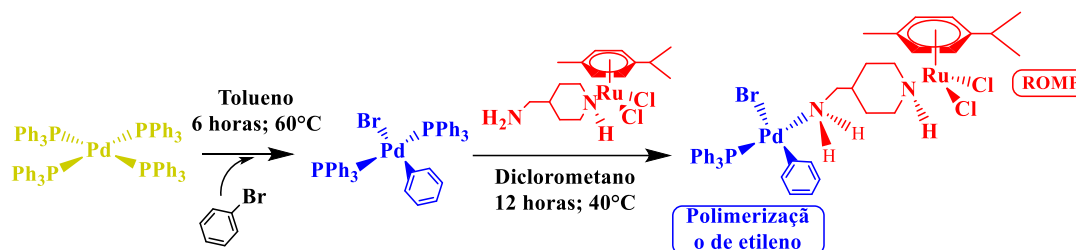
**Figura 27:** Cálculo experimental da absorvidade molar para o **complexo 3**.

Fonte: O autor.



## 6 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ – Complexo 4

A um balão de Schlenk de 100 mL foram adicionados 42 mg (0,10 mmol) do complexo 1 e, realizou-se ciclos de vácuo e gás para que o sistema se mantivesse sob atmosfera de nitrogênio e, em seguida, adicionou-se 25 mL de diclorometano previamente seco e desairado. Após a solubilização do composto, 80 mg do complexo  $[\text{Ph}(\text{Br})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  (0,10 mmol) foram adicionados à solução e o sistema que foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente durante 12 horas (**Esquema 8**). A solução obtida foi totalmente reduzida para obtenção do produto final e, purificado em n-pentano/diclorometano (3× de 3mL) e seco a vácuo com rendimento de 70%.



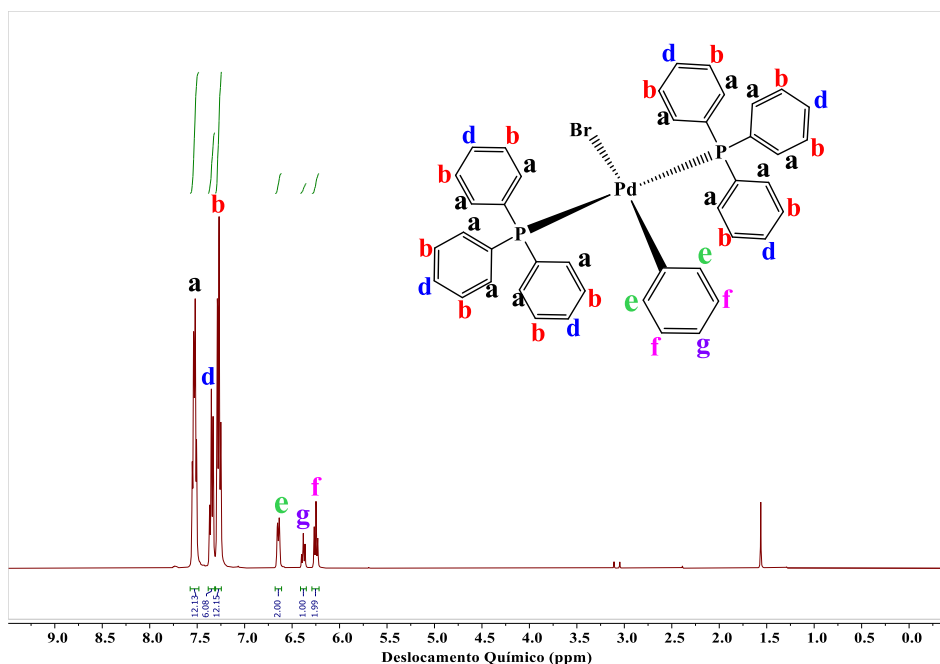
**Esquema 8:** proposta de novo acoplamento.

Fonte: O autor.

### 6.1 Caracterização do novo complexo heterobimetálico

#### 6.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$

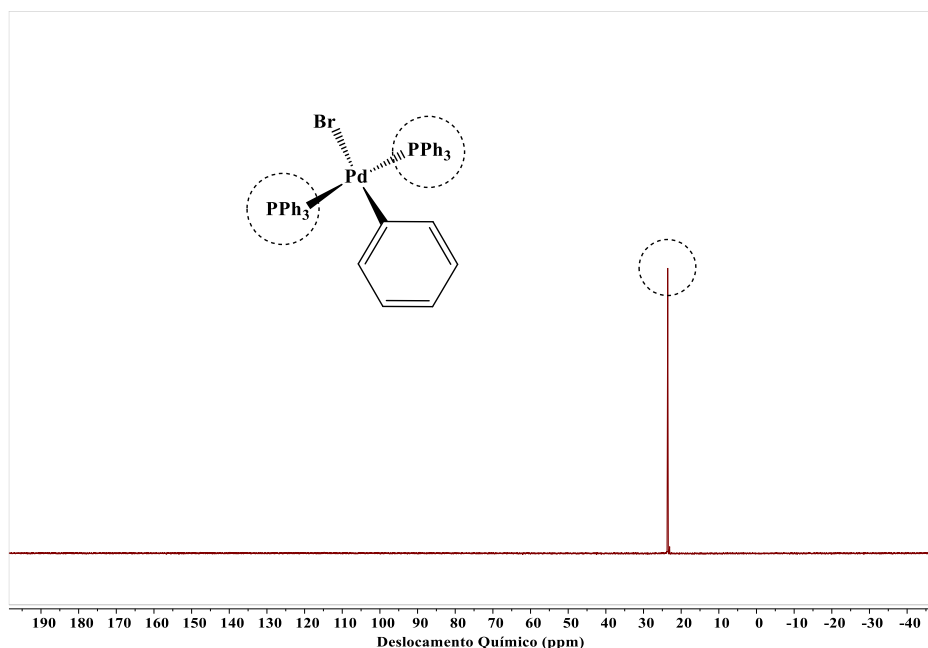
A partir da **Figura 28**, observa-se na região entre 7,60-7,20 ppm os sinais referentes aos hidrogênios das  $(\text{PPh}_3)_2$ , já que ambas são quimicamente equivalentes. Na região entre 7,57-1,48 ppm como um multipletto (m, 12H); um tripleto em 7,30 ppm (t, 6H) e um dubleto região de 7,20ppm (d, 12H). Também são observados na região de 6,70-6,20 ppm os sinais do anel benzílico como um dubleto em 6,40 ppm (d, 2H), e dois tripletos 6,38 e 6,24 ppm (t, 1H; t, 2H) respectivamente. Portanto, é possível inferir o sucesso da síntese já que todos os ligantes estão perfazendo a esfera de coordenação do centro de paládio do complexo de interesse.



**Figura 28:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Fonte: O autor.

Com objetivo de investigar se há fosfina na esfera de coordenação do complexo obtido, foi realizada uma medida de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (**Figura 29**). Um singlete bem definido em **23,57 ppm** foi observado através da medida de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , confirmando que há presença de fosfina na esfera de coordenação do paládio. A inexistência de sinais adicionais referentes ao P coordenado indica que não há espécie precursora  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  presente no produto obtido. Assim como não foram observados sinais de P livre, indicando a pureza do composto obtido  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$ .

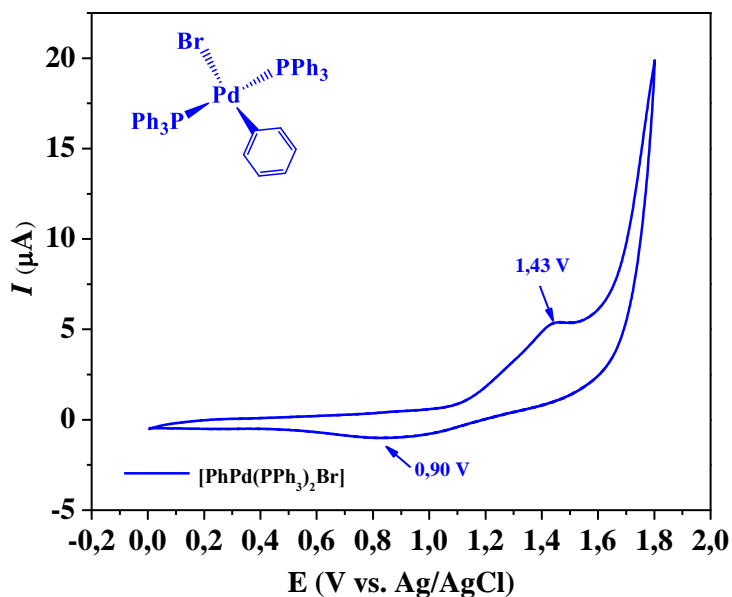


**Figura 29:** Espectro de RMN de <sup>31</sup>P do [PhPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] em CDCl<sub>3</sub>.

Fonte: O autor.

#### 6.1.2 Voltametria Cíclica

A análise de voltametria cíclica foi utilizada para estudar o comportamento eletroquímico do **complexo 2**, na faixa de potencial de 0 a 1,8 V a 25°C em solução de diclorometano com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup> contendo 0,1 M de TBAP como eletrólito suporte (**Figura 30**). Realizou-se esse estudo para uma posterior comparação desta espécie precursora com o complexo heterobimetálico. Por meio do voltamograma cíclico é possível identificar um processo de oxidação em 1,43 V referente à interconversão Pd<sup>II/IV</sup> e, redução em 0,90V que pode ser associada à conversão de Pd<sup>IV/II</sup> [45]. A ausência de potenciais adicionais corrobora com indícios de pureza do composto obtido.



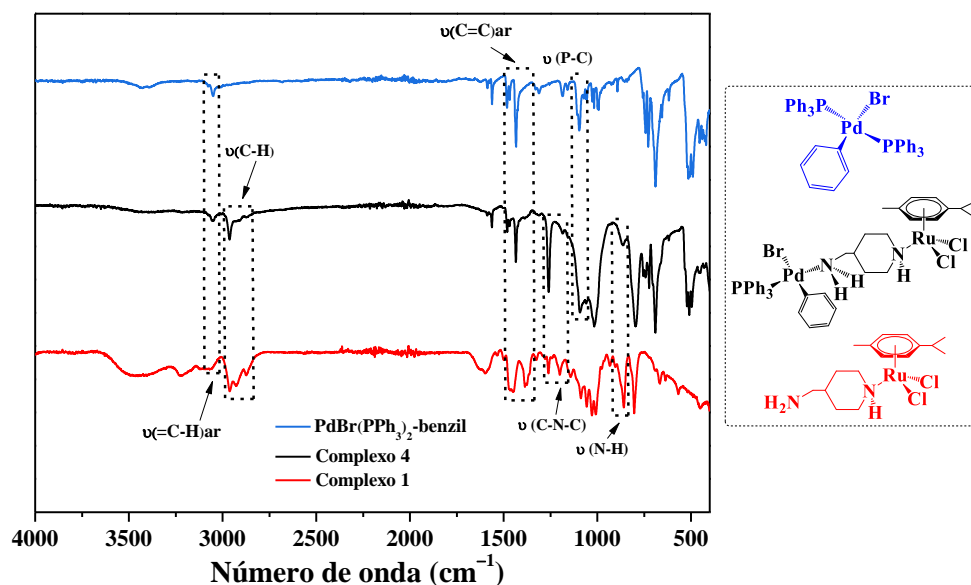
**Figura 30:** Voltamograma cíclico dos  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V;  $[\text{Pd}] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Fonte: O autor.

## 6.2 Caracterização do $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ - Complexo 4

### 6.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho que configuram a formação do complexo 4 são apresentados na **Figura 31** juntamente com os espectros vibracionais dos complexos precursores e os demais valores de número de onda espessos na **Tabela 10**. A partir do espectro de FTIR, é possível observar a presença dos estiramentos entre  $\nu(\text{=C-H})$  ( $3054 - 3020 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu(\text{-C=CAr})$  ( $1447 \text{ a } 1339 \text{ cm}^{-1}$ ) nos precursores e produto. Esses estiramentos podem estar relacionados ao ligante *p*-cimeno presente no centro de rutênio (Complexo 4), e à  $\text{PPh}_3$  presente no centro metálico de paládio. O deslocamento nos estiramentos observados, com ênfase  $\nu(\text{P-C})$  ( $1097$  para  $1093 \text{ cm}^{-1}$ ) para o complexo precursor de paládio e heterobimetálicos, respectivamente, dá indícios da presença da  $\text{PPh}_3$  na esfera de coordenação do composto obtido.



**Figura 31:** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (azul), complexo 4 (preto) e complexo 1 (vermelho).

Fonte: O autor.

**Tabela 10:** Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo 4.

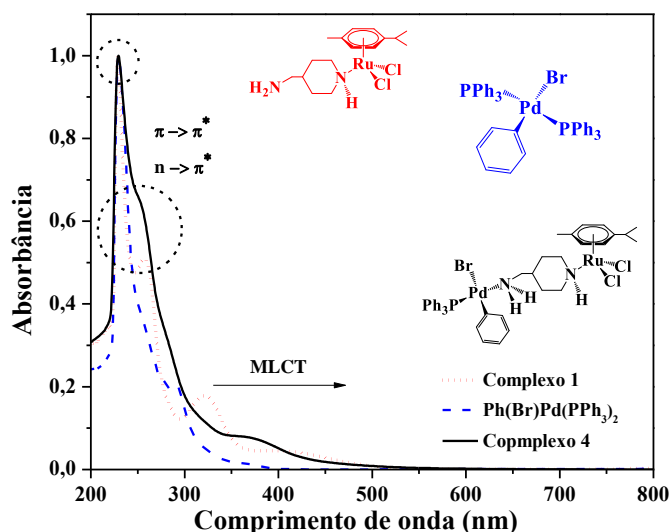
	<i>Complexo 4</i>	<i>[PhPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]</i>	<i>Complexo 1</i>
$\nu(\text{C-N-C})$	1257-1182 $\text{cm}^{-1}$		1196-662 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(=\text{C-H})$	3048 $\text{cm}^{-1}$	3058 $\text{cm}^{-1}$	3090-3020 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C-H})$		2961-2870 $\text{cm}^{-1}$	3002-2784 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$	1481-1435 $\text{cm}^{-1}$	1477-1432 $\text{cm}^{-1}$	1506-1339 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H})$	836 $\text{cm}^{-1}$		902-853 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{P-C})$	1093 $\text{cm}^{-1}$	1097 $\text{cm}^{-1}$	

Fonte: O autor. **6.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis**

O complexo 4 foi analisado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos do complexo sintetizado e precursores foram plotados em um único gráfico, para que fosse obtido um parâmetro comparativo (**Figura 32**).

São observadas bandas intensas na região de 250-290 nm, que podem ser relacionadas às transferências de carga intraligantes ( $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) da amina e/ou do *p*-cimeno no fragmento de rutênio, e a  $\text{PPh}_3$  presente no centro de paládio<sup>[41]</sup>. O espectro do complexo 4 também apresentou uma banda larga no visível (370 nm) atribuída à transição MLCT, que, de acordo com a literatura, estão relacionadas às transferências de

carga do metal para ligante  $d \rightarrow \pi^*$ . [42-44]. Diferenças espectrais que foram observadas entre as espécies precursoras e o complexo heterobimetálico de Rutênio/Paládio podem estar associadas a mudanças na esfera de coordenação do composto obtido. Essas mudanças podem ser sugeridas pelo deslocamento das bandas de maior absorção dos espectros pela inserção do precursor de rutênio à esfera de coordenação do centro de paládio e, com a labilização de uma das  $PPh_3$ .



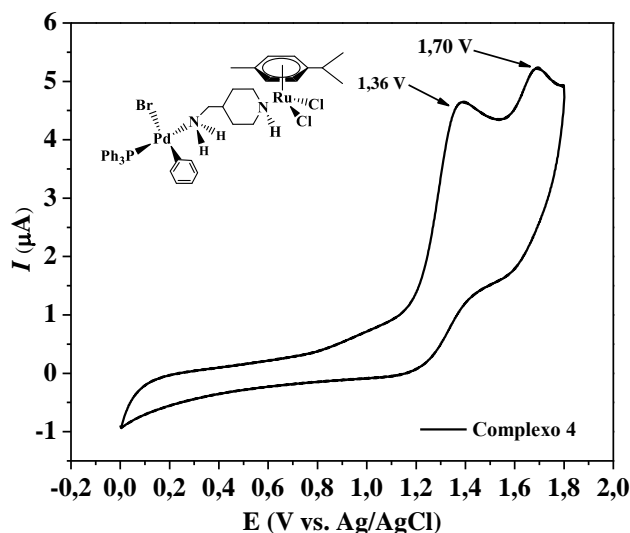
**Figura 32:** Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o **complexo 1** (vermelho),  $[PhPd(PPh_3)_2Br]$  (azul) e **Complexo 4** (preto) em  $CH_2Cl_2$  a  $25^\circ C$ ;  $[Ru] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Fonte: O autor.

### 6.2.3 Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica são úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico em função da variação dos ligantes coordenados, deste modo, para melhor elucidação dos dados, os voltamogramas dos precursores e espécie de interesse foram plotados simultaneamente. Os dados voltamétricos são sumarizados na **Tabela 10**.

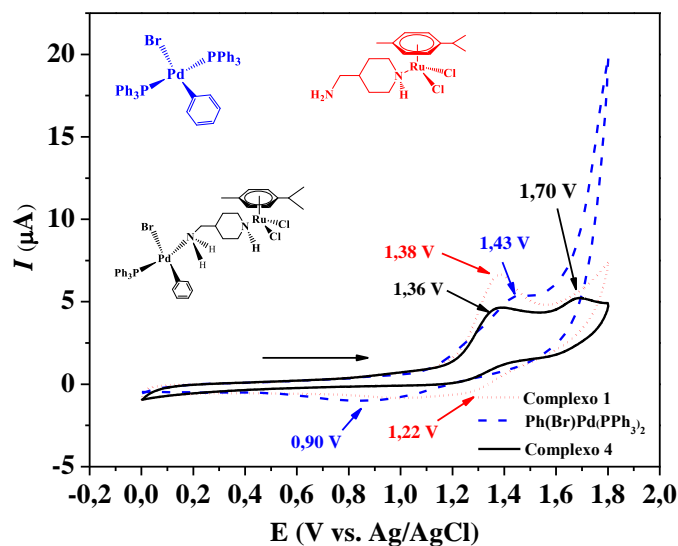
O voltamograma cíclico do complexo 4 foi obtido em  $CH_2Cl_2$  a  $25^\circ C$ , utilizando  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,80 V para que todos os processos fossem observados, e velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (**Figura 33**). Alterações estéricas e eletrônica estão associadas à formação de uma nova espécie, através da labilização ou coordenação de diferentes ligantes no centro metálico. Essas diferenças refletem diretamente nos valores dos potenciais redox do complexo desejado quando comparado com as espécies precursoras.



**Figura 33:** Voltamograma cíclico do complexo 4 em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V;  $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar a presença de potenciais de oxidação em 1,38, 1,43, 1,36 e 1,70 V para o complexo 1,  $[\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  e complexo 4, respectivamente (**Figura 34**). Tais processos referem-se à interconversão dos pares redox  $\text{Ru}^{\text{II/III}}$  e  $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ . Quando os processos de oxidação dos complexos monometálicos são comparados aos respectivos processos de oxidação dos metais Pd e Ru presentes no complexo heterobimetalico (complexo 4), é possível identificar um deslocamento em tais potenciais ( $0,02 \text{ V} - \text{Ru}$ ;  $0,27 \text{ V} - \text{Pd}$ ). Desta forma, observou-se valores de potenciais de oxidação referentes ao par redox  $\text{Ru}^{\text{II/III}}$  e  $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$  em 1,36 e 1,70 V, respectivamente, para o complexo 4. O deslocamento identificado no potencial eletroquímico indica que houve a formação de uma nova espécie, descartando a possibilidade de haver somente uma mistura de complexos precursores no meio. Também é possível identificar outro processo redox por volta de 1,70 V, que pode estar relacionado à interconversão irreversível  $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ .



**Figura 34:** Voltamograma cíclico dos [PhPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] (azul), **1** (vermelho) e complexo 4 (preto) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V; [Ru] = 4,0 mmol L<sup>-1</sup>; eletrólito suporte [n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 11:** Dados da voltametria cíclica<sup>[a]</sup> para o complexo obtido e precursores.

<i>CV</i>		
<i>Complexos</i>	<i>E<sub>pa</sub></i> (V)	<i>E<sub>pc</sub></i> (V)
<i>1</i>	1,38	1,22
<i>2</i>	1,43	0,90
<i>4</i>	1,36 - 1,70	

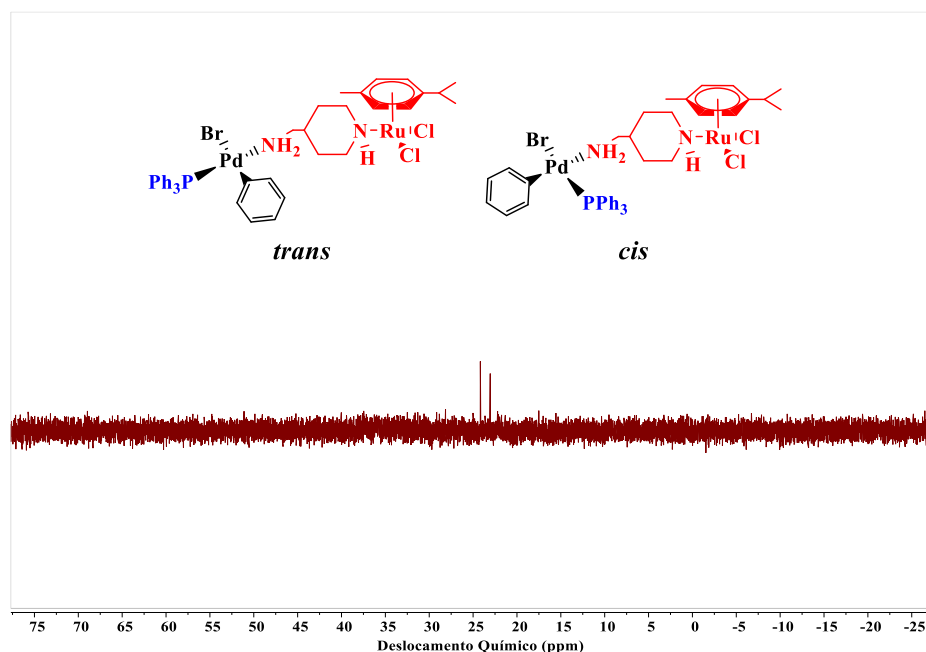
<sup>[a]</sup>**Condições:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (eletrólito suporte, 0,1 mol L<sup>-1</sup>); [Ru] = 4,0 mmol L<sup>-1</sup>; velocidade de varredura = 100 mV s<sup>-1</sup>); disco e fio de platina como eletrodo de trabalho e auxiliar, respectivamente; Ag/AgCl (eletrodo de referência).

Fonte: dados da pesquisa.

### 6.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN

Está representado na **Figura 35** o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } do complexo 4 feito com o intuito de avaliar se há fosfina presente na esfera de coordenação do composto obtido. Foram observados dois singletos na região de 24,17 e 23,00 ppm, o que confirma presença de fosfina na esfera de coordenação do complexo, porém, o aparecimento de dois sinais de fósforo pode indicar que foram obtidas duas espécies diferentes. O comportamento observado pode estar relacionado à presença de dois isômeros referentes ao complexo 4, assim a presença de duas espécies pode estar relacionada à etapa de síntese do complexo no momento da substituição de uma das fosfinas presentes no precursor de paládio ( $[\text{Ph}(\text{Br})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ ) ou, como outra possibilidade, a isomerização pode estar ocorrendo em solução no momento da execução da análise. De acordo com alguns trabalhos reportados na literatura, complexos de paládio(II) com geometria quadrado planar podem apresentar esse comportamento quando estudados em solução. [46, 47]

Desse modo, acredita-se que o comportamento observado pode ter relação com algumas das situações mencionadas anteriormente, contudo, são necessários estudos mais detalhados para que este comportamento seja elucidado com mais precisão.

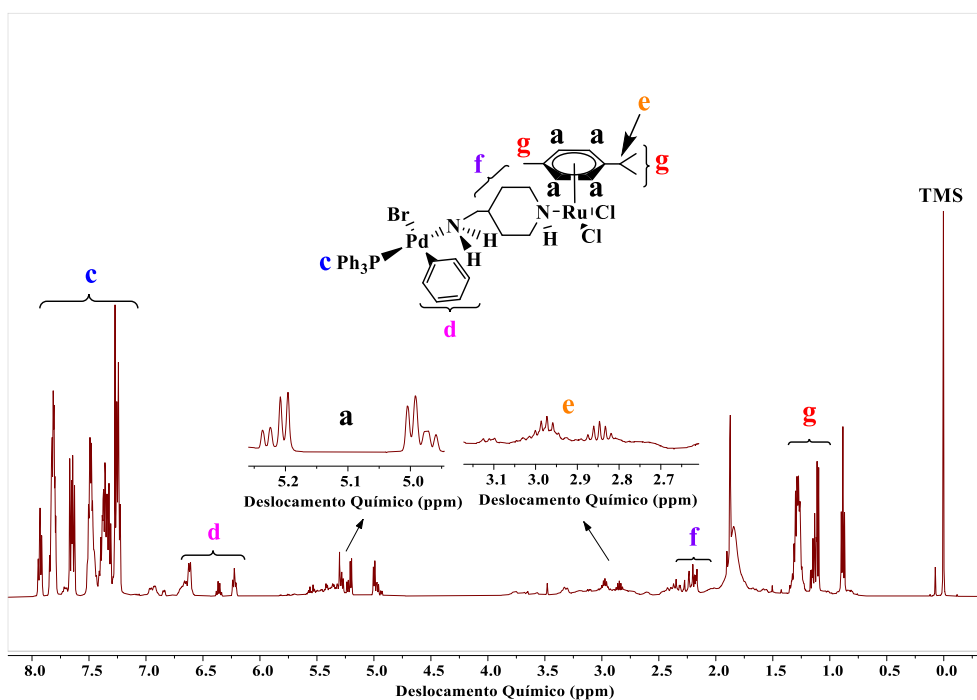


**Figura 35:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  do complexo 4 em  $\text{CDCl}_3$

Fonte: O autor.

Com isso, a presença de possíveis isômeros estruturais impossibilitou uma integração precisa do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 4, visto que em algumas regiões do espectro são observados sinais duplicados. Contudo, quando são analisados os espectros dos precursores obtidos, e, comparando com o espectro do complexo 4, foram observados a presença de sinais nas regiões dos precursores. Na região entre 7,90-7,20 ppm são observados os sinais que podem ser atribuídos aos hidrogênios da ( $\text{PPh}_3$ ), assim como sinais na região do anel benzílico (6,70-6,18 ppm).

Em relação ao fragmento de rutênio, são observados dois pares de dubletos na região de 5,20-5,00 ppm, que podem estar relacionados aos hidrogênios aromáticos ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) do ligante *p*-cimeno, assim como um par de septeto entre 3,00-2,80 ppm que pode estar relacionado ao hidrogênio do carbono  $\text{SP}^3$  do grupo isopropil ( $\text{CH}(\text{CH}_2)$ ). Sinais que podem ser atribuídas as metilas do ligante *p*-cimeno aparecem na região de 1,34-1,20 ppm.



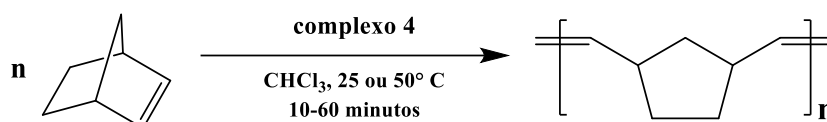
**Figura 36:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo 4 em  $\text{CDCl}_3$

Fonte: O autor.

## 7 Polimerizações

### 7.1 Reações de ROMP

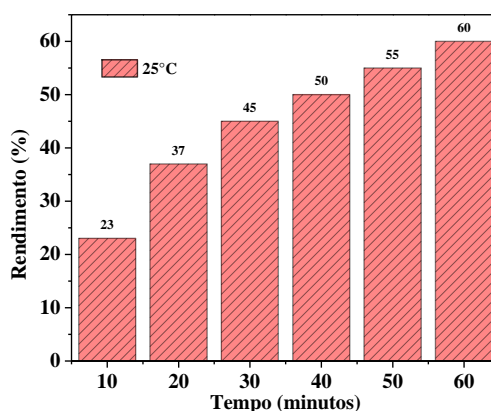
Inicialmente, a atividade catalítica do complexo heterobimetálico de Ru<sup>II</sup>/Pd<sup>II</sup> (complexo 4) foi avaliada com a razão molar de [NBE]/[EDA]/[Ru] em reações de ROMP. As polimerizações também foram realizadas em 25 e 50 °C entre 10-60 minutos.



**Esquema 9:** ROMP de poliNBE catalisada pelo complexo 4.

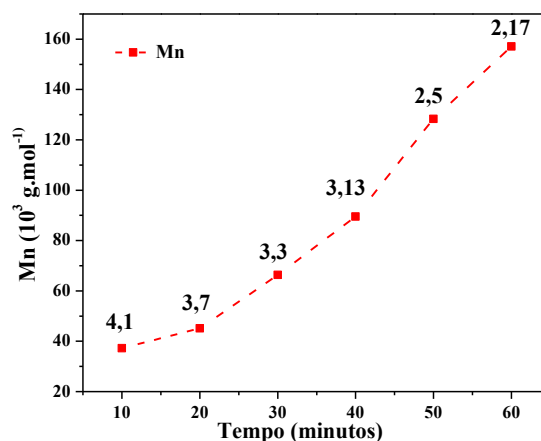
Fonte: O autor.

Está representado na **Figura 37** a dependência do rendimento em função do tempo (10-60 minutos) para a ROMP de NBE usando o complexo 4 como precursor catalítico. A influência do tempo foi avaliada usando [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl<sub>3</sub> e 25 °C. Rendimentos maiores de poliNBE foram produzidos com aumento do tempo (10-60 minutos), alcançando um valor de 60% em 60 min. Os poliNBEs sintetizados utilizando o complexo 4 como pré-catalisadores apresentaram um aumento da massa molecular (M<sub>n</sub>) quando o tempo de reação aumenta, acompanhado pela diminuição dos valores de IPDs. Este comportamento indica um aumento do controle da polimerização (**Figura 38**).



**Figura 37:** Dependência do rendimento como função do tempo para a ROMP de NBE com o complexo 4; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 (5 µL de EDA) e CHCl<sub>3</sub> e 25°C.

Fonte: Dados da pesquisa.



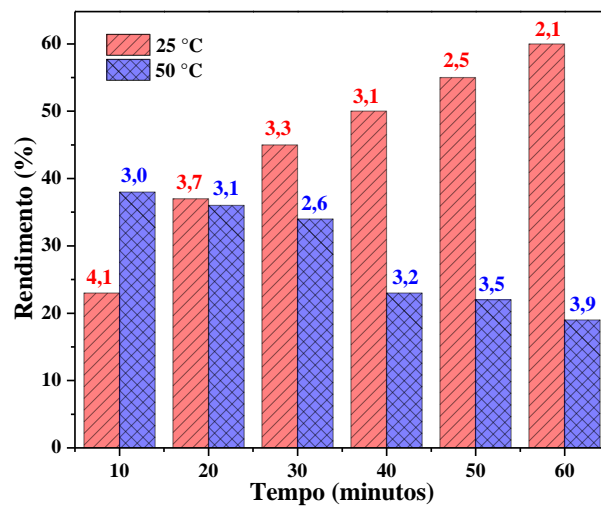
**Figura 38:** Dependência dos valores de Mn como uma função do tempo para ROMP de NBE com complexo 4; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl<sub>3</sub> e 25 °C. Valores de IPD inseridos.

Fonte: Dados da pesquisa

A atividade catalítica do complexo 4 para a reação de ROMP de NBE também foi avaliada em 50 °C usando uma razão molar de [NBE]/[EDA]/[Ru] de 5000/28/1 variando o tempo 10-60 minutos (**Figura 39**).

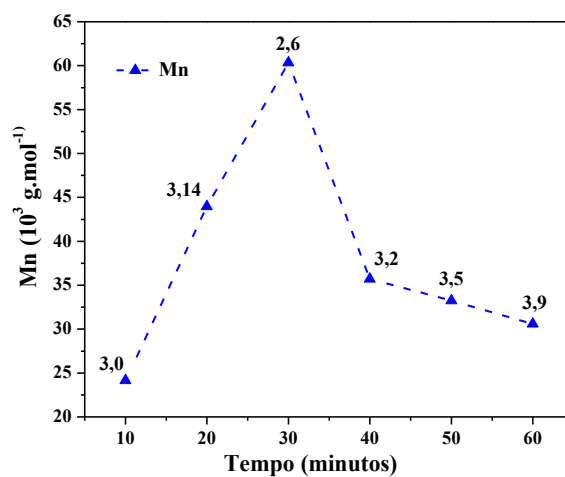
O Complexo 4 exibiu valores de IPDs maiores quando comparados com os obtidos a 25 °C (**Figura 40**), bem com a diminuição do rendimento e massa molar em tempos maiores que 30 minutos, visto que em tempos menores ocorreu a rápida gelificação do sistema, seguida de uma solubilização parcial dos polímeros obtidos acima de 30 minutos. Esse comportamento pode estar associado à alta viscosidade do sistema no início das reações de ROMP, devido à elevada conversão do monômero, dificultado a difusão das espécies propagantes. <sup>[46]</sup> Outro fator que pode estar relacionada à produção simultânea de polímeros mais densos e oligômero cíclico, através de reações intramoleculares, onde uma dada ligação dupla na cadeia aproximar-se o suficiente de [Mt] para sofrer uma nova reação formando cadeias menores <sup>[47]</sup>.

Em geral, a termodinâmica da polimerização pode ser favorecida com baixas temperaturas, mas a cinética do período de indução pode ser prejudicada, logo, é necessário o uso de uma temperatura mínima para possibilitar a formação da espécie ativa (Ru=C). Levando em conta que a atividade catalítica do complexo 4 apresentou diferenças significativas em reações a 50 °C, é possível entender que o pré-catalisador possui uma grande dependência da temperatura no período de indução da ROMP de NBE, e que condições com temperaturas mais equilibradas devem ser aplicadas para conduzir a polimerização. <sup>[48]</sup>



**Figura 39:** Dependência do rendimento como função da temperatura, em 25 e 50 °C, para ROMP de NBE com o complexo 4 em  $\text{CHCl}_3$  e 60 min;  $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$ . Os números são correspondentes aos valores de IPD para cada polímero obtido.

Fonte: Dados obtidos na pesquisa.



**Figura 40:** Dependência dos valores de Mn como uma função do tempo para ROMP de NBE com complexo 4;  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$  e  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$  em  $\text{CHCl}_3$  e 50 °C. Valores de IPD inseridos.

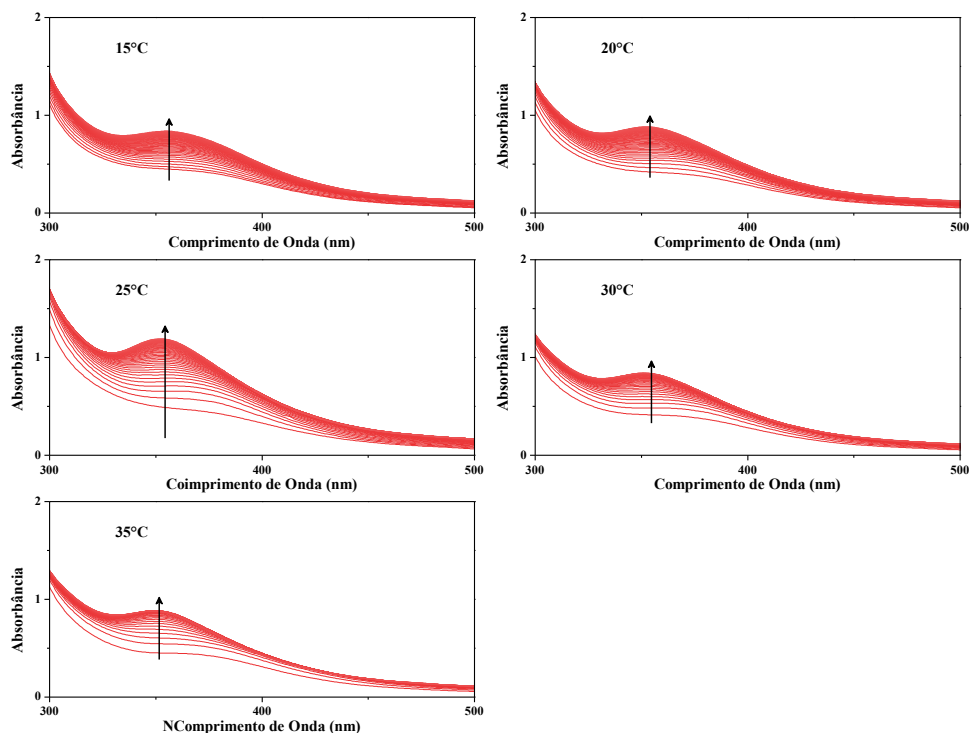
Fonte: Dados da pesquisa

## 8. Estudos cinéticos

### 8.1 Estudos e determinação do valor das constantes cinéticas para a reação de ROMP de NBE

#### 8.1.1 Energia de ativação para ROMP de NBE

O estudo variando a temperatura foi realizado com o objetivo de avaliar sua influência como parâmetro na reação de ROMP. A reação foi monitorada variando a temperatura de 15-35 °C com intervalos de 5 °C entre cada experimento (**Figura 41**). Os dados obtidos através desse experimento podem determinar a dependência cinética da reação com a temperatura a partir da formação da espécie ativa ( $\text{Ru}=\text{C}$ ), o que pode ser significativo para discussões relacionadas às reações de ROMP quando a espécie ativa metalcarbeno é gerada *in situ*.

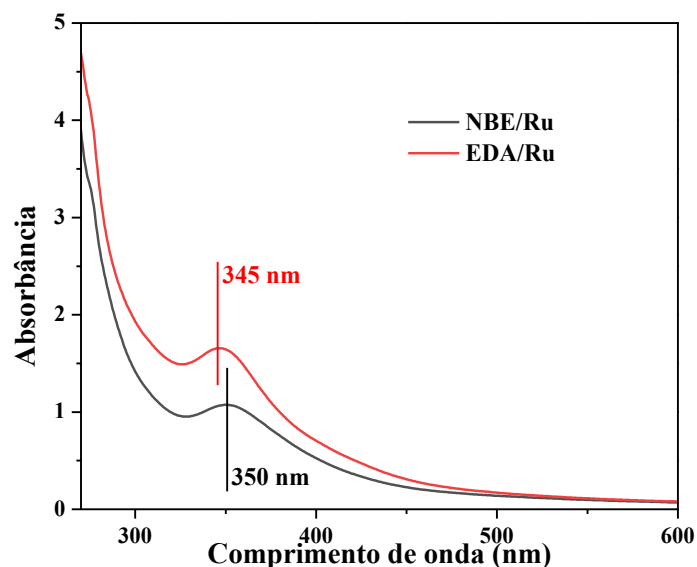


**Figura 41:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do NBE ao centro metálico de rutênio no complexo 4.  $[\text{Ru}] = 0,00105 \text{ mmol}$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50$ ;  $[\text{EDA}/\text{Ru}] = 10$  em  $\text{CHCl}_3$  a 15-35 °C.

Fonte: O autor.

É possível observar mudanças espectrais nas medidas de UV-Vis, quando comparado com o experimento realizado apenas na presença de EDA. Uma vez que ocorreu um deslocamento batocrômico para a reação de ROMP, como demonstrado na **Figura 42**. Essa mudança no perfil espectral pode estar atribuída à presença do monômero

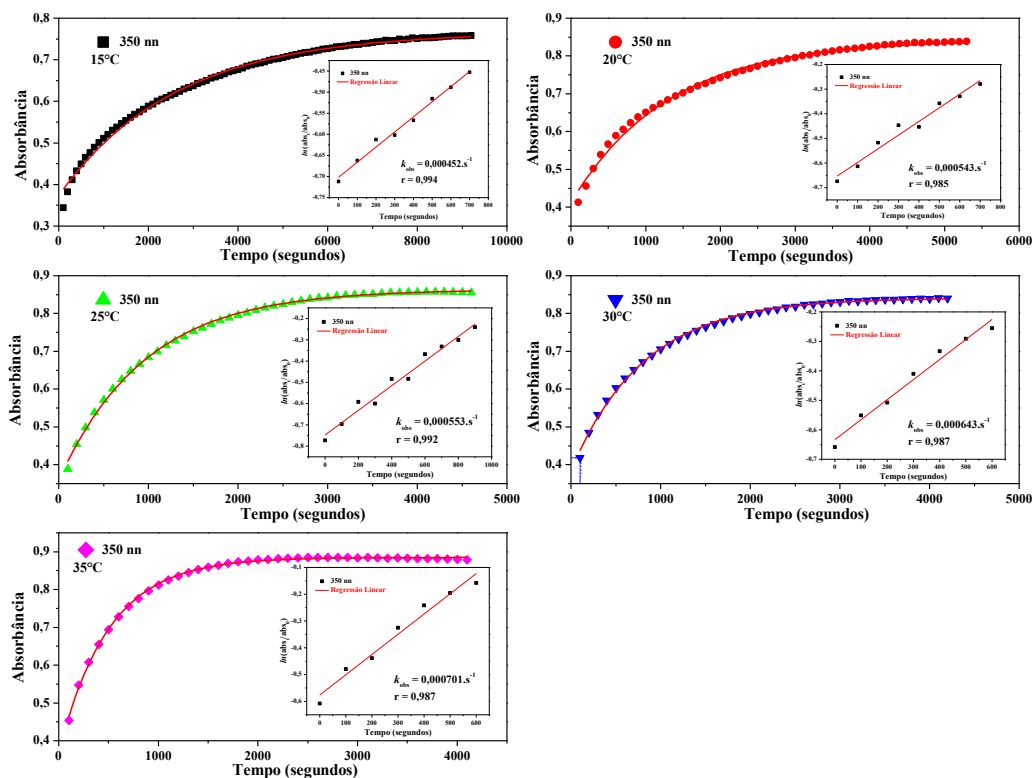
que substitui o EDA na esfera de coordenação do complexo 4 após formação a espécie ativa da ROMP ( $\text{Ru}=\text{C}$ ).



**Figura 42:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 4.  $[\text{Ru}] = 0,00105 \text{ mmol}$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50$ ;  $[\text{EDA}/\text{Ru}] = 10$  em  $\text{CHCl}_3$  a  $15\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fonte: O autor.

Com base na **Figura 43** é possível observar que um platô de saturação do sistema na reação de ROMP de NBE, acompanhada por UV-Vis, ocorreu de forma mais rápida. Isso indica uma diminuição no tempo de indução para a iniciação da ROMP em temperaturas elevadas. Este resultado corrobora com os experimentos realizados anteriormente, uma vez que o aumento da temperatura levou o sistema a alcançar valores constantes de absorbância mais rapidamente. Desse modo, após a adição de EDA, a polimerização se inicia mais rapidamente, ou seja, que a velocidade de formação do carbeno propagante  $[\text{Ru}(\text{M}_{n-1})]$  a partir da reação do complexo metálcabeno com o monômero, se eleve com o aumento da temperatura <sup>[48, 49]</sup>.



**Figura 43:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 4 e (*gráfico inserido*) dependência do  $\ln(Abs_t - Abs_0)$  como uma função do tempo monitorado em 350 nm a cada 100 segundos.  $[Ru] = 0,00105$  mmol e  $[EDA]/[Ru] = 30$  em  $CHCl_3$  a 15-35 °C.

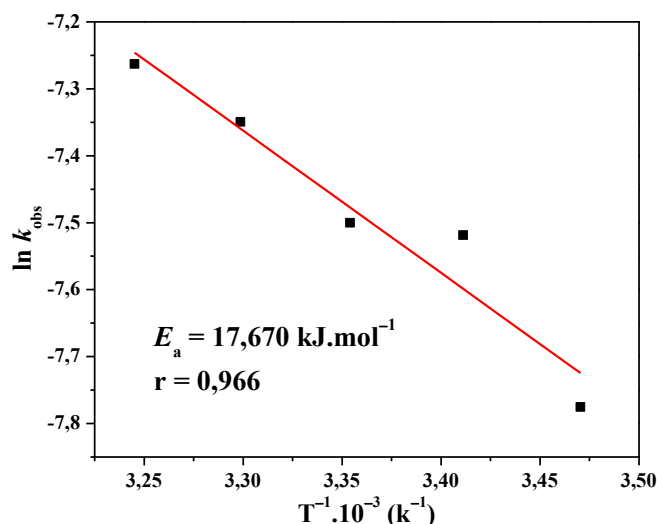
Fonte: O autor.

**Tabela 12:** Constantes de velocidade observadas para a ROMP de NBE;  $[NBE]/[Ru] = 50$ ;  $[EDA]/[Ru] = 10$ ; a 15-35 °C, em  $CHCl_3$ .

$NBE/Ru$	$k(s^{-1}), 10^{-4}$	Temperatura (°C)
<b>50×</b>	4,52	15
	5,43	20
	5,53	25
	6,43	30
	7,01	35

Fonte: dados da pesquisa.

Por fim, ao utilizar os dados apresentados na **Tabela 12** para estabelecer uma correlação linear do  $\ln k_{obs}$  com o inverso da temperatura em Kelvin utilizando a equação de Arrhenius, a Energia de Ativação calculada (**Figura 44**) foi de ( $E_a = 17,670$  KJ·mol<sup>-1</sup>).

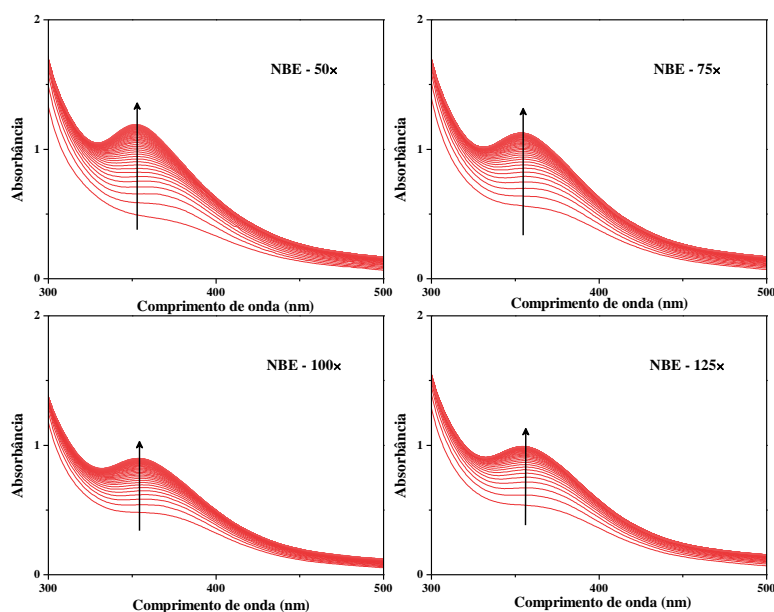


**Figura 44:** Dependência do  $\ln k_{\text{obs}}$  com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Arrhenius para a ROMP de NBE.

Fonte: Autoria própria.

### 8.1.2 Influência da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ na cinética de ROMP de NBE

A cinética para a ROMP de NBE usando o complexo 4 foi acompanhada por UV-Vis a 25 °C como uma razão de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  variando de 25-150;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10$  monitorado o progresso da reação através de variações na banda situada em 350 nm, onde o tempo de reação se inicia quando o EDA é adicionado à solução do complexo com monômero até que o sistema atinja um platô de saturação (**Figura 45**).

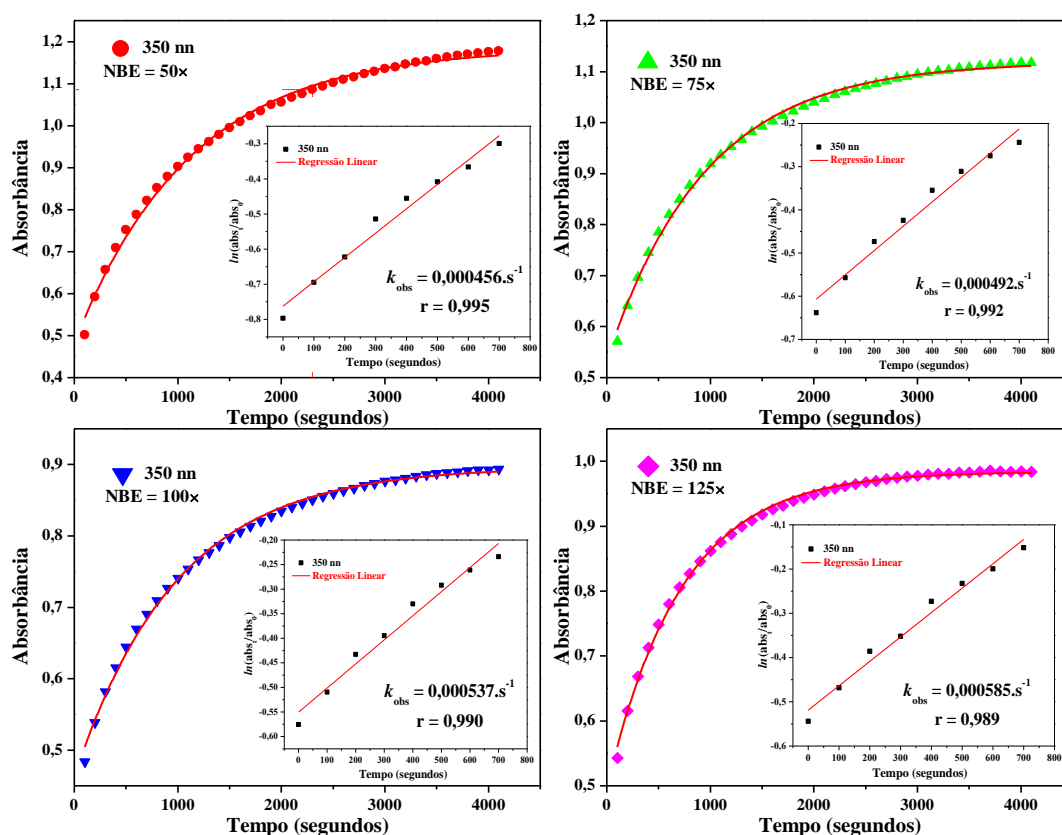


**Figura 45:** Cinética para a reação de ROMP de NBE utilizando o complexo 4 monitorada em 350nm a cada 100 segundos.  $[\text{Ru}] = 0,00105 \text{ mmol}$ ;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50-125$  em  $\text{CHCl}_3$  a 25 °C.

Fonte: O autor.

Através da **Figura 46**, é possível observar que os valores das constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) aumentaram com a quantidade de monômero usado em cada reação, como visto na **Tabela 13**. Isso indica que a razão de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  tem relação direta com a etapa de propagação para a reação de ROMP de NBE para o complexo 4, uma vez que, com maiores razões de NBE a saturação da banda monitorada em 350 nm ocorreu mais rapidamente. Esse comportamento se assemelha com catalisadores gerados *in situ* apresentados na literatura, onde razões maiores de NBE favoreceram a reação da ROMP.

[50]



**Figura 46:** Cinética de pseudo-primeira ordem para a cinética de ROMP de NBE ao utilizando o complexo e (gráfico inserido) dependência do  $\ln(\text{Abs}_t - \text{Abs}_0)$  como uma função do tempo monitorado em 350 nm a cada 100 segundos.  $[\text{Ru}] = 0,00105 \text{ mmol}$ ;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 10$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50-125$  em  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

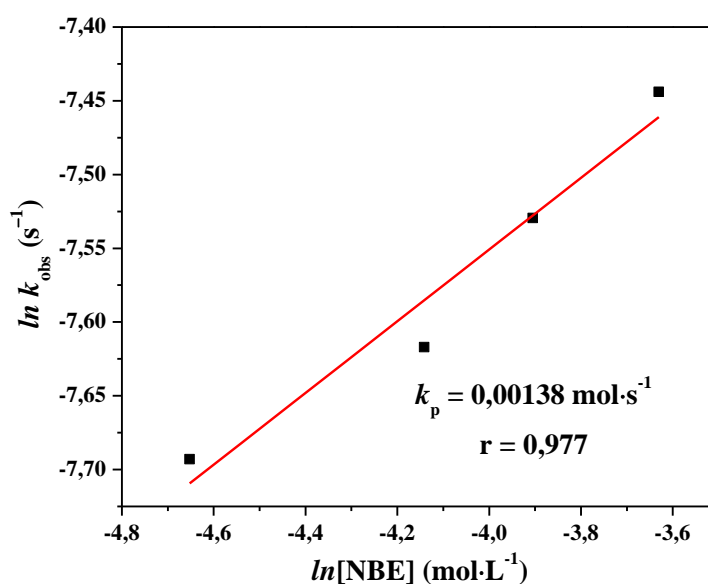
Fonte: O autor.

**Tabela 13:** Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a cinética de ROMP de NBE;  $[NBE]/[Ru] = 50-125$ ;  $[EDA/Ru] = 10$ ; a 25 °C, em  $CHCl_3$ .

<i>Temperatura</i> (°C)	$k_{obs}(s^{-1}).10^{-4}$	$[NBE] mol \cdot L^{-1}$
<b>25</b>	4,56	0,0095
	4,92	0,0159
	5,37	0,0201
	5,85	0,0265

Fonte: dados da pesquisa.

Através do ajuste linear das constantes obtidas em diferentes concentrações de NBE, plotando um gráfico de  $\ln k_{obs}$  em função da  $\ln[NBE]$  representado pela **Figura 47**, o valor de  $k_p$  obtido para a cinética de ROMP de NBE com o complexo 4 foi de  $1,38 \times 10^{-3} L \cdot mol^{-1} s^{-1}$ . O valor de  $k_p$  obtido para esse pré-catalisador assemelha-se a resultados observados na literatura para complexos de rutênio em reações de metátese de olefinas, o que pode indicar uma semelhança nas etapas de iniciação e propagação da reação de ROMP [51-52].



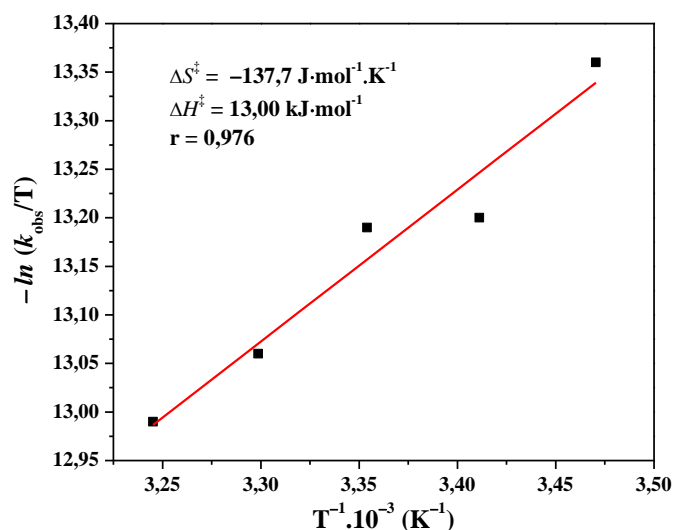
**Figura 47:** Gráfico de  $\ln k_{obs}$  em função da  $\ln [NBE]$  para reação de ROMP de NBE para o complexo 4;  $[NBE]/[Ru] = 50-100$  a 25 °C, em  $CHCl_3$ . Inserção do ajuste linear para determinação do valor de  $k_p$ .

Fonte: O autor.

A partir dos dados obtidos nos experimentos descritos anteriormente, foi possível a determinação dos parâmetros de ativação para o estado de transição desse sistema ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) para a reação de ROMP de NBE e, complexação do EDA ao centro de rutênio. A determinação da entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ) e entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) foram feitas utilizando a equação de Eyring (**Equação 1**)

$$\ln \frac{k_{\text{app}}}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

Os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  foram obtidos levando em conta os coeficientes angulares e extrapolação do coeficiente linear respectivamente, a partir de do ajuste linear do gráfico de  $-\ln(k_{\text{obs}}/T)$  em função de  $1/T$  (**Figura 48**), onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ). Os parâmetros termodinâmicos obtidos estão sumarizados na **Tabela 14**.



**Figura 48:** Gráfico de Eyring ( $-\ln(k_{\text{obs}}/T)$  vs  $1/T$ ). Estimativa dos parâmetros termodinâmicos do estado de transição para reação de ROMP de NBE e complexação do EDA ao centro metálico de rutênio; **a)**  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 50$ ; **b)**  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 30$ , em  $\text{CHCl}_3$ , 15-35 °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 14:** Parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos para a cinética de ROMP de NBE; [NBE]/[Ru] = 50; e [EDA/Ru] = 10; a 15-35 °C, em CHCl<sub>3</sub>.

<i>Entrada</i>	$\Delta S^\ddagger(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-$ 298,15 K
<b>[NBE]/[Ru]</b>	- 137,7	13,00	17,67	54,05

Fonte: dados da pesquisa.

Os valores de  $E_a$  e  $\Delta H^\ddagger$  (17,64 e 13,00 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectivamente) são próximos um do outro, sugerindo a viabilidade da reação. <sup>[51]</sup> Mecanismos de trocas associativas são fundamentados através da utilização das entropias de ativação, contudo, o uso das entropias também é consistente com mecanismos dissociativos que passam por uma etapa de associação de olefinas <sup>[52]</sup>.

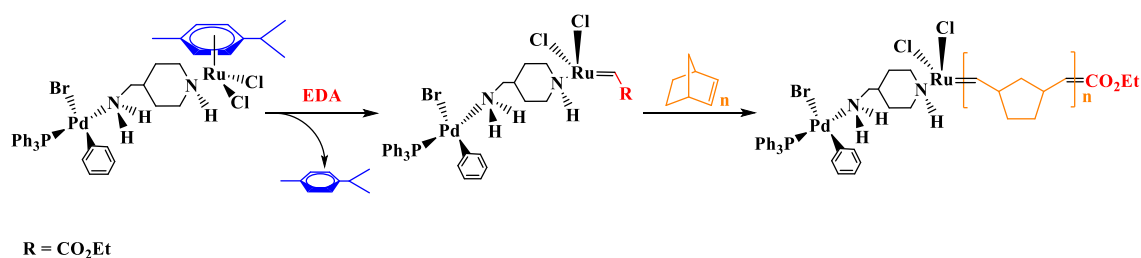
De acordo com a literatura, a obtenção de um valor de  $\Delta S^\ddagger$  negativo para a ROMP corrobora com a proposta de um mecanismo associativo, o que se espera para uma etapa bimolecular<sup>[53,54]</sup>. Um valor de  $\Delta S^\ddagger$  negativo demonstra que o movimento dos reagentes é altamente limitado no estado de transição durante a polimerização, permitindo uma maior flexibilidade do complexo ativado, possibilitando o progresso da reação ao longo do tempo. <sup>[55]</sup>

## 9 Estudo do mecanismo de reação

Uma proposta preliminar a ser estudada, para o mecanismo catalítico usando o pré-catalisador de Ru<sup>II</sup>/Pd<sup>II</sup> (complexo 4) na ROMP de NBE, foi elaborada com base nas observações experimentais obtidas e sistemas catalíticos similares na literatura. <sup>[56]</sup>

A formação da espécie metal carbeno (Ru=C) *in situ* (espécie ativa na reação de ROMP) pode ocorrer de forma associativa: com coordenação do carbeno (pela reação do complexo 4 com o EDA) sem que outro ligante deixe a esfera de coordenação ou, de forma dissociativa: onde a saída prévia de um ligante da esfera de coordenação ocorre para que então a ligação metal-carbeno seja formada. Estudos da literatura que utilizam pré-catalisadores do tipo areno-rutênio(II) em reações de ROMP mostram que a formação da espécie ativa está associada à labilização prévia do ligante *p*-cimeno <sup>[33,34]</sup>. Portanto, como o complexo 4 é uma espécie 18 e<sup>-</sup> (espécie A; Figura 49), isso implica na descoordenação de pelo menos um dos ligantes para que ocorra a reação de ROMP, nesse caso, pela labilização do ligante *p*-cimeno e coordenação do EDA, visto que trata de um

complexo de rutênio saturado eletronicamente e por coordenação. Esse comportamento corrobora com estudo de ROMP executado na presença de *p*-cimeno, onde não foi observado a formação de polímero de NBE. A partir dos estudos cinéticos da ROMP de NBE, os parâmetros termodinâmicos de ativação obtido para o complexo 4 mostram um valor de  $\Delta S^\ddagger$  negativo ( $-137,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), no qual corrobora com uma proposta de um mecanismo associativo na etapa de iniciação/propagação. Portanto, temos indícios de que o mecanismo para reações de ROMP para esse pré-catalisador ocorra com a coordenação do norborneno a um sítio disponível do metal, após a formação da espécie ativa. Obviamente, estudos experimentais adicionais precisam ser realizados para a observação dos intermediários, tais como o acompanhamento da reação do complexo 4 com EDA para se observar a saída de *p*-cimeno e a formação da ligação  $\{\text{Ru}=\text{CHCO}_2\text{Et}\}$  em solução por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e/ou a identificação da espécie ativa por espectrometria de massas pela observação do íon molecular ou de algum fragmento relevante resultante da formação dessa espécie.



**Figura 49:** Ilustração do mecanismo proposto para complexação do EDA ao complexo 4.

Fonte: O autor.

## 10 Conclusão

Os complexos inéditos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pipNH}_2)]$  (complexo 1),  $[(\text{NBE-Aril})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$  (complexo 2) e  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-Schiff-pip})\text{Pd}(\text{NBE-Aril})\text{PPh}_3]$  (complexo 3) foram sintetizados. O complexo 1 foi caracterizado por técnicas como FTIR, UV-Vis, RMN  $^1\text{H}$  e voltametria cíclica, aferindo o sucesso da síntese. O voltamograma cíclico do complexo 1 exibiu um processo irreversível em 1,43 V, associado à interconversão  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . Foram realizadas para o complexo 2 caracterizações por FTIR, UV-Vis e RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , visto que devido à formação de possíveis isômeros e dificuldade na solubilização, estudos mais avançados não foram realizados. Por sua vez, o complexo 3 apresentou uma solubilidade mínima e apenas caracterizações no estado sólido foram feitas com precisão e gerou um grande obstáculo para estudo em estado líquido. Nesse sentido, uma nova proposta de acoplamento para o complexo bimetálico ( $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{II}}$ ) foi realizada. O novo complexo sintetizado  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\mu\text{-pipNH}_2)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  (complexo 4) foi caracterizado por técnicas como FTIR, UV-Vis, RMN  $^1\text{H}$  e voltametria cíclica, onde, o complexo apresentou dois processos de oxidação em 1,36 e 1,70 V, que podem estar associados respectivamente às interconversões  $\text{Ru}^{\text{II/III}}$  e  $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ . Contudo, os estudos de RMN demonstraram a possibilidade da existência de dois isômeros para o composto obtido, e, desse modo, a necessidade de estudos mais avançados para aferir o sucesso da síntese. O precursor catalítico demonstrou uma boa atividade catalítica em reações de ROMP de NBE a 25 °C com a razão de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  de 5000 na presença de 5  $\mu\text{L}$  de EDA, com rendimentos de 60%. Esse comportamento não foi observado a 50° C, onde nas mesmas razões de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ , o catalisador teve um desempenho reduzido. Estudos cinéticos para a obtenção de constantes de velocidade e parâmetros termodinâmicos foram realizados para o complexo 4, assim como a realização de polimerização de NBE via ROMP utilizando excesso de ligante *p*-cimeno. O que por meio desses resultados, sugere-se que a reação de ROMP para o pré-catalisador de  $\text{Ru}^{\text{II/PdII}}$  deve ocorrer via mecanismo dissociativo, com a descoordenação do *p*-cimeno para a formação da espécie ativa  $\text{Ru}=\text{C}$ .

## Referencias

- 1- R. GEYER, J. R. Jambeck and K. L. Law, *Sci. Adv.* 2017, 3, 25–29.
- 2- LE, D.; Montembault, V.; Pascual, S.; Collette, F.; Héroguez, V.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* 2013, 4, 2168–2173.
- 3- CARVALHO-JR, V. P.; Ferraz, C. P.; Sá, J. L. S.; Lima Neto, B. S. *Quim. Nova*, **2012**, 35, 791–801.
- 4- GUO, L.; Liu, W.; Chen, C. *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, 2487–2494.
- 5- DRAGUTAN, V.; Dragutan, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5129–5147.
- 6- O. M. OGBA, N. C. Warner, D. J. O’Leary, R. H. Grubbs, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4510–4544.
- 7- BERNAERTS, K. V.; Du Prez, F. E. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 671–722.
- 8- MATSON, J. B.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2008**, 41, 5626–5631.
- 9- MORANDI, G.; Piogé, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Legoupy, S.; Fontaine, L.
- 10- JENKINS, A. D., Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T., & Suter, U. W. (1996). Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2287–2311.
- 11- HELD, D., & Kilz, P. (2005). Characterization of Polymers by Liquid Chromatography. *Macromolecular Symposia*, 231(1), 145–165.
- 12- J. SCHEIRS, W. Kaminsky, *Metallocene Based Polyolefins: Preparation, Properties And Technology*, John Wiley, New York, 2000.
- 13- J. FORSYTH, J.M. Perena, R. Benavente, E. Perez, I. Tritto, L. Boggioni, H.–H Brintzinger, Influence of the polymer microstructure on the thermal properties of cycloolefin copolymers with high norbornene contents, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 614–620.
- 14- SUO, HONGYI et al. Developments in compartmentalized bimetallic transition metal ethylene polymerization catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 372, p. 101-116, 2018.
- 15- DEALUDE, L., & Noels, A. F. (2005). Metathesis. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- 16- ZHANG, J.-H., Li, P., Hu, W.-P., & Wang, H.-X. (2015). Substituent effect of diimino-palladium (II) pincer complexes on the catalysis of Sonogashira coupling reaction. *Polyhedron*, 96, 107–112
- 17- REANY, O., & Gabriel Lemcoff, N. (2017). Light guided chemoselective olefin metathesis reactions. *Pure and Applied Chemistry*, 89(6).

- 18- SCHROCK, R. R. Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3748–3759 (2006).
- 19- GRUBBS, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3760–3765 (2006).
- 20- OLIVEIRA, Douglas P. et al. In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene. *Catalysis Today*, 2020.
- 21- CRUZ, Thais R. et al. Dual catalytic performance of arene-ruthenium amine complexes for norbornene ring–opening metathesis and methyl methacrylate atom–transfer radical polymerizations. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 34, n. 5, p. e5602, 2020.
- 22- GUO, L., Hu, X., Lu, W., Xu, G., Liu, Q., & Dai, S. (2021). Investigations of ligand backbone effects on bulky diarylmethyl-based nickel(II) and palladium(II) catalyzed ethylene polymerization and copolymerization. *Journal of Organometallic Chemistry*, 952, 122046.
- 23- MITSUSHIGE, Yusuke et al. Methylene-bridged bisphosphine monoxide ligands for palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and polar monomers. *ACS Macro Letters*, v. 7, n. 3, p. 305-311, 2018.
- 24- LI, MINGYUAN et al. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of neutral nickel (II) and palladium (II) complexes bearing aryloxy imidazolidin-2-imine ligands. *Organometallics*, v. 37, n. 7, p. 1172-1180, 2018.
- 25- MASSON, Gustavo H. C. et al. Ruthenium-nickel heterobimetallic complex as a bifunctional catalyst for ROMP of norbornene and ethylene polymerization. *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, v. 45, p. 11466-11473, 2021.
- 26- NISHAD, R. C., Kumar, S., & Rit, A. (2021). Hetero- and Homobimetallic Complexes Bridged by a Bis(NHC) Ligand: Synthesis via Selective Sequential Metalation and Catalytic Applications in Tandem Organic Transformations. *Organometallics*, 40(7), 915–926.
- 27- SABATER, S., Mata, J. A., & Peris, E. (2012). Dual Catalysis with an IrIII-AuIHeterodimetallic Complex: Reduction of Nitroarenes by Transfer Hydrogenation using Primary Alcohols. *Chemistry - A European Journal*, 18(20), 6380–6385.
- 28- COOPER, B. G., Napoline, J. W., & Thomas, C. M. (2012). Catalytic Applications of Early/Late Heterobimetallic Complexes. *Catalysis Reviews*, 54(1), 1–40.
- 29- SAMOJŁOWICZ, Cezary; BIENIEK, Michał; GRELA, Karol. Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands. *Chemical reviews*, v. 109, n. 8, p. 3708-3742, 2009.
- 30- BIELAWSKI, Christopher W.; GRUBBS, Robert H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.

- 31- ZANARDI, A., Mata, J. A., & Peris, E. (2009). Well-Defined Ir/Pd Complexes with a Triazolyl-diylidene Bridge as Catalysts for Multiple Tandem Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(40), 14531–14537.
- 32- XIAO, Anguo et al. Symmetric and Asymmetric Binuclear  $\alpha$ -Diimine Nickel (II) Complexes for Ethylene Polymerization. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, v. 38, n. 3, p. 137-144, 2019.
- 33- DRAGUTAN, V.; Dragutan, I. A resourceful new strategy in organic synthesis: Tandem and stepwise metathesis/non-metathesis catalytic processes. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 691, n. 24–25, p. 5129–5147, 2006.
- 34- Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. Ruthenium-based olefin metathesis catalyst bearing N-heterocyclic carbene ligands. *Chemical reviews*, v. 109, n. 8, p. 3708–3742, 2009.
- 35- YAGCI, Y.; Tasdelen, M. A. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 31, n. 12, p. 1133–1170, 2006.
- 36- WINKHAUS, G.; SINGER, H. Ruthen (II)-komplexe mit zweizähni gem cycloheptatrien und benzol. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 487-491, 1967
- 37- PAVIA DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. No. 6th ed. (CENGAGE LEARNING, ed.); 2014.
- 38- FULMER GR, Miller AJM, Sherden NH, et al. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*. 2010;29(9):2176-2179.
- 39- SINGH, A.; Singh, N.; Pande Y, D. S. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 642, 48—5718.
- 40- GLORIA, S.; Gupta, G.; Rao; ANNA, V.; Das, B.; Rao, K. M. *J. Coord. Chem.* 2011, 64, 4168
- 41- KLEIN, L. B., Thompson, J. O. F., Crane, S. W., Saalbach, L, Sølling, T. I., Paterson, M. J., Townsend, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, p. 25070-25079, 2016.
- 42- W. BIELAWSKI, R.H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 1–29
- 43- SCHROCK, R. R. Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3748–3759 (2006).
- 44- GRUBBS, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3760–3765 (2006).
- 45- GRABAN, E.; LEMKE, F. R. Stereoselective generation of Cis or trans olefins from the RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed diazo coupling of thyl diazoacetate. *Organometallics*, Washington, v. 21, n. 18, p. 3823–3826, 2002

- 46- Limwanich, W., Meepowpan, P., Kungwan, N., & Punyodom, W. (2016). Kinetic and mechanistic investigation of the ring-opening polymerization of l-lactide initiated by nBu<sub>3</sub>SnOnBu using <sup>1</sup>H-NMR. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119(2), 381–392.
- 47- IVIN, Kenneth John; MOL, Johannes C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. Elsevier, 1997.
- 48- TOMAZETT, V. K., Santos, W. G., & Lima-Neto, B. S. (2017). Infrared spectroscopy as an effective tool in ring-opening metathesis polymerization: monitoring the polymerization kinetics of norbornene with amine-based Ru catalysts in real time. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(2), 663–672.
- 49- SILVA, R. A. N., Borim, P., Fonseca, L. R., Lima-Neto, B. S., Silva Sá, J. L., & Carvalho-Jr, V. P. (2017). Non-carbene Complex [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(azocane)] as Active Catalyst Precursor for ROMP and ATRP. *Catalysis Letters*, 147(5), 1144–1152.
- 50- BORIM, P., Lima-Neto, B. S., Goi, B. E., & Carvalho, V. P. (2017). Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalysts precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. *Inorganica Chimica Acta*, 456, 171–178.
- 51- MISHRA, V., & Kumar, R. (2011). RAFT polymerization of N-vinyl pyrrolidone using prop-2-ynyl morpholine-4-carbodithioate as a new chain transfer agent. *Journal of Applied Polymer Science*, n/a–n/a.
- 52- WOLF, W. J., Lin, T.-P., & Grubbs, R. H. (2019). Examining the Effects of Monomer and Catalyst Structure on the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Journal of the American Chemical Society*.
- 53- BENVENUTA-TAPIA, J. J., Vivaldo-Lima, E., Tenorio-López, J. A., de los Ángeles Vargas-Hernández, M., & Vázquez-Torres, H. (2018). Kinetic analysis of the RAFT copolymerization of styrene and maleic anhydride by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 667, 93–101.
- 54- LODGE, T. P., & Muthukumar, M. (1996). Physical Chemistry of Polymers: Entropy, Interactions, and Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13275–13292.
- 55- MISHRA, V., & Kumar, R. (2011). RAFT polymerization of N-vinyl pyrrolidone using prop-2-ynyl morpholine-4-carbodithioate as a new chain transfer agent. *Journal of Applied Polymer Science*, n/a–n/a.
- 56- FERNANDES, H., Filgueiras, J. G., de Azevedo, E. R., & Lima-Neto, B. S. (2020). Real time monitoring by time-domain NMR of ring opening metathesis copolymerization of norbornene-based red palm olein monomer with norbornene. *European Polymer Journal*, 110048.