



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

Gustavo Henrique Cicero Masson

**Complexo bimetálico de Ru(II) e Ni(II) para catalisar reações
mecanicamente distintas: ROMP e Polimerização de
Etileno**

São José do Rio Preto

2021

Gustavo Henrique Cicero Masson

**Complexo bimetálico de Ru(II) e Ni(II) para catalisar reações
mecanicamente distintas: 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
2021

M419c Masson, Gustavo Henrique Cicero

Complexo bimetálico de Ru(II) e Ni(II) para catalisar reações mecanisticamente distintas: ROMP e Polimerização de Etileno / Gustavo Henrique Cicero Masson. -- São José do Rio Preto, 2021

92 p. : il., tabs.

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. Bimetálico. 2. Catalisador Multifuncional. 3. ROMP. 4. Etileno. I. Título.

Gustavo Henrique Cicero Masson

**Complexo bimetálico de Ru(II) e Ni(II) para catalisar reações
mecanicamente distintas: 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 de Carvalho Junior
UNESP – Presidente Prudente, SP
Orientador

Prof^ª. Dra. Ana Maria Pires
UNESP – Presidente Prudente, SP

Prof^ª. Dra. Katia Bernardo Gusmão
UFRGS – Porto Alegre, RS

Presidente Prudente
10 de Fevereiro de 2021

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Sônia Masson, por todo apoio e dedicação para que isto se tornasse realidade.

À minha “irmã”, Viviane Masson, que sempre esteve ao meu lado durante esta caminhada, sempre me apoiando e me dando força.

À toda minha família.

Aos integrantes da família LaCOM, que sempre me ajudaram quando precisei e tornaram o ambiente agradável de se trabalhar.

Ao meu orientador, Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior, por sempre ter me motivado a desenvolver este trabalho e dado todo o suporte necessário.

À minha coorientadora, Beatriz Eleutério Goi, por sempre manter o clima agradável em nosso laboratório e por sua prontidão em ajudar sempre quando preciso.

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto e sua aluna Daniele Martins pelas inúmeras análises de RMN, EPR e Análise Elementar, realizadas no IQ da USP de São Carlos.

Ao professor Antônio Eduardo da Hora Machado (Universidade Federal de Uberlândia – UFU), por ter nos ajudado com os cálculos teóricos.

Ao programa de pós-graduação do IBILCE.

Por último, porém mais importante, à Deus por sempre estar ao meu lado.

“O verdadeiro homem mede a sua força quando se defronta com o obstáculo.”

Antoine de Saint-Exupéry

Resumo

O complexo inédito de rutênio $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (**complexo 1**) foi sintetizado a partir da reação entre o precursor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ e o ligante 4-aminometil(piperidina). O complexo bimetálico inédito $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O})\text{-Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{pip}]$ (**complexo 2**) foi sintetizado a partir da reação entre o **complexo 1**, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e salicilaldeído. O ligante salicilideno-metil-piperidina (Schiff-pip) foi sintetizado pela reação entre o salicilaldeído e 4-(aminometil)piperidina. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, RMN de ^1H e $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e voltametria cíclica. O ligante sintetizado foi caracterizado por FTIR e RMN de ^1H . Os complexos **1** e **2** tiveram suas atividades catalíticas avaliadas para polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) de norborneno e polimerização de etileno. As polimerizações de norborneno via ROMP foram conduzidas variando parâmetros como volume de etildiazoacetato (fonte de carbeno), temperatura (25 e 50 °C) e tempo de reação (10-60 min). As melhores condições encontradas para o **complexo 1** foram $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 50 °C e 60 minutos. Para o **complexo 2**, as melhores condições encontradas foram $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 50 °C e 60 minutos. A massa molar apresentou uma ordem de magnitude de 10^5 Da com valores de índice de polidispersidade entre 1,26 a 3,70. As polimerizações de etileno foram conduzidas utilizando os complexos na presença de metilaluminoxano (MAO), variando de 700 a 2800 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ a 40 e 60 °C e pressão fixa de 116 psi de etileno. Não foi obtido polímeros ou oligômeros a partir das reações de polimerização empregando o **complexo 1**. Para o **complexo 2**, a melhor condição encontrada foi para 40 °C com $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 2100$ e 3 h de reação, obtendo uma atividade de 71,40 kg PE $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Os testes de polimerização demonstraram a bifuncionalidade na atividade do **complexo 2** para reações de ROMP de NBE e polimerização de etileno.

Palavra-chave: Bimetálico; Catalisador Multifuncional; Areno; ROMP; Norborneno; Eteno; Polinorborneno.

Abstract

The new ruthenium complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})((4\text{-methylamine})\text{-piperidine})]$ (**complex 1**) was synthesized by reacting $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})]_2$ and piperidine containing a functionalized primary amine (4-aminomethyl(piperidine)). The new bimetallic complex $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N,O})\text{-Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{piperidine}]$ (**complex 2**) was synthesized by reacting **complex 1**, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ and salicylaldehyde. The ligand salicylidene-methyl-piperidine (Schiff-pip) was synthesized by reaction between salicylaldehyde and 4-(aminomethyl)piperidine. The **complex 1** and **2** was characterized by UV-Vis, FTIR, ^1H and $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and cyclic voltametry. The ligand was characterized by FTIR and ^1H NMR. The catalytic activities of **complex 1** and **2** were evaluated for Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) and ethylene polymerization. The norbornene polymerization via ROMP was conducted varying parameters as ethyldiazoacetate volume (carbene source), temperature (25 and 50 °C) and reaction time (10-60 minutes). The best conditions found for **complex 1** was $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 50 °C and 60 minutes. The best condition found for **complex 2** was $V_{\text{EDA}} = 5 \mu\text{L}$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 50 °C and 60 minutes. The molar weight showed an order of magnitude about 10^5 Da with PDI values varying between 1.26 and 3.70. The ethylene polymerization was conducted using both complexes (**1** and **2**) in the presence of methylaluminoxane (MAO), ranging $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ ratio from 700 to 2100 at 40 or 60 °C and pressure of ethylene was set at 116 psi. No polymer or oligomer was obtained for **complex 1**. For **complex 2**, the best condition found was 40°C using $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 2100$, getting an activity of $71,40 \text{ kg PE (mol Ni)}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The polymerization tests demonstrated the bifunctional activity of Ru-Ni as catalyst for ROMP of norbornene and ethylene polymerization.

Keywords: Bimetallic; Multifunctional catalysts; Arene; ROMP; Norbornene; Ethene; Polynorbornene.

Lista de Figuras

Figura 1 Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.	16
Figura 2 Mecanismo para Polimerização por Metátese via Abertura de Anel (ROMP).	17
Figura 3 Catalisadores de Schrock a base de molibdênio e titânio.	18
Figura 4 Catalisadores de Grubbs de 1, 2 e 3ª geração.	19
Figura 5. Ilustração da formação in situ da espécie ativa do catalisador: sistema com estrutura banqueta de piano do tipo η^6 .	19
Figura 6. Ilustração do mecanismo de polimerização do etileno mediado por complexo metálico.	21
Figura 7 Acoplamento de dois mecanismos incompatíveis utilizando apenas um catalisador através da catálise tandem.	22
Figura 8 Proposta de trabalho para o acoplamento de dois mecanismos incompatíveis: ROMP e polimerização de etileno.	26
Figura 9 Reação de formação do ligante Schiff-pip.	33
Figura 10 Reação de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.	34
Figura 11 Reação de formação do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$.	35
Figura 12. Reação de formação do complexo precursor $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	35
Figura 13. Desprotonação da Schiff-pip.	36
Figura 14 Reação Proposta de complexação para formação de $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$.	37
Figura 15 Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})]_2$.	37
Figura 16 Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})\text{pip}(4\text{-metilamina})]$.	38
Figura 17 Reação de formação do complexo 2 .	39
Figura 18. Esquema da proposta 1 de rota sintética.	40
Figura 19 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde claro) e PPh_3 (azul).	41
Figura 20 Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; $[\text{Ni}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.	43

Figura 21 Espectro vibracional na região do infravermelho do $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde), $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (vermelho) e clorobenzeno (azul).	44
Figura 22 Espectro vibracional na região do infravermelho do 4-(aminometil)piperidina (marrom), salicilaldeído (verde) e Schiff-pip (laranja).	46
Figura 23 Espectro de RMN de ^1H da Schiff-pip em CDCl_3 .	47
Figura 24 Espectro vibracional na região do infravermelho do $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (vermelho), $[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ (azul) e Schiff-pip (verde).	48
Figura 25 Esquema da rota sintética da proposta 2.	50
Figura 26 Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ em CDCl_3 .	51
Figura 27 Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 e o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 0,1\text{ mmol.L}^{-1}$.	53
Figura 28 Cálculo experimental da absorvidade molar para o complexo 1 .	54
Figura 29 Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre 4-(aminometil)piperidina (azul), complexo 1 (laranja) e $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ (vinho).	55
Figura 30 Espectro de RMN de ^1H do complexo 1 em CDCl_3 .	56
Figura 31 Otimização da estrutura do complexo 1 .	57
Figura 32 Comparação entre espectro de linhas teórico teórico e experimental para complexo 1 .	58
Figura 33 Voltamograma cíclico do complexo 1 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; $[\text{Ru}] = 1,0\text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$.	59
Figura 34 Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2 , precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e complexo 1 em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$.	61
Figura 35 Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo 1 (laranja), complexo 2 (vermelho) e $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva).	63

Figura 36 Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo 2 (vermelho) e da base de Schiff-pip livre (preto).	64
Figura 37 Espectro de RMN de ^1H do complexo 2 em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.	65
Figura 38 Comparação entre espectro de RMN ^1H do Complexo 1 e Complexo 2	66
Figura 39 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 2 em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.	67
Figura 40 MALDI-TOF do complexo 2 .	68
Figura 41 Otimização da estrutura do complexo 2 .	69
Figura 42 Comparação entre espectro teórico e experimental para complexo 2 .	70
Figura 43 Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	71
Figura 44 Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0,8 a 1,6 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	72
Figura 45 Voltamograma cíclico do complexo 1 em CH_2Cl_2 à 25°C . $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em 0,8 V até 1,6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mV.s^{-1} . <i>Gráfico inserido:</i> Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	73
Figura 46 Mecanismo proposto para complexação do EDA ao complexo 1 , iniciação e propagação.	74
Figura 47 Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 1 monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). $[\text{Ru}] = 0,23 \text{ mmol}$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ em DCM a 25°C .	75
Figura 48 Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no complexo 1 monitorado em 400 nm a cada 30 segundos. $[\text{Ru}] = 0,228 \text{ mmol}$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ em DCM a 15, 20, 30 e 35°C .	76
Figura 49. Dependência do $\ln k_{\text{obs}}$ com a inverso da temperatura em	77

Kelvin, segundo a equação de Arrhenius.

Figura 50. Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no **complexo 2** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). $[Ru] = 0,23 \text{ mmol}$ e $[EDA]/[Ru] = 56$ em DCM a 25 °C.

Figura 51. Dependência do rendimento em função da quantidade de EDA em volume. $[NBE]/[Ru] = 5000$ e 60 minutos de reação em DCM.

Figura 52. Dependência do rendimento, M_n e $\bar{D}$ (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o **complexo 1** em função do tempo a 25 e 50 °C. Condições: $[NBE]/[Ru] = 5000/1$; EDA = 5 μL ; CHCl_3 como solvente. Valores de M_n e $\bar{D}$ determinados por GPC.

Figura 53. Dependência do rendimento, M_n e $\bar{D}$ (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o **complexo 2** em função do tempo a 50 °C. Condições: $[NBE]/[Ru] = 5000/1$; EDA = 5 μL ; CHCl_3 como solvente. Valores de M_n e $\bar{D}$ determinados por GPC.

Figura 54. Dependência da atividade catalítica para polimerização de etileno utilizando o complexo 2 em função da razão de $[Al]/[Ni]$. Condições: 7 μmol de catalisador; 75 mL de tolueno; 116-psi de pressão de etileno; $\text{kg PE (mol Ni)}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Figura 55. Mecanismo proposto para reações de polimerização de etileno utilizando o **complexo 2** como catalisador.

Figura 56. Espectro de FTIR dos polietilenos obtidos utilizando **complexo 2** como catalisador.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.	29
Tabela 2. Principais bandas para formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	42
Tabela 3. Valores teóricos e experimentais da Análise Elementar de C e H para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	42
Tabela 4. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ e clorobenzeno	45
Tabela 5. Valores teóricos e experimentais da análise elementar de C, H para $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	45
Tabela 6. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-(aminometil)piperidina, Schiff-pip e salicilaldeído	46
Tabela 7. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ e Schiff-pip	49
Tabela 8. Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 1	52
Tabela 9. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$, Complexo 1 e 4-(aminometil)pip	55
Tabela 10. Parâmetros geométricos para complexo 1 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°)	57
Tabela 11. Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 2	60
Tabela 12. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, complexo 2 e 1	64
Tabela 13. Parâmetros geométricos para complexo 2 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°)	69
Tabela 14. Dados de polimerização de etileno ^a usando complexo 2 .	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ROMP	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
EDA	Etildiazoacetato
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
C₂D₆OS	Dimetilsulfóxido deuterado
NBE	Norborneno
PolinBE	Polinorborneno
MAO	Metilaluminoxano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
<i>E</i>_{pa}	Potencial de Pico Anódico
<i>E</i>_{pc}	Potencial de Pico Catódico
<i>E</i>_{1/2}	Potencial de meia-onda
<i>I</i>_p_c	Corrente de pico catódico
<i>I</i>_p_a	Corrente de pico anódico
GPC	Cromatografia de permeação em gel
M_n	Massa molar numérica média
IPD	Índice de polidispersidade
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
IL	Transferência de carga Intra-Ligante
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP	16
1.2 Polimerização de Etileno	20
1.3 Catálise Tandem	21
1.4 Planejamento dos catalisadores	22
1.4.1 Escolha dos metais utilizados	24
1.4.2 Escolha dos ligantes utilizados	24
2 OBJETIVOS	27
3 PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 Procedimentos Gerais	29
3.2 Instrumentação e análises	30
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	30
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	30
3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	30
3.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	30
3.2.5 Análise Elementar	31
3.2.6 MALDI-TOF	31
3.2.7 Voltametria cíclica	31
3.2.8 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)	32
3.2.9 Calorimetria (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - DSC)	32
3.2.10 Polimerização de etileno	32
3.2.11 Reações de ROMP	33
3.3 Sínteses	33
3.3.1 Síntese do ligante Salicilideno-metil-piperidina (Schiff-pip)	33
3.3.2 Síntese do complexo precursor [Ni(PPh₃)₂Cl₂]	34
3.3.3 Síntese do complexo precursor [(Ph)Ni(PPh₃)₂Cl]	34
3.3.4 Síntese do complexo [(Ph)Ni(PPh₃)(Schiff-pip)]	36

3.3.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$	37
3.3.6 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})\text{pip}(4\text{-metilamina})]$ (complexo 1).	37
3.3.7 Síntese do complexo bimetalico Ni(II)-Ru(II) $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O})\text{-Ru}(p\text{-cimen})\text{pip}]$ (complexo 2)	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Caracterizações para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	41
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	41
4.1.2 Análise elementar para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	42
4.1.3 Voltametria Cíclica do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	42
4.2 Caracterizações do complexo precursor $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	43
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho - (FTIR)	43
4.2.2 Análise elementar para $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	45
4.3 Caracterizações do ligante Schiff-pip	45
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)	45
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H)	47
4.4 Caracterização do complexo $[(\text{Ph})(\text{NiPPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$	48
4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)	48
4.5 Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$	51
4.5.1 Ressonância magnética nuclear de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$	51
4.6 Caracterizações do complexo 1	52
4.6.1 Análise Elementar	52
4.6.2 Espectroscopia na região do UV-Vis	52
4.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	54
4.6.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H do complexo 1	55
4.6.5 Otimização da estrutura do complexo 1 (DFT).	57
4.6.6 Voltametria Cíclica	58
4.7 Caracterizações do complexo bimetalico (complexo 2)	60
4.7.1. Análise Elementar	60

4.7.2 Espectroscopia na região do UV-Vis	60
4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	62
4.7.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H	64
4.7.5 Ressonância magnética nuclear de ^{13}P $\{^1\text{H}\}$	66
4.7.6 MALDI-TOF	67
4.7.7 Otimização da estrutura do complexo 2 (DFT).	68
4.7.8 Voltametria Cíclica	70
4.8 ROMP de NBE	73
4.9 Polimerizações de Etileno	82
5 CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Sistemas catalíticos são frequentemente requeridos para produção de determinados produtos, uma vez que possibilitam a utilização de condições mais brandas, poupando custos energéticos e de engenharia. Em especial, a produção de poliolefinas representa um mercado bilionário no mundo todo. Assim, a ideia do desenvolvimento de catalisadores multifuncionais que possam atuar em mecanismos incompatíveis na polimerização de olefinas tem atraído a atenção dos pesquisadores, levando à produção de polímeros inéditos, bem-definidos e com diferentes propriedades para possíveis aplicações em áreas emergentes [1-4].

Considerando a necessidade da síntese de poliolefinas com características bem definidas como consequência do controle do crescimento da cadeia polimérica, a ROMP e a polimerização de etileno tornam-se bastante atrativas. Ambas as técnicas permitem modular a esfera de coordenação através da escolha dos metais e dos ligantes a serem utilizados, permitindo, assim, planejar polímeros de acordo com as características desejadas [5-7].

1.1 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 duas novas olefinas como ilustrado na **Figura 1**.

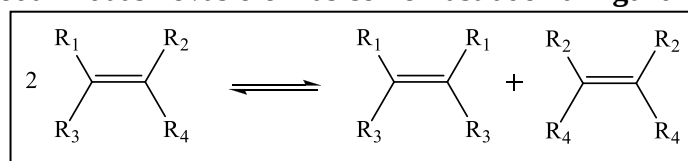


Figura 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

A Polimerização por Abertura de Anel via Metátese (ROMP) é uma técnica de polimerização de olefinas cíclicas para formar espécies lineares e com altas massas molares. Seu mecanismo é baseado na metátese de olefinas, onde a ligação [LM=CHR] media a propagação, sendo a tensão do anel da espécie monomérica a força motriz para o rompimento da olefina [8].

Através da coordenação da olefina ao centro metálico contendo a ligação metal-carbeno, há um rompimento do anel. Esta ligação metal-carbeno é mantida até o final da polimerização, o que garante a polimerização viva. Nesta etapa, a riqueza eletrônica do metal é de extrema importância para que os elétrons possam popular os orbitais $p-\pi^*$ da olefina, diminuindo a ordem de ligação e, conseqüentemente, quebrando-a para enfim concluir a etapa de iniciação. Com isto, o crescimento da cadeia polimérica se propaga até que se estimule a terminação através da adição de agentes de transferência de cadeia. Por se tratar de uma polimerização “viva”, o processo ocorre até o total consumo do monômero, ou até a adição de um agente de transferência de cadeia. O mecanismo geral para ROMP é mostrado na **Figura 2** [8].

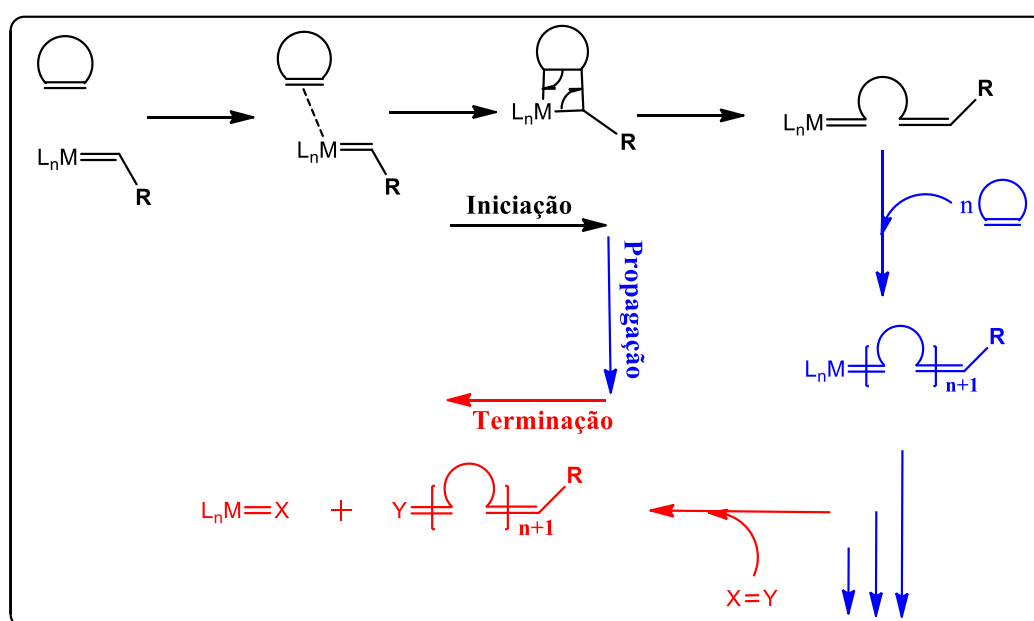


Figura 2. Mecanismo para Polimerização por Metátese via Abertura de Anel (ROMP).

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

Por ser uma polimerização “viva”, a ROMP apresenta a possibilidade da síntese de copolímeros em bloco pela adição sequencial de outros monômeros, o que pode nos levar a obter um produto com propriedades desejadas, de acordo com as necessidades. Além disso, a possibilidade de funcionalização como monômeros de outras reações de polimerização nas extremidades das cadeias aumenta a perspectiva da obtenção de materiais poliméricos com mecanismos incompatíveis, que será abordado mais a frente [9].

Dentre as classes de compostos utilizados para reações de ROMP, há aqueles que necessitam da utilização de um co-catalisador para gerar a espécie ativa, e outros que já possuem a ligação $L_nM=C$.

➤ Catalisadores de Schrock

Os catalisadores de Schrock (**Figura 3**) são mais eficientes que os sistemas mais antigos para ROMP, uma vez que já são espécies ativas para as reações de ROMP, não necessitando de um co-catalisador. Entretanto, as polimerizações via ROMP feitas a partir destes catalisadores resultam em baixos rendimentos, além de um alto índice de polidispersidade dos polímeros. Além disso, os catalisadores de Schrock apresentam alta oxofilicidade, o que os tornam muito reativos frente a grupos orgânicos funcionais [9-12].

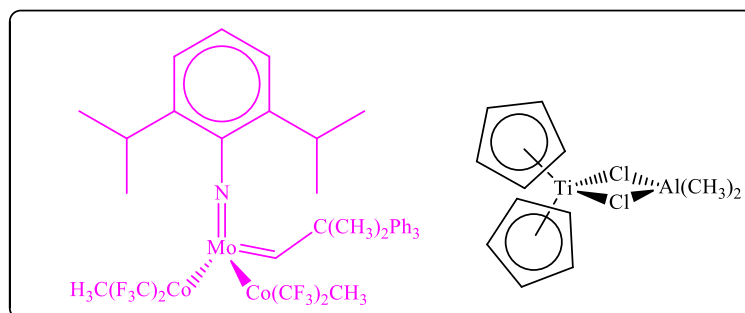


Figura 3. Catalisadores de Schrock a base de molibdênio e titânio.

Fonte: Autoria própria.

➤ Catalisadores de Grubbs

O catalisador de Grubbs de 1ª geração já possui em sua estrutura a ligação metal-carbeno, sendo ativo para reações de ROMP sem a necessidade da utilização de um co-catalisador, além de ser relativamente estável ao ar. Este catalisador, além de revolucionário para reações de metátese de olefinas, também foi precursor para síntese do então conhecido como catalisador de Grubbs de 2ª geração (**Figura 4**), que resultou no prêmio Nobel de Química em 2005 para os autores Y. Chauvin (Institut Français du Pétrole; Rueil-Malmaison, France), R. H. Grubbs (California Institute of Technology, Caltech; Pasadena, CA, USA) e R. R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, MIT; Cambridge, MA, USA). Os polímeros produzidos a partir destes catalisadores apresentam baixa polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,1$) e cadeias lineares, possuindo assim estruturas bem-definidas e altas massas molares [13]. A **Figura 4** ilustra os catalisadores de Grubbs de 1ª, 2ª e 3ª geração.

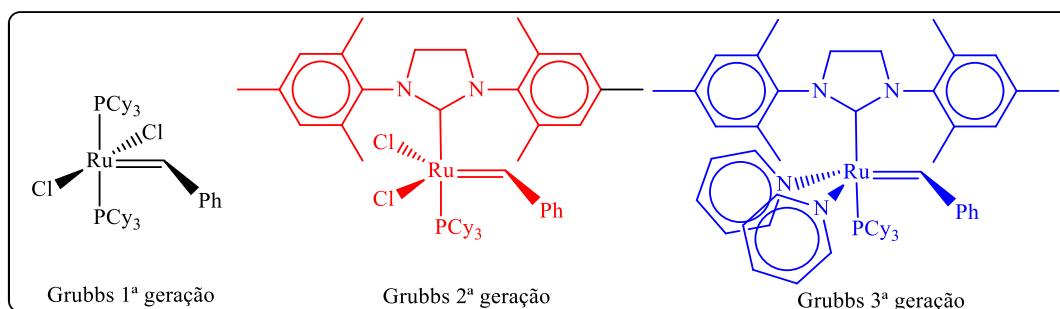


Figura 4. Catalisadores de Grubbs de 1, 2 e 3ª geração.

Fonte: Autoria própria.

Embora a alta eficiência destes catalisadores seja comprovada devido à alta densidade eletrônica no centro metálico de rutênio fornecida pelos ligantes altamente doadores (principalmente em Grubbs 2ª e 3ª geração), os custos para produção dos mesmos são muito altos, além de possuírem patentes, sendo restritos ao uso exclusivo para pesquisa.

➤ Catalisadores gerados *in situ*

Outra opção amplamente estudada para reações de metátese de olefinas são os catalisadores gerados *in situ* que, a partir da adição de reagentes que gerem a espécie ativa metalo-carbeno do tipo $[L_nM=CHR]$, como ilustrado na **Figura 5** [14-16].

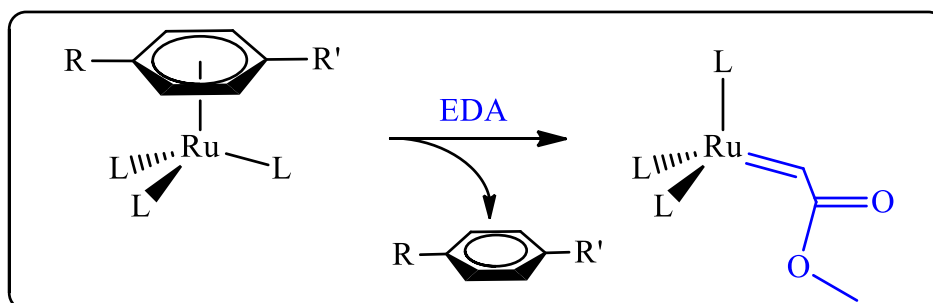


Figura 5. Ilustração da formação *in situ* da espécie ativa do catalisador: sistema com estrutura banqueta de piano do tipo η^6 .

Fonte: Autoria própria.

Em especial, complexos planejados de rutênio(II) contendo o ligante *p*-cimeno e aminas doadoras de densidade eletrônica em sua esfera de coordenação foram reportadas na literatura, sendo promissoras para reações de metátese de olefinas, além de serem relativamente estáveis e possuírem baixa oxofilicidade, tendo a possibilidade de reagir com monômeros funcionalizados sem que ocorra reações indesejadas, dada suas preferências eletrônicas por olefinas, uma vez que o íon Ru^{II} é um bom doador- π pela sua

riqueza eletrônica e extensão radial, possibilitando estabelecer retrodoação com o ligante [5-7].

1.2 Polimerização de Etileno

Da mesma forma, diversos estudos dos mais variados sistemas catalíticos para obtenção de polietileno são de grande interesse, pois possibilitam a obtenção de materiais com diferentes propriedades físico-químicas, de acordo com as condições empregadas e modulações na esfera de coordenação [17].

Visando a obtenção de copolímeros com propriedades e características moldáveis é imprescindível que o processo de polimerização ocorra de maneira controlada. De encontro com tal necessidade, a polimerização de etileno mediada por complexos de coordenação produz polímeros com uma estreita distribuição de massa molar e uma microestrutura bem definida.

A polimerização de etileno é iniciada pela coordenação da olefina ao complexo metálico monoalquilado ao sítio vacante para ocorrer a formação do intermediário metalo-ciclobutano, seguido de uma migração para a formação da primeira unidade polimérica. Na etapa de propagação, o complexo metálico monoalquilado reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma sequência de reações. Este processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal alquil continua presente em uma das extremidades do polímero (**Figura 6**) [18].

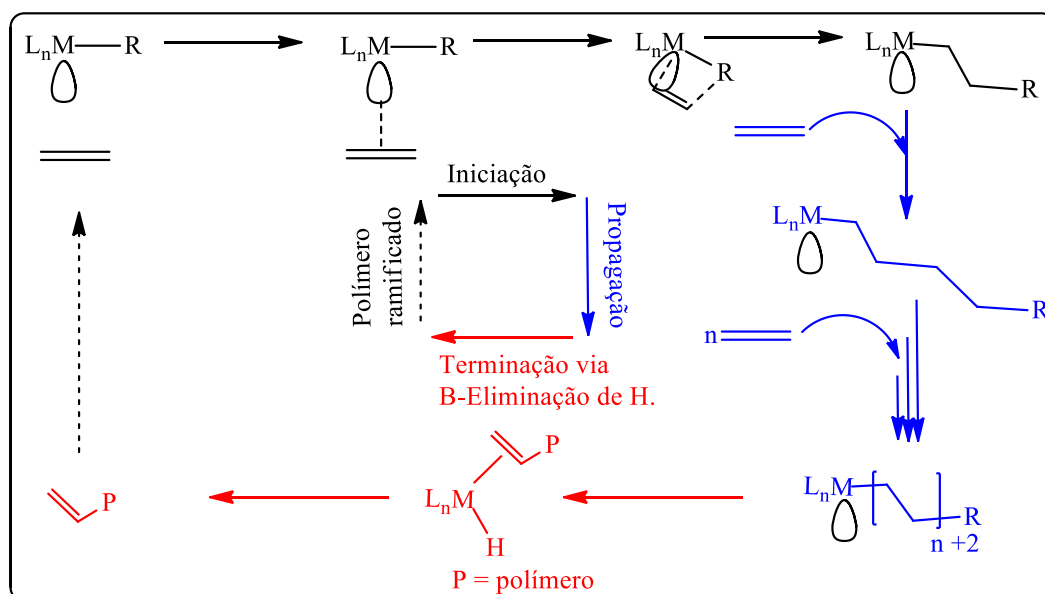


Figura 6. Ilustração do mecanismo de polimerização do etileno mediado por complexo metálico.

Fonte: Autoria própria.

Sistemas catalíticos utilizados nas reações de polimerização de etileno, o impedimento estérico que o ligante exerce no centro metálico, temperatura, pressão de etileno e co-catalisadores estão diretamente envolvidos com a frequência de ramificações dos polímeros/oligômeros no processo da reação através da β -eliminação de hidreto, inferindo nas características dos materiais poliméricos obtidos. Assim, diversos sistemas catalíticos de complexos de coordenação para produção de polietileno foram desenvolvidos e são estudados até hoje [19-22].

1.3 Catálise Tandem

Um grande número de copolímeros tem sido desenvolvido a partir de reações de polimerização mecanisticamente incompatíveis utilizando etapas sequenciais, onde o primeiro polímero é obtido, isolado e então, submetido a outro processo de polimerização distinto [3, 4, 23-29]. Este método apresenta como desvantagem a necessidade de proteção da espécie intermediária, além de conter um grande número de catalisadores e iniciadores presentes no sistema, dependendo de quantas etapas são requeridas para se chegar ao produto desejado [4]. Desta forma, visando solucionar esta dificuldade na obtenção de copolímeros, a catálise tandem tem-se demonstrado promissora, já que a síntese do copolímero é realizada em apenas uma etapa.

Entende-se por catálise tandem, o acoplamento de dois ou mais mecanismos incompatíveis em apenas um sistema através da cooperação entre monômeros, catalisadores e demais reagentes presentes naquele meio reacional (**Figura 7**).

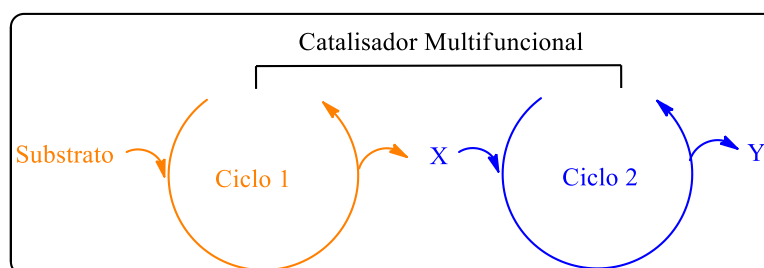


Figura 7. Acoplamento de dois mecanismos incompatíveis utilizando apenas um catalisador através da catálise tandem.

Fonte: Adaptado de BERNAERTS (2006).

Desta maneira, o substrato entra no ciclo catalítico 1, gerando um produto X, o qual entra num segundo ciclo catalítico do mesmo catalisador, gerando o produto Y. Isto torna o processo de obtenção de copolímeros mais simplificado.

1.4 Planejamento do catalisador

O grupo de Catálise Organometálica e Materiais desenvolve uma linha de pesquisa relacionada com o planejamento de sistemas catalíticos capazes de mediar diferentes mecanismos de polimerização. Neste trabalho, o objetivo principal é desenvolver um catalisador bifuncional. Contudo, entende-se que para atender as especificidades de cada mecanismo catalítico é necessário planejar o catalisador no aspecto da escolha dos metais, para atuarem nos mecanismos requisitados, além dos ligantes que irão perfazer sua esfera de coordenação.

O presente trabalho deu-se origem com base na experiência do grupo em reações de ROMP, aliado ao desafio de desenvolver um sistema catalítico bifuncional capaz de catalisar duas reações mecanisticamente incompatíveis, ROMP e polimerização de etileno. Contudo, é importante acrescentar que o histórico dos trabalhos já realizados no grupo tem uma importância pontual no planejamento desta proposta de um sistema heterobimetálico. A escolha do fragmento de rutênio se inicia com o trabalho de mestrado da aluna Thaís Regina Cruz que desenvolveu um trabalho intitulado *Aminas cíclicas como*

ligantes ancilares em complexos [RuCl₂(p-cimeno)(amina)]: Catalisadores duais promissores para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila, o qual visava entender as contribuições estéricas e eletrônicas causadas por diferentes ligantes nas reações de polimerização via ROMP e ATRP, sendo estas aminas cíclicas de cinco, seis e sete membros. Neste trabalho, foi observado que inserção de aminas cíclicas em sistemas [RuCl₂(p-cimeno)L] contribuem com o efeito σ -doador ao centro metálico, ponto fundamental para as reações de polimerização via ROMP. Este trabalho gerou uma publicação intitulada “*Dual catalytic performance of arene-ruthenium amine complexes for norbornene ring opening metathesis and methyl methacrylate atom transfer radical polymerizations*” na revista *Applied Organometallic Chemistry* [14].

Nesta mesma linha, o então aluno de iniciação científica Douglas Poletto de Oliveira desenvolveu o trabalho intitulado *In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene* para avaliar o efeito de ligantes do tipo ciclo-alquilaminas no mesmo sistema [RuCl₂(p-cimeno)(L)]. Os dados obtidos neste trabalho corroboraram com o fato do aumento na atividade catalítica pela inserção de aminas, desta vez ciclo-metilaminas, à esfera de coordenação [30].

Sobre a escolha do fragmento de níquel, esta foi pautada nos estudos reportados na literatura acerca do potencial catalítico de complexos de Ni^{II} com bases de Schiff em reações de polimerização de etileno, demonstrando bons resultados [31-33].

Recentemente, muita atenção tem sido atraída para estudo de complexos bimetálicos envolvendo metais heteronucleares [34-37]. As razões para investigação de materiais contendo diferentes centros metálicos são diversas, mas a principal é pela multifuncionalidade que complexos heterobimetálicos podem fornecer. Uma das áreas na qual complexos bimetálicos têm alcançado grande progresso é certamente nas catálises de polimerizações, principalmente nas polimerizações utilizando α -olefinas [38-40].

Motivados pelos dados obtidos a partir do grupo de pesquisa e de resultados reportados na literatura, desenvolvemos um catalisador bifuncional contendo um fragmento p-cimeno-rutênio(II) para iniciar a ROMP e um fragmento fosfina-níquel(II)-(N,O-Schiff) para iniciar as reações de polimerização de etileno.

1.4.1 Escolha dos metais utilizados

No que se refere a polimerização de etileno, há estudos utilizando diversos metais para tal aplicação. Em especial, os catalisadores de níquel se tornaram muito atraentes devido à elevada atividade catalítica, possibilidade de controle da microestrutura do polímero em crescimento e baixa oxofilicidade, podendo assim polimerizar monômeros polares [18, 41, 42]. Além disso, é importante apresentar algumas das principais características da reatividade/versatilidade dos catalisadores de níquel, particularmente em catálise homogênea. O níquel doa prontamente elétrons d para receptores π , de modo que a ligação de olefinas é facilmente ativada. Outro fator importante que os tornam competitivos é a grande versatilidade e disponibilidade de síntese desses complexos, expandindo a possibilidade de modulação da reatividade e seletividade dos catalisadores. Finalmente, o custo relativamente baixo dos complexos de níquel, em comparação com seus correspondentes mais caros da segunda e terceira série de transição, fornece uma motivação para sua utilização em catálise.

Em relação aos metais utilizados nas reações de ROMP, o rutênio é uma escolha muito atrativa devido a sua riqueza eletrônica, possibilidade de obtenção de compostos com diversos estados de oxidação e sua extensão radial, possibilitando a coordenação de um amplo número de ligantes em sua esfera de coordenação. Desta forma, os catalisadores contendo Ru(II) são muito empregados nas reações de ROMP, uma vez que este metal é um bom doador- π com configuração $4d^6$, favorecendo a retrodoação com olefinas [5, 7, 8]. Tal característica torna os complexos de Ru(II) uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP.

1.4.2 Escolha dos ligantes utilizados

No que diz respeito aos complexos de rutênio, ligantes com vários sítios de coordenação são requisitados devido à alta estabilização do centro metálico. Assim, o ligante *p*-cimeno pode ser uma opção interessante, uma vez que há a coordenação deste ligante através de três átomos de carbono. Embora as aminas alifáticas só fazem ligações- σ , uma vez que o átomo de nitrogênio não tem orbitais d para retrodoação com o metal, tem-se observado que a capacidade doadora- σ da amina piperidina ao centro de rutênio no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ em reações de ROMP, atua de maneira importante com sua densidade eletrônica na ativação direta dos respectivos monômeros [43, 44].

As bases de Schiff são ligantes capazes de estabilizar centros metálicos em estados de baixa oxidação (tal como Ni^{II}). Esta é uma consequência direta da presença de orbitais π^* de baixa-energia pertencentes ao ligante, que são capazes de aceitar densidade eletrônica advinda do metal, fazendo com que uma ligação de retrodoação π seja estabelecida. As bases de Schiff podem facilmente ter suas estruturas modificadas, a fim de que os efeitos estéricos e eletrônicos sobre o centro metálico sejam modulados.

Para que as reações de polimerização de etileno ocorram, é necessário um sítio vacante disponível no metal para que o monômero se coordene ao metal, no caso, de níquel. Assim, a trifenilfosfina se torna interessante como um ligante em complexos planejados para esta finalidade, uma vez que é um ligante lábil.

Com este trabalho, buscou-se realizar o planejamento e desenvolvimento de novos catalisadores multifuncionais de rutênio/níquel ativos e seletivos envolvendo o uso de ligantes simples, de fácil preparação e de baixo custo, que se mostrem robustos frente à oxidação e à umidade. Em particular, procura-se sintonizar as propriedades eletrônicas e estéricas nos dois centros metálicos (Ru^{II} e Ni^{II}) utilizando a combinação de ligantes, de modo a alcançar um ajuste ideal que proporcione ao complexo bimetálico uma boa reatividade quando atuando simultaneamente e independentemente em cada reação, polimerização de etileno e ROMP. Para isto, utilizamos sistemas similares aos reportados na literatura para ambos os metais e, conseqüentemente, ambos mecanismos de polimerização. Desta forma, o complexo bimetálico inédito foi planejado para conter um centro metálico de Ru^{II} com quatro ligantes em sua esfera de coordenação, sendo um *p*-cimeno, dois cloretos e uma amina cíclica de 6 membros, esperando atingir uma estrutura de banqueta de piano, como já reportado na literatura em trabalhos similares, para catalisar as reações de ROMP de norborneno [14]. Já no fragmento de Ni^{II} , este atuará nas polimerizações de etileno e terá três ligantes em sua esfera de coordenação, sendo um deles uma base de Schiff do tipo N,O, uma PPh_3 e um cloreto, esperando atingir uma geometria quadrado planar distorcida, como já demonstrado na literatura em complexos similares [45]. Após aplicação individual em cada um dos mecanismos, pretende-se acoplá-los através de uma catálise tandem, onde a espécie propagante da polimerização de etileno contenha uma funcionalização de olefina cíclica, a fim de ser consumida como um monômero no sistema catalítico da reação de ROMP, como ilustrado na **Figura 8**.

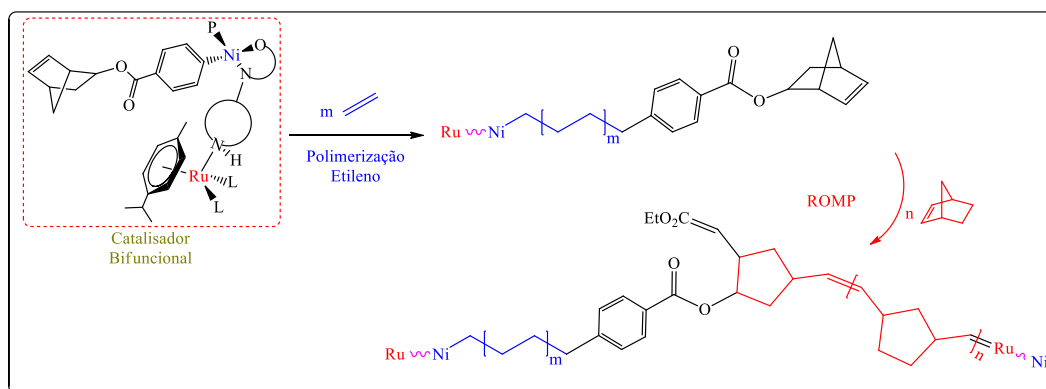


Figura 8. Proposta de trabalho para o acoplamento de dois mecanismos incompatíveis: ROMP e polimerização de etileno.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

2 OBJETIVOS

✓ **Objetivo geral**

- Sintetizar um complexo bimetálico inédito para atuar em reações mecanisticamente distintas: ROMP e polimerização de etileno.

✓ **Objetivos específicos**

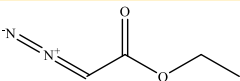
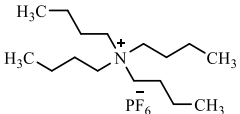
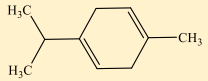
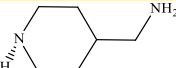
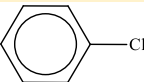
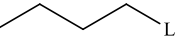
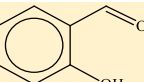
- Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(4\text{-aminometil-piperidina})]$ (**complexo 1**) e $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(4\text{-aminometil-piperidina})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (**complexo 2**);
- Aplicar os complexos sintetizados em reações de ROMP de norborneno (NBE) (complexos **1** e **2**) e polimerização de etileno (**complexo 2**);
- Estabelecer relações dos polímeros obtidos com os complexos sintetizados e condições reacionais;
- Avaliar as massas molares e os índices de polidispersidade dos polímeros;
- Avaliar as propriedades térmicas dos polietilenos sintetizados.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimentos Gerais

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás nitrogênio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados à linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência Aldrich. Os reagentes $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, trifenilfosfina (PPh_3), *n*-butillítio, clorobenzeno, salicilaldeído, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 4-(aminometil)piridina, α -terpineno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), metilaluminoxano e etildiazoacetato foram obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos. O THF foi seco utilizando sódio metálico e benzofenona como indicador de umidade. O diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco com hidreto de cálcio (CaH_2) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. Tolueno também foi seco com Hidreto de Cálcio (CaH_2) utilizando um sistema de destilação como descrito para secagem do diclorometano. Para análises de RMN de ^1H foram utilizados os solventes clorofórmio (padrão interno TMS) e dimetilsufóxido deuterados de procedência Aldrich.

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Norborneno	94,15		99 %	44-46	96	-
Etildiazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140- 141	1,085
Cloreto de Rutênio(III) hidratado	207,43	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	40-49 %	-	-	3,3
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆)	387,43		98 %	244	-	-
α -terpineno	136,23		97%	-213	-99	0,85
4-(aminometil) piperidina	114,19		96%	25	200	1,49
Cloreto de Níquel(II)	237,69	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98%	-	-	-
Clorobenzeno	112,56		>99,5%	-45	132	1,106
Trifenilfosfina	262,29	PPh_3	>95,0%	79-81	377	-
<i>n</i> -butillítio	64,06		2,5 M	-	-	0,693
Salicilaldeído	112,12		98%	1-2	197	1,146
Metilaluminoxano	-	$[(\text{CH}_3)_{0,95}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{0,05}\text{AlO}]_n$	7%		111	0,895

Fonte: Autoria própria.

3.2 Instrumentação e análises

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

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

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

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

3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

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

3.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de RPE foram realizadas em um espectrômetro Bruker ESR 300E, fonte de microondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado

a uma cavidade padrão de ressonância. Para análise, as amostras sólidas foram registradas a temperatura do nitrogênio líquido.

3.2.5 Análise Elementar

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

3.2.6 MALDI-TOF

Análises de MALDI-TOF foram realizadas em um equipamento Bruker Daltonics autoflex III smartbeam, no Laboratório Proteômica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para as análises, foi utilizado o solvente metanol, matriz α -ciano.

3.2.7 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 contendo CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução aquosa saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu_4PF_6) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.8 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 desgaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, Ø = 8,0 mm). O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a 40 °C com um fluxo de 1,0 mL min⁻¹. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA e, de poliSt para os polímeros de 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 µm) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.9 Calorimetria (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC)

As análises térmicas dos polietilenos foram conduzidas utilizando um DSC SDT-Q600TA) presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP. As amostras de aproximadamente 15 mg foram aquecidas de 25 até 350 °C utilizando fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.2.10 Polimerização de etileno

As polimerizações de etileno foram realizadas em reator autoclave, modelo 4842 da Parr Instruments® (Moline, EUA), equipado com termopar, agitação mecânica, manômetro e sistema de injeção e purga de gases. O copo reacional em aço inox tem capacidade de 300 mL e pode ser selado hermeticamente. As reações foram conduzidas variando a temperatura de 20 a e 60 °C, pressão de etileno mantida a 116 psi e 500 rpm de agitação, utilizando o tempos de 3, 6 e 12 horas. Este equipamento encontra-se no

Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM - Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP.

3.2.11 Reações de ROMP

Para realização das reações de ROMP, dissolveu-se 1 mg de complexo em 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 em períodos de 10 a 60 minutos, a 25 e 50 °C. Ao final do tempo determinado adicionaram-se 5 mL de MeOH e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa a vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.

3.3 Sínteses

Para se obter o produto planejado (complexo bimetálico de Ni^{II} / Ru^{II} ligados através de uma base de Schiff funcionalizada), duas rotas de síntese foram inicialmente propostas (denominadas **proposta 1** e **proposta 2**) e as etapas necessárias para efetuar a síntese do complexo bimetálico estão descritas a seguir.

3.3.1 Síntese do ligante Salicilideno-metil-piperidina (Schiff-pip)

Foram adicionados 5 mL de metanol a um balão de uma boca com capacidade de 25 mL. Em seguida, adicionou-se 0,75 mL de 4-(aminometil)piperidina (9,79 mmol) e 1,1 mL de salicilaldeído (9,79 mmol). A reação foi mantida sob agitação por 12 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi rotaevaporada a pressão reduzida a 40 °C, obtendo-se um óleo amarelado. Rendimento 96% (**Figura 9**).

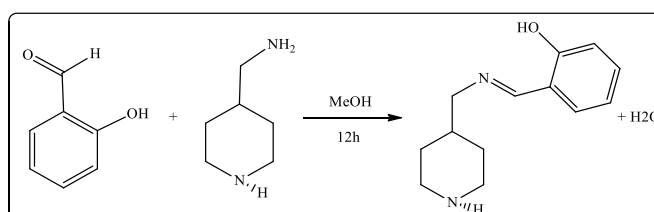


Figura 9. Reação de formação do ligante Schiff-pip.

Fonte: Autoria própria

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

Para síntese do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, foram adicionados 4,41 g de PPh_3 (16,83 mmol) e 2,0 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,41 mmol) separadamente em dois balões de duas bocas (100 mL) e realizado três ciclos de vácuo/gás em ambos. No balão contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 mL de água destilada foram adicionados, seguido da adição de 25 mL de ácido acético glacial previamente desairado, enquanto que no balão contendo PPh_3 , 25 mL de ácido acético foram adicionados. Os dois sistemas foram mantidos sob aquecimento de 60 °C até a completa solubilização dos reagentes. Em seguida, a solução de PPh_3 foi transferida para o balão contendo a solução de cloreto de níquel e mantida sob agitação. Após 5 min de reação, observa-se o aparecimento de um precipitado verde-oliva. Após 1 h de reação, o precipitado foi filtrado em atmosfera inerte e secado sob vácuo por 24 horas, obtendo-se um rendimento de 80% (**Figura 10**) [46].

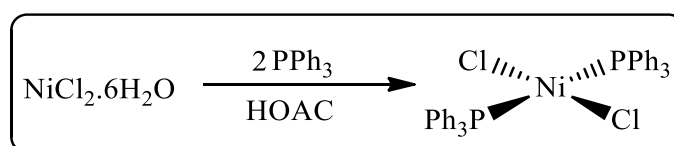


Figura 10. Reação de formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Fonte: Autoria própria

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

A síntese do complexo $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ foi realizada em duas etapas: Inicialmente, o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ foi obtido pela redução do $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ na presença de excesso de *n*-butillítio e PPh_3 , seguido da adição oxidativa com clorobenzeno [47].

Etapa 1 - Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$

Em um balão Schlenk (100 mL) contendo 1,5 g de $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2,29 mmol) e 1,80 g (6,87 mmol) de trifenilfosfina, 20 mL de tolueno seco e desairado foram adicionados, seguida pela lenta adição de 2,9 mL de *n*-butillítio. O sistema foi mantido sob banho de gelo com cloreto de amônio. Deixou-se o sistema reagir por 4 h até o aparecimento de um precipitado microcristalino marrom-avermelhado, o qual foi lavado três vezes com etanol desairado e gelado (3×10 mL).

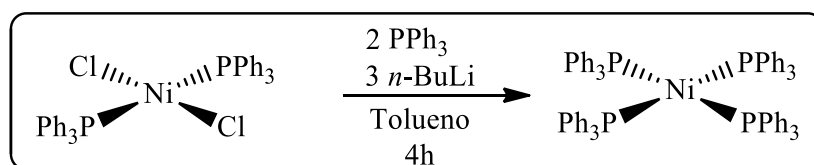


Figura 11. Reação de formação do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$.

Fonte: Autoria própria

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

Etapa 2- Síntese do complexo precursor $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

Uma solução contendo tolueno seco (20 mL) e clorobenzeno (1,8 mL, 17,58 mmol) foi adicionado no Schlenk da reação anterior (**Etapa 1**) contendo o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$. Deixou-se o sistema reacional sob agitação por 20 minutos até o aparecimento de uma solução marrom-amarelada. A solução foi mantida sob resfriamento por 12 h; em seguida, 30 mL de pentano desairado foram adicionados para forçar a precipitação de um sólido amarelo microcristalino. O precipitado foi filtrado via cânula e lavado com pequenas porções do mesmo solvente (4×5 mL).

O rendimento para a formação deste complexo organometálico foi de 45%, considerando desde a **Etapa 1**, passando por um complexo intermediário, até a formação do produto de interesse.

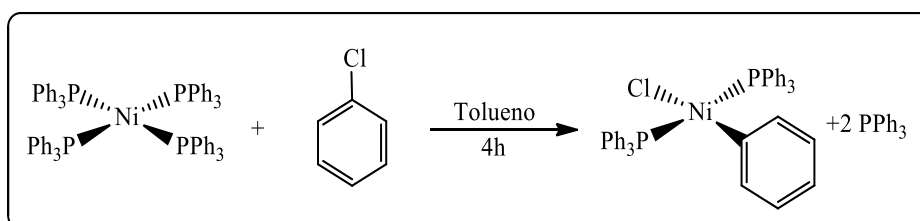


Figura 12. Reação de formação do complexo precursor $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$.

Fonte: Autoria própria

3.3.4 Síntese do complexo [(Ph)Ni(PPh₃)(Schiff-pip)]

A complexação do ligante Schiff-pip ao complexo [(Ph)Ni(PPh₃)₂Cl] foi conduzida conforme reações similares presentes na literatura, seguindo duas etapas sequenciais [22, 32, 47].

Etapa 1- Desprotonação da base de Schiff

Em um Schlenk de 100 mL contendo 0,043 g da base NaH (1,61 mmol) foi adicionado 20 mL de THF seco e mantido sob agitação por 20 min. A suspensão foi transferida lentamente para outro Schlenk contendo 0,270 g do ligante Schiff-pip (1,24 mmol) em banho de gelo. Deixou-se a mistura reagindo por 2 horas até a precipitação do sal de sódio amarelo pálido. O solvente foi removido totalmente utilizando uma bomba de vácuo e o precipitado foi lavado com pentano (3×10 mL) (**Figura 13**).

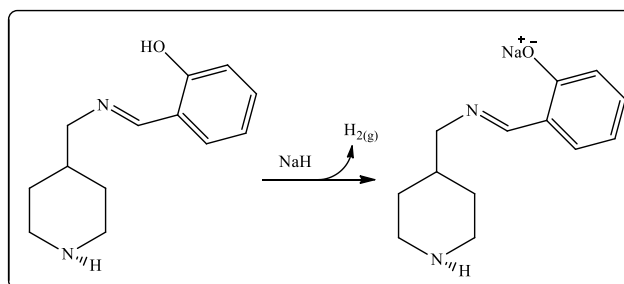


Figura 13. Desprotonação da Schiff-pip.

Fonte: Autoria própria

Etapa 2- Complexação da base de Schiff (Schiff-pip) ao complexo [(Ph)Ni(PPh₃)₂Cl].

A um Schlenk de 100 mL contendo 0,64 mg (0,92 mmol) do precursor organometálico [(Ph)Ni(PPh₃)₂Cl] e 0,264 g do sal de sódio (1,10 mmol), três ciclos de vácuo/gás foram realizados a fim de manter o meio inerte. Foram adicionados ao sistema 15 mL de tolueno previamente seco e desairado. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 4 h, resultando num precipitado verde claro. O volume foi reduzido pela metade borbulhando N₂(g), sendo então adicionados 30 mL de pentano para forçar a precipitação. Em seguida, o precipitado verde foi filtrado e lavado com pentano (3×10 mL). O produto foi seco sob vácuo, pesado e isolado, apresentando um rendimento de 70% (**Figura 14**).

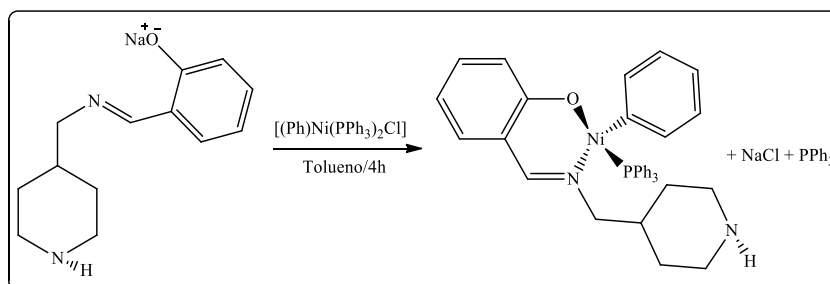


Figura 14. Reação proposta de complexação para formação de [(Ph)Ni(PPh₃)(Schiff-pip)].

Fonte: Autoria própria

3.3.5 Síntese do complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂

A um balão de duas bocas de 150 mL foram realizados três ciclos de vácuo/gás e adicionados 25 mL de etanol previamente desairado, seguido da adição de 1,0 g de RuCl₃.xH₂O (3,82 mmol). Após a solubilização do sólido, 1,36 mL de α -terpineno (8,41 mmol) foram adicionados. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo por 4 h. Deixou-se o sistema resfriar à temperatura ambiente, em seguida o volume foi reduzido pela metade sob vácuo. O balão reacional foi deixado sob refrigeração por 12 h. Os cristais marrom-avermelhado obtidos foram filtrados via cânula e lavados com éter etílico previamente desairado (3×10 mL). O produto foi seco sob vácuo por 2 h, apresentado um rendimento de 82% [48].

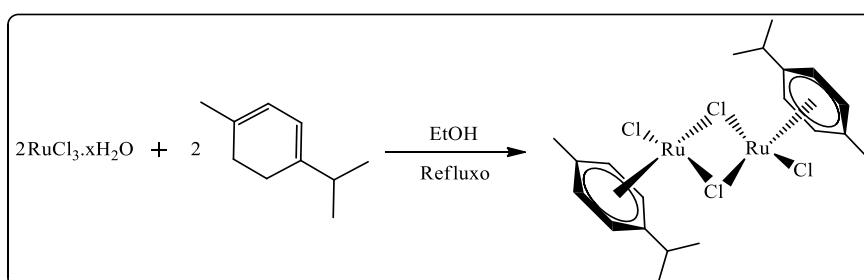


Figura 15. Reação de formação do complexo [RuCl₂(η⁶-*p*-cimeno)]₂.

Fonte: Autoria própria

3.3.6 Síntese do complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)pip(4-metilamina)] (complexo 1).

Foram adicionados 25 mL de diclorometano seco e previamente desairado a um Schlenck mantido sob atmosfera inerte. Em seguida 200 mg (0,33 mmol) do complexo precursor [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ foram adicionados. Após a solubilização do composto,

74 μL (0,80 mmol) da amina 4-aminometil(piperidina) foram adicionados ao sistema. A reação ocorreu sob agitação magnética por 4 h. A solução laranja-avermelhada formada foi totalmente seca borbulhando $\text{N}_2(\text{g})$ para obtenção do produto final, um sólido laranja. O produto obtido foi lavado via cânula com éter gelado e previamente desairado. O produto foi seco sob vácuo, obtendo um rendimento de 77% [14].

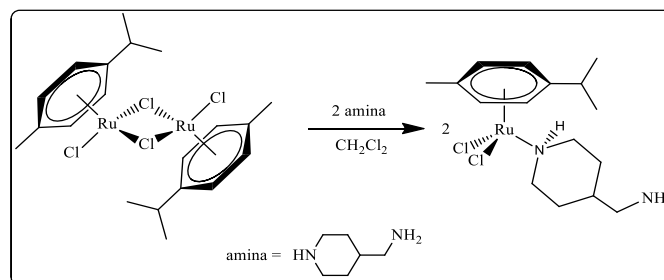


Figura 16. Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})\text{pip}(4\text{-metilamina})]$.

Fonte: Autoria própria

3.3.7 Síntese do complexo bimetálico Ni(II)-Ru(II) $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O})\text{-Ru}(\text{p-cimeno})\text{pip}]$ (complexo 2)

Para reação de obtenção do bimetálico (**Figura 17**), todos os reagentes foram utilizados na proporção 1:1:1 eqv. Assim, 15 mL de DCM previamente seco e desairado foram adicionados em um Shlenk de 100 mL contendo 100 mg do **complexo 1** (0,23 mmol) e 150 mg do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0,23 mmol), seguido da adição de 25,7 μL de salicilaldeído (0,23 mmol). O sistema foi mantido sob agitação magnética por 12h. Seu volume foi reduzido para aproximadamente 5 mL através de um fluxo positivo de $\text{N}_2(\text{g})$. Após a reação, 20 mL de pentano desairado foram adicionados à mistura, obtendo um precipitado laranja. A água-mãe foi removida por filtração via cânula em atmosfera inerte, lavado com éter etílico (3×5 mL) e seco a vácuo e isolado, obtendo um rendimento de 73%.

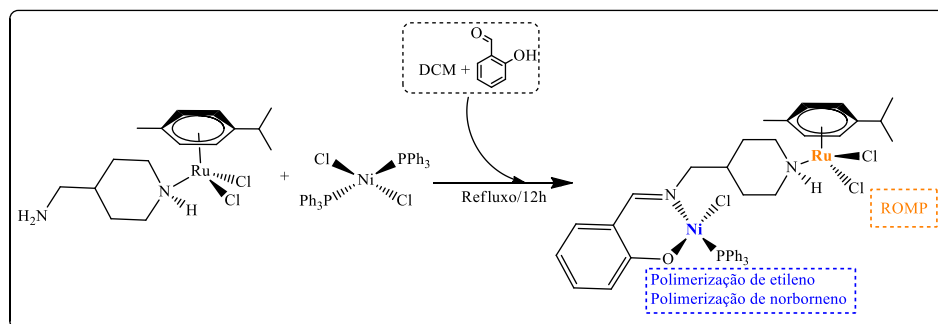


Figura 17. Reação de formação do **complexo 2**.

Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Proposta 1 - O planejamento inicial para sintetizar o composto bimetálico de Ni(II) e Ru(II) envolvia o acoplamento de uma base de Schiff bidentada do tipo N,O, funcionalizada com uma piperidina, ao complexo $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, a fim de conter um sítio disponível para posterior coordenação da espécie de rutênio $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, como ilustrado na **Figura 18**. A **Proposta 1**, embora fundamentada em relação à estratégia sintética para a obtenção do complexo bimetálico, não procedeu como planejado e os resultados estão a seguir.

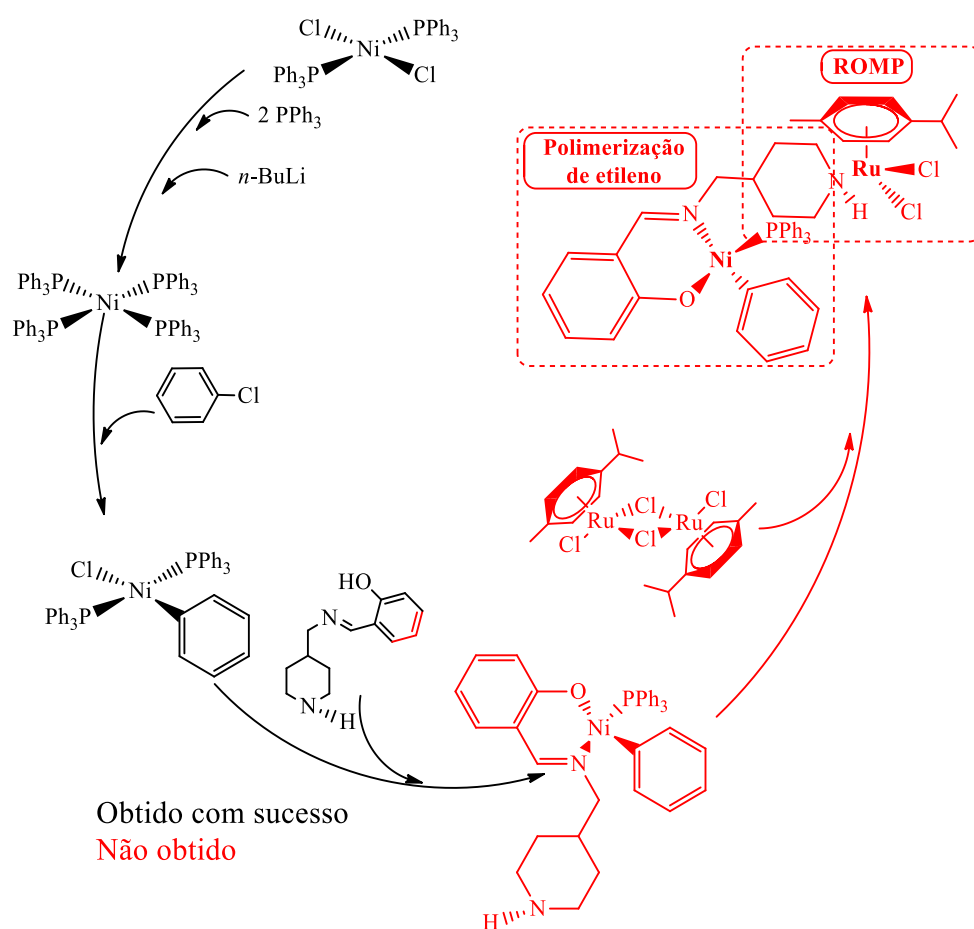


Figura 18. Esquema da proposta 1 de rota sintética.

4.1 Caracterizações para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

Os espectros na região do infravermelho do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, juntamente com os espectros vibracionais do precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do ligante livre PPh_3 são apresentados na **Figura 19** e os valores de número de onda das principais bandas estão sumarizados na Tabela 2.

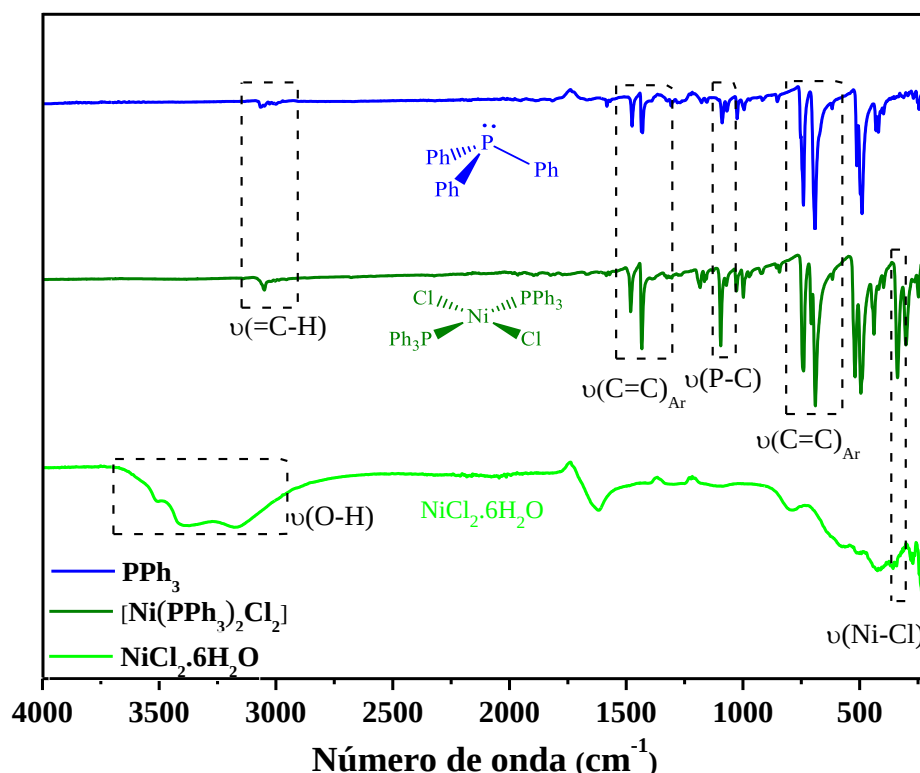


Figura 19. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde claro) e PPh_3 (azul).

Fonte: Autoria própria

A partir dos espectros vibracionais dos precursores e do produto final, é possível notar a ausência da banda O-H no espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, presente no precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o aparecimento do estiramento $\nu(\text{C-H } sp^2)$ ($3038\text{--}3098 \text{ cm}^{-1}$) proveniente do ligante PPh_3 . O estiramento $\nu(\text{P-C})$ é evidenciado no produto $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ com um deslocamento para maior número de onda (6 cm^{-1}) em relação ao ligante livre, dando indícios da coordenação da PPh_3 ao centro de níquel. Também pode-se notar a presença do estiramento $\nu(\text{Ni-Cl})$ em 346 e 338 cm^{-1} para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, respectivamente.

Tabela 2. Principais bandas para formação do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

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

4.1.2 Análise elementar para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

A Tabela 3 apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C) e hidrogênio (H) para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ com fórmula molar $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$.

Tabela 3. Valores teóricos e experimentais da Análise Elementar de C e H para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

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

Fonte: Autoria própria.

Os valores experimentais aproximaram-se dos teóricos para o complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, em relação aos teores de C e H, o que nos dá indícios da formação da espécie desejada.

4.1.3 Voltametria Cíclica do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

A voltametria cíclica pode ser muito útil para realizar comparações entre precursores e produtos, uma vez que, ao mudar a esfera de coordenação do metal, há alteração no potencial redox, devido à diferentes contribuições de densidade eletrônica de cada ligante na esfera de coordenação. Assim, realizou-se uma medida de voltametria cíclica da espécie precursora $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**Figura 20**) para uma posterior comparação com produtos advindos deste precursor. A partir do voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, é possível identificar um processo de oxidação por volta de 1,5 V

referente à interconversão $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, sendo este processo claramente irreversível, uma vez que não é acompanhado de um processo de redução da mesma intensidade. A ausência de potenciais adicionais corrobora com indícios de pureza do composto obtido.

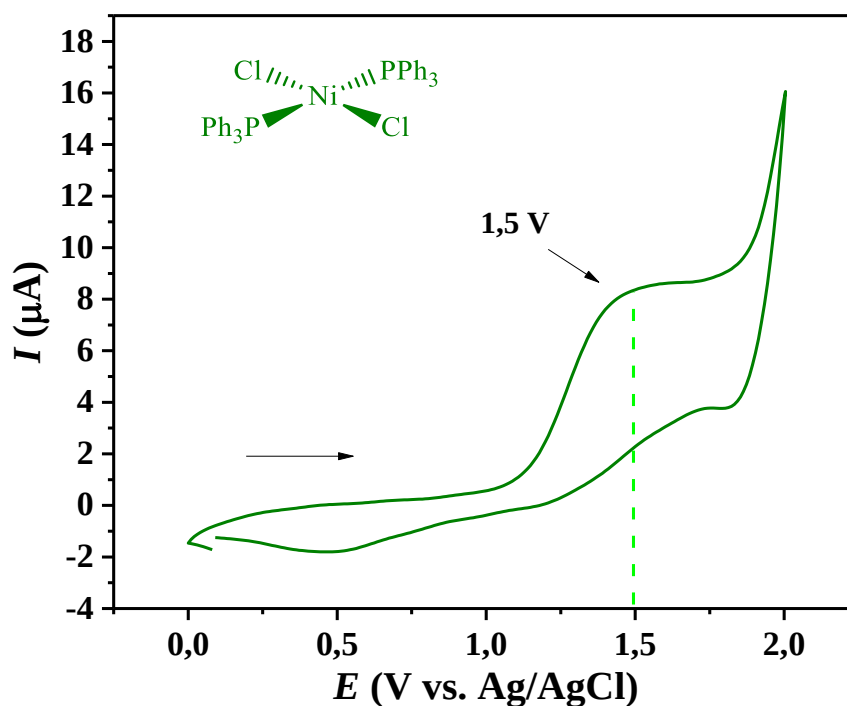


Figura 20. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0,0 a 2,0 V; $[\text{Ni}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria

4.2 Caracterizações do complexo precursor $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do complexo organometálico $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, juntamente com os espectros vibracionais do complexo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e ligante (clorobenzeno) são apresentados na **Figura 21**. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação dos complexos estão sumarizados na Tabela 4.

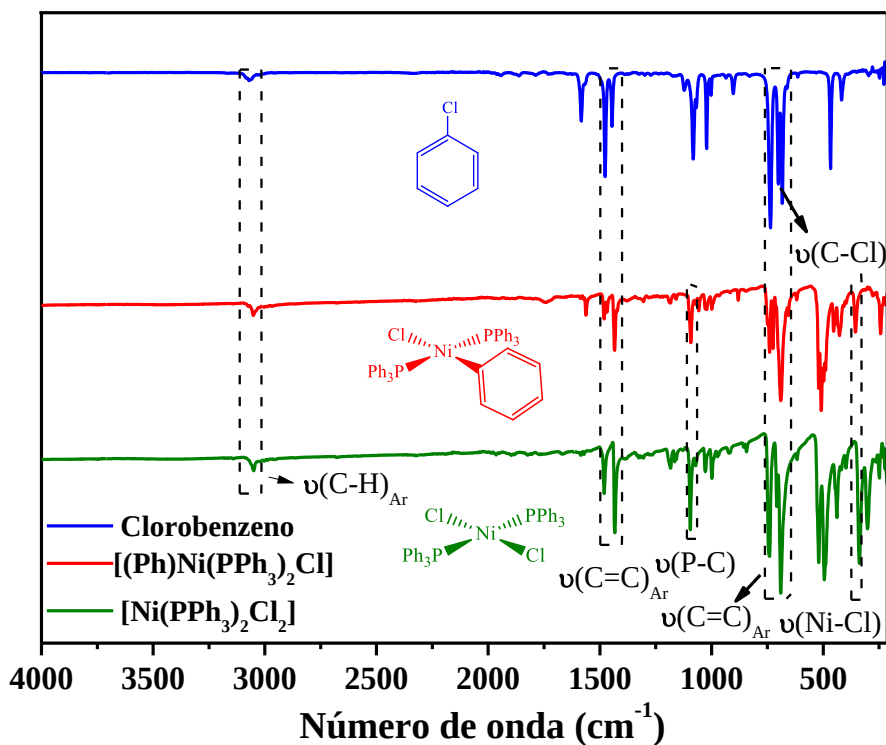


Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho do $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde), $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (vermelho) e clorobenzeno (azul).

Fonte: Autoria própria

A partir dos espectros dos precursores e do produto final, é possível notar a presença do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ nos três espectros. Além disso, o estiramento $\nu(\text{P-C})$ (1090 cm^{-1}) é evidenciado tanto no produto, quanto no precursor, dando indícios que há pelo menos uma fosfina na esfera de coordenação do produto obtido. Outro ponto importante a ser destacado é a presença do estiramento referente à ligação $\nu(\text{Ni-Cl})$ ($365\text{-}320\text{ cm}^{-1}$) tanto no precursor, quanto no complexo obtido. A ausência do estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (701 cm^{-1}) no $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, antes presente no clorobenzeno, nos dá forte indício da quebra da ligação C-Cl para que ocorra a reação para obtenção do produto planejado.

Tabela 4. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ e clorobenzeno.

	Clorobenzeno	$[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3118-2975 cm^{-1}	3092-3009 cm^{-1}	3092-3009 cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	1500-1400 cm^{-1}	1500-1400 cm^{-1}	
$\nu(\text{C-P})$		1095 cm^{-1}	1090 cm^{-1}
$\nu(\text{C-Cl})$	701 cm^{-1}		
$\nu(\text{Ni-Cl})$		355 cm^{-1}	338 cm^{-1}

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Análise elementar para $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

A Tabela 5 apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C) e hidrogênio (H) para o complexo organometálico $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ com fórmula molar, $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{ClNiP}_2$.

Tabela 5. Valores teóricos e experimentais da análise elementar de C, H para $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$.

Complexo	Teor (%)	Teórico (%)	Experimental (%)
$[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	C	72,50	72,93
	H	5,07	5,26

Fonte: Autoria própria.

Os valores experimentais aproximaram-se dos teóricos para o complexo em relação aos teores de C e H. Estes resultados dão fortes indícios da formação da espécie desejada.

4.3 Caracterizações do ligante Schiff-pip

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do ligante Schiff-pip, juntamente com os espectros vibracionais dos precursores são apresentados na **Figura 22**. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação do ligante estão sumarizados na Tabela 6.

A partir dos espectros dos precursores e do produto final, é possível notar a presença da banda característica $\nu(\text{N-H})$ (3341-3200 cm^{-1}) referente à amina secundária, tanto no produto Schiff-pip, quanto no ligante 4-(aminometil)piperidina, além dos estiramentos

$\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{=C-H})$ (3052 e $2924\text{-}2615\text{ cm}^{-1}$, respectivamente). A ausência do estiramento referente à ligação $\nu(\text{C=O})$ (1662 cm^{-1}) do salicilaldeído e a presença do estiramento $\nu(\text{C=N})$ (1629 cm^{-1}) no produto obtido configura a formação da base de Schiff. Por fim, a presença do estiramento $\nu(\text{C-O})$ (1272 e 1274 cm^{-1}) permanece tanto no salicilaldeído, quanto na base de Schiff.

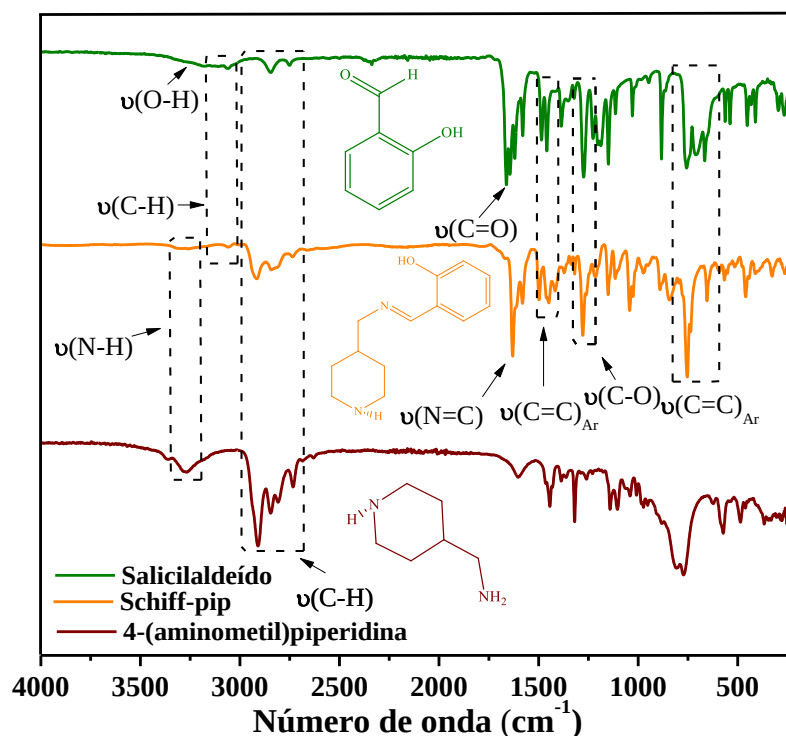


Figura 22. Espectro vibracional na região do infravermelho do 4-(aminometil)piperidina (marrom), salicilaldeído (verde) e Schiff-pip (laranja).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-(aminometil)piperidina, Schiff-pip e salicilaldeído.

	4-(aminometil) piperidina	Schiff-pip	Salicilaldeído
$\nu(\text{O-H})$			$3413\text{-}2958\text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{N-H})$	$3330\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$	$3341\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$	
$\nu(\text{=C-H})$		3052 cm^{-1}	3052 cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})$	$2980\text{-}2615\text{ cm}^{-1}$	$2972\text{-}2691\text{ cm}^{-1}$	$2925\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{C=O})$			1662 cm^{-1}
$\nu(\text{C=N})$		1629 cm^{-1}	
$\nu(\text{C-O})$		1274 cm^{-1}	1272 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$		$1514\text{-}1408\text{ cm}^{-1}$	$1514\text{-}1408\text{ cm}^{-1}$

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H)

O espectro de RMN de ^1H do ligante Schiff-pip em CDCl_3 é mostrado na **Figura 23**. A base de Schiff apresentou um sinal na região de 13,59 ppm equivalente ao hidrogênio mais ácidos da molécula presente na ligação O-H.

O sinal que aparece em 8,30 ppm como um singlete é atribuído ao hidrogênio do carbono da azometina (1H, $\text{HC}=\text{N}$). Os sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático foram identificados entre 8,0 e 6,0 ppm (4H, CH_{Ar}). Os hidrogênios do carbono sp^3 da piperidina mais próximos à amina secundária aparecem entre 3,25 e 2,5 ppm como um dubleto e um triploto (4H, $\text{CH}_{2\text{piperidina}}$). Por fim, os hidrogênios da piperidina presentes nos carbonos mais distantes da amina secundária são identificados entre 2,0 e 1,0 ppm juntamente com o hidrogênio do carbono sp^2 da piperidina como dois multipletos (5H, $\text{CH}_{2\text{piperidina}}$ e $\text{CH}_{\text{piperidina}}$).

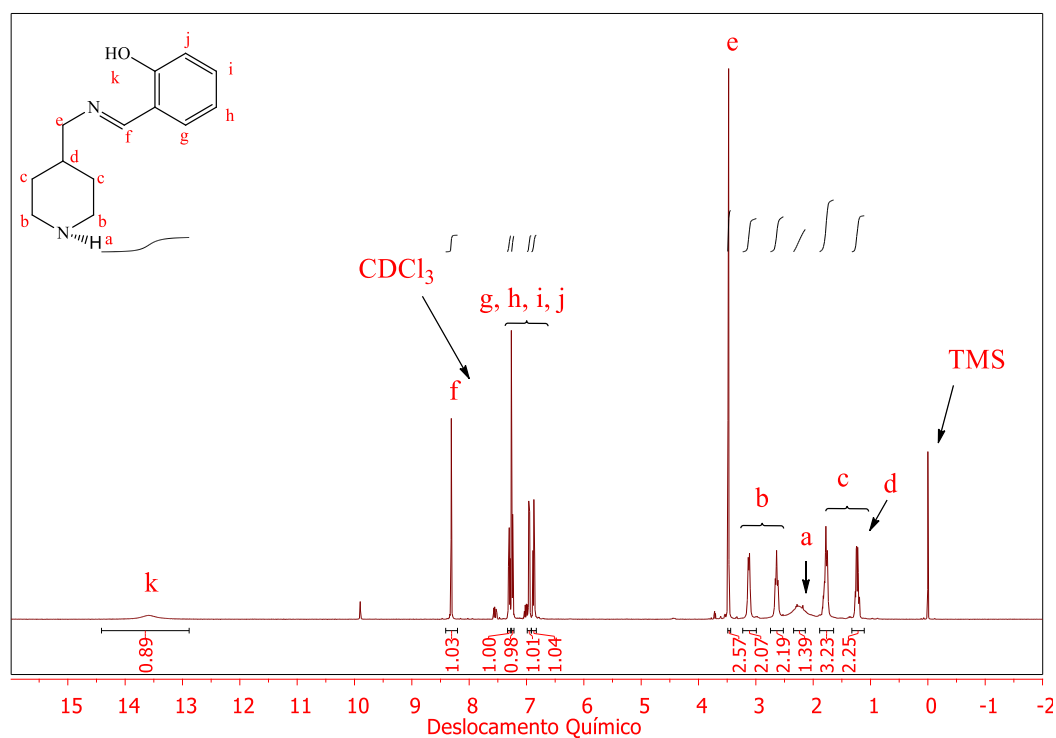


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H da Schiff-pip em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

A análise do espectro de RMN de ^1H do ligante Schiff-pip indica a pureza do composto já que os valores das integrações totais dos hidrogênios da molécula facultaram o valor de 18, referente a quantidade de hidrogênios presente na molécula.

4.4 Caracterização do complexo $[(\text{Ph})(\text{NiPPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$

4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho – (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do complexo $[(\text{Ph})(\text{NiPPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$, juntamente com os espectros vibracionais dos precursores são apresentados na **Figura 24**. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação do ligante estão sumarizados na Tabela 7.

A partir do espectro vibracional, é possível observar a presença do estiramento $\nu(\text{N-H})$ ($3330\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$) tanto no ligante Schiff-pip, quanto no complexo $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$. O principal estiramento que evidencia a presença da base de Schiff $\nu(\text{C=N})$ (1629 e 1618 cm^{-1}) também é localizado no espectro vibracional da Schiff-pip e do produto obtido $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$. Os estiramentos $\nu(\text{=C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$ que aparecem respectivamente em $1490\text{-}1390$ e 1270 cm^{-1} , também foram identificados no espectro do produto obtido, assim como esperado.

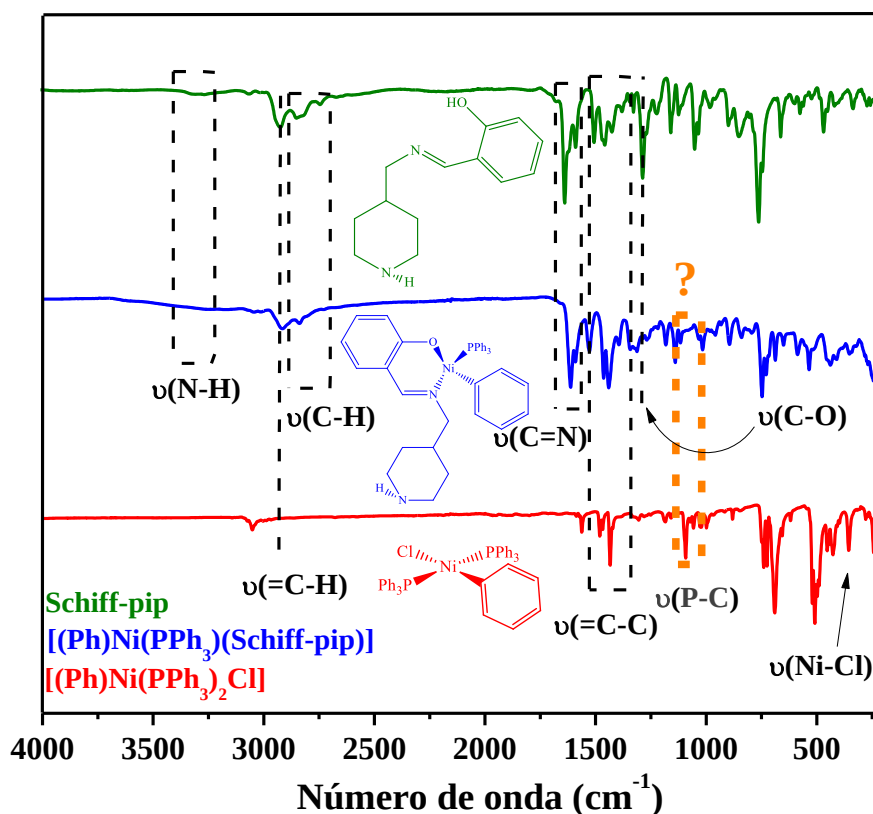


Figura 24. Espectro vibracional na região do infravermelho do $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (vermelho), $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ (azul) e Schiff-pip (verde).

Fonte: Autoria própria.

Embora o espectro na região do infravermelho nos dê fortes indícios da coordenação da base de Schiff ao complexo precursor, não é possível observar o estiramento intenso característico $\nu(\text{P-C})$ (1090 cm^{-1}) no composto planejado. Para confirmar a ausência do ligante PPh_3 na esfera de coordenação, a análise de RMN de ^{31}P do composto foi realizada e nenhum sinal foi observado. Após inúmeras tentativas de síntese do composto $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$, as caracterizações espectroscópicas mostraram que a rota da Proposta 1 não foi obtida com êxito.

Tabela 7. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, $[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$ e Schiff-pip.

	$[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	$[(\text{Ph})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Schiff-pip})]$	Schiff-pip
$\nu(\text{N-H})$	3330-3230 cm^{-1}	3330-3230 cm^{-1}	
$\nu(=\text{C-H})$	3052 cm^{-1}	3052 cm^{-1}	3052 cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})$		2972-2691 cm^{-1}	2925-2700 cm^{-1}
$\nu(\text{C=N})$		1618 cm^{-1}	1629 cm^{-1}
$\nu(\text{C=C})$	1490-1390 cm^{-1}	1490-1390 cm^{-1}	1490-1390 cm^{-1}
$\nu(\text{C-O})$		1270 cm^{-1}	1270 cm^{-1}
$\nu(\text{Ni-Cl})$	364-348 cm^{-1}		
$\nu(\text{C-P})$	1090 cm^{-1}	?	

Proposta 2 - Outra estratégia utilizada para síntese dos complexos planejados foi reagir a amina funcionalizada ao dímero, para posteriormente, a partir da funcionalização da amina primária disponível no complexo obtido, gerar uma base de Schiff *in situ*, a qual reage com o complexo de níquel e salicilaldeído (**Figura 25**).

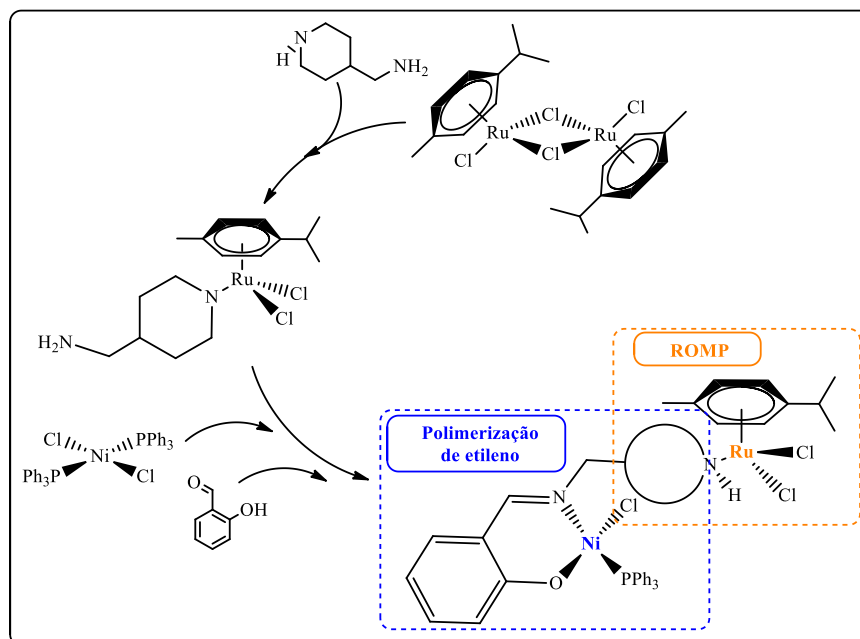


Figura 25. Esquema da rota sintética da proposta 2.

Fonte: Autoria própria.

Nesta proposta foi decidido trabalhar com um complexo de níquel diferente da proposta inicial. O intuito é utilizar um sistema mais robusto no sentido de estabilidade frente a um composto organometálico para que, após propor uma rota sintética adequada, o composto planejado inicialmente na proposta 1 seja sintetizado. A ideia é válida, já que a utilização de um co-catalisador, espécie responsável por gerar a espécie ativa (Ni-C) na polimerização de etileno, faz com que o sistema seja muito próximo ao planejado anteriormente, uma vez que o ligante ancilar será o mesmo em ambos os casos, assim como a espécie ativa da polimerização de etileno.

Assim, é esperado que após a adição de uma solução de salicilaldeído à mistura do complexo monometálico de rutênio e precursor de níquel, ocorra a formação da base de Schiff *in situ*, quelando ao metal Ni(II).

Esta proposta é pertinente, uma vez que a coordenação do ligante 4-(aminometil)piperina pela amina secundária é mais efetiva em comparação à coordenação pela amina primária do mesmo ligante. Assim, espera-se a formação de um complexo coordenado apenas pela piperidina, mantendo uma amina primária disponível, já que após o acoplamento ao centro metálico, o sistema atingiria um estado de estabilidade, apresentando 18 elétrons na valência do metal.

4.5 Caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$

4.5.1 Ressonância magnética nuclear de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$

Inicialmente, a natureza diamagnética do precursor foi determinada. O complexo isolado não apresentou sinais no espectro de EPR, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração d^6 de spin baixo no estado de oxidação +2. Posteriormente, o complexo precursor foi caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 (**Figura 26**), no qual o espectro está de acordo com a literatura [48].

Os hidrogênios CH_{Ar} do p -cimeno aparecem entre 4,34 e 5,48 ppm como um duplo dubleto (8H, CH_{Ar}). Os hidrogênios $-\text{CH}$ dos grupos isopropil aparecem como um septeto em 2,92 ppm (2H, $\text{CH}(\text{CH}_2)$). Em seguida, hidrogênios metílicos do anel do p -cimeno aparecem como um singlete em 2,16 ppm (6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$). Os hidrogênios presentes nos carbonos sp^3 do grupo isopropil são identificados em 1,28 ppm como um dubleto (12H, 4 $\text{CH}_3(\text{CH})$).

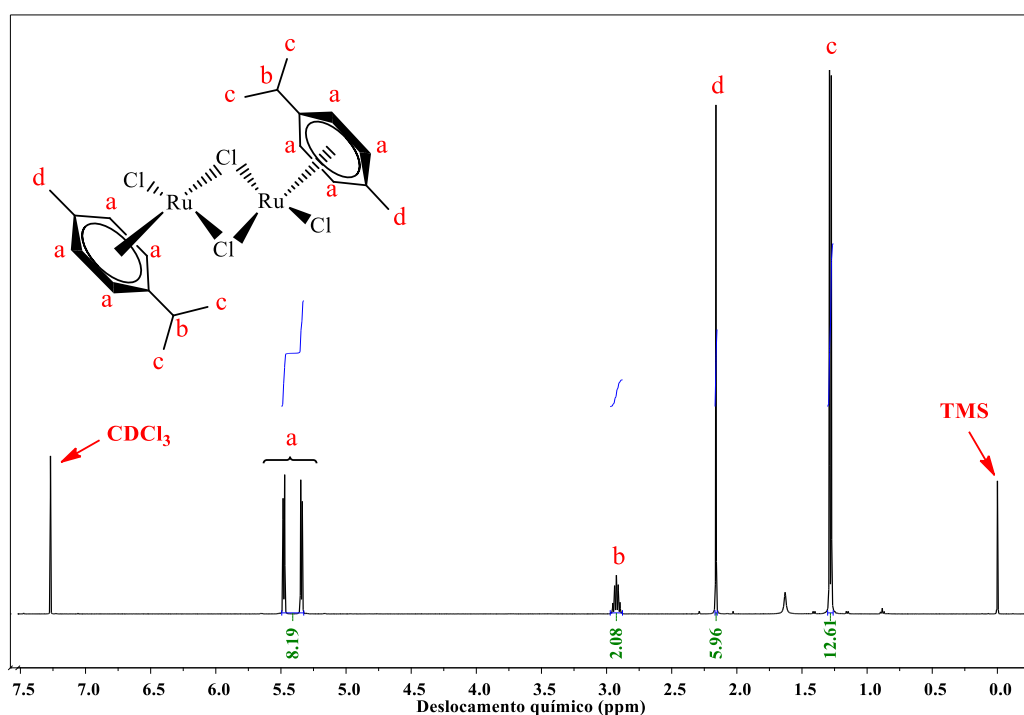


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

4.6 Caracterizações do complexo 1

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 **1** com a respectiva fórmula molar, $C_{16}H_{28}Cl_2NRu$. Os valores experimentais são próximos aos respectivos teóricos em relação aos teores de C, H e N. Este resultado sugere a obtenção de composto planejado, já que os valores determinados experimentalmente mantiveram-se extremamente próximos dos valores teóricos. A coerência dos resultados também sugere que houve o rompimento do precursor dimérico para gerar espécies mononucleares pela coordenação de uma amina 4-aminometil(piperidina) em cada centro de rutênio.

Tabela 8. Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo **1**.

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

Fonte: Autoria própria.

4.6.2 Espectroscopia na região do UV-Vis

A formação do **complexo 1** foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos foram obtidos entre 200-800 nm usando $CHCl_3$ como solvente. Para obtenção de um parâmetro comparativo, os espectros eletrônicos do complexo sintetizado e precursor foram plotados em um único gráfico (**Figura 27**). O **complexo 1** e o precursor apresentam uma banda intensa de absorção na região de 227 nm, seguida por uma banda em 258 e 268 nm, respectivamente, correspondentes a transições de carga intra-ligantes relacionadas a transferência IL da amina e/ou do *p*-cimeno. Outras duas bandas de menores energias em 322 e 400 nm para o **complexo 1** e em 339 e 448 nm para o complexo precursor, são atribuídas a transições de transferência de carga $d\pi(Ru) \rightarrow p\pi^*(p\text{-cimeno})$ [14]. Transições d-d para o complexo de Ru^{II} não foram observadas pois possuem baixa absortividade molar, uma vez que são proibidas por spin. Através do perfil eletrônico dos compostos, é possível observar diferenças

espectrais entre o complexo sintetizado e complexo precursor. O deslocamento das bandas de maior absorção sugere que houve uma mudança na esfera de coordenação do metal a partir da reação da espécie dimérica com a amina para a formação da nova espécie.

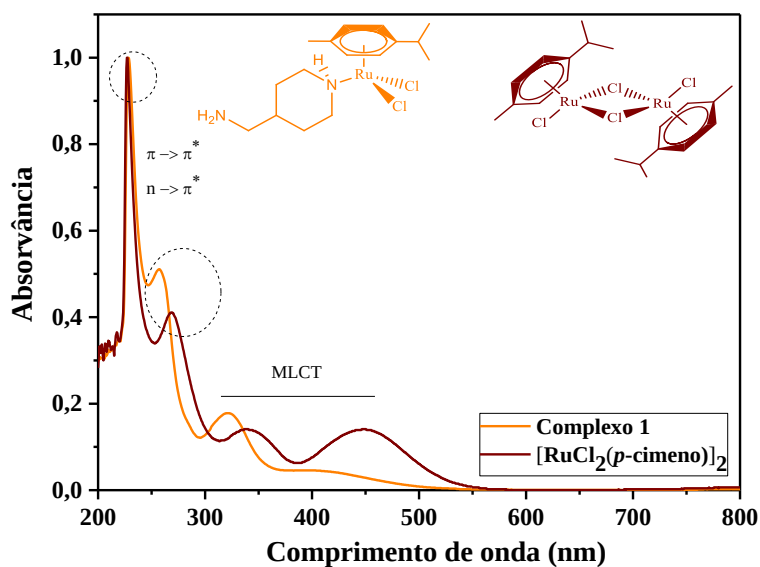


Figura 27. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o **complexo 1** e o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ em CH_2Cl_2 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A absorvidade molar do **complexo 1** para as principais bandas foi calculada, conforme ilustrado na **Figura 28** obtendo absorvidades molares (ϵ) de 915 e 610 $\text{L.Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para as bandas 329 e 400 nm, respectivamente, condizente à outros complexos similares reportados na literatura [30].

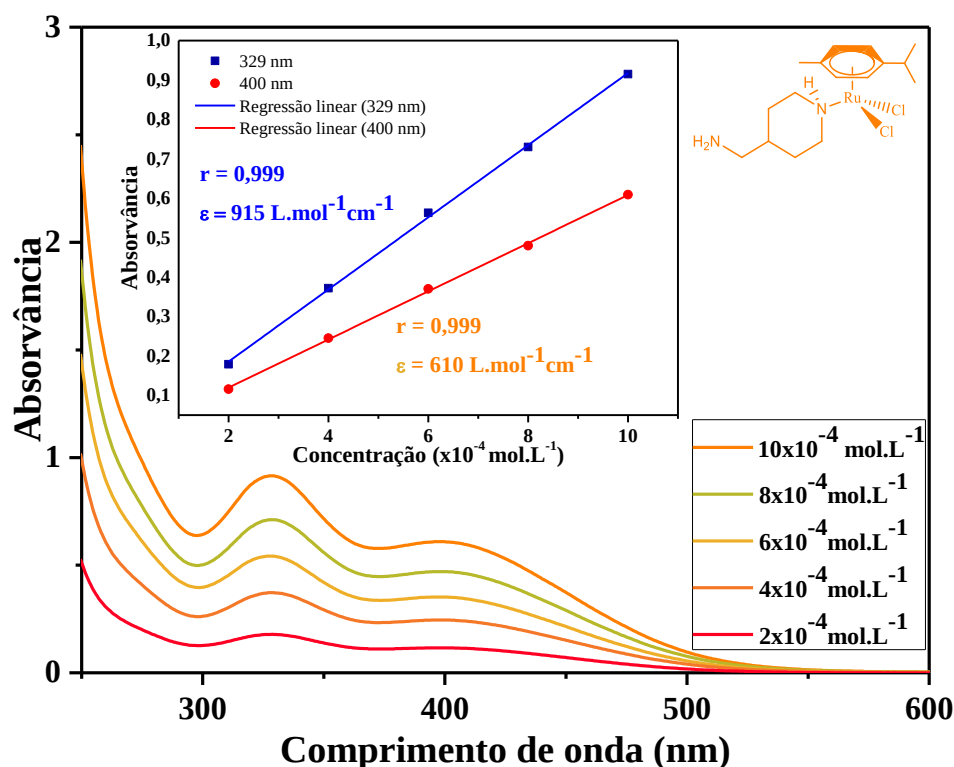


Figura 28. Cálculo experimental da absorptividade molar para o **complexo 1**.

Fonte: Autoria própria.

4.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro na região do infravermelho para o **complexo 1** é apresentado na **Figura 29** juntamente com os espectros vibracionais do complexo precursor e seu respectivo ligante, a fim de obter um parâmetro comparativo entre complexos planejados e espécies precursoras. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação do complexo estão sumarizados na Tabela 9.

O espectro de FTIR da amina mostra uma banda característica do estiramento $\nu(\text{N-H})$ ($3350\text{--}3176\text{ cm}^{-1}$), a qual também pode ser observada no produto obtido na região de $3271\text{--}3176\text{ cm}^{-1}$. Bandas como $\nu(\text{C-H sp}^2)$ ($3042\text{ a }3054\text{ cm}^{-1}$) e $\nu(\text{C=C})$ ($1506\text{--}1339\text{ cm}^{-1}$) referentes aos estiramentos de grupos presentes no *p*-cimeno também foram observadas no complexo sintetizado.

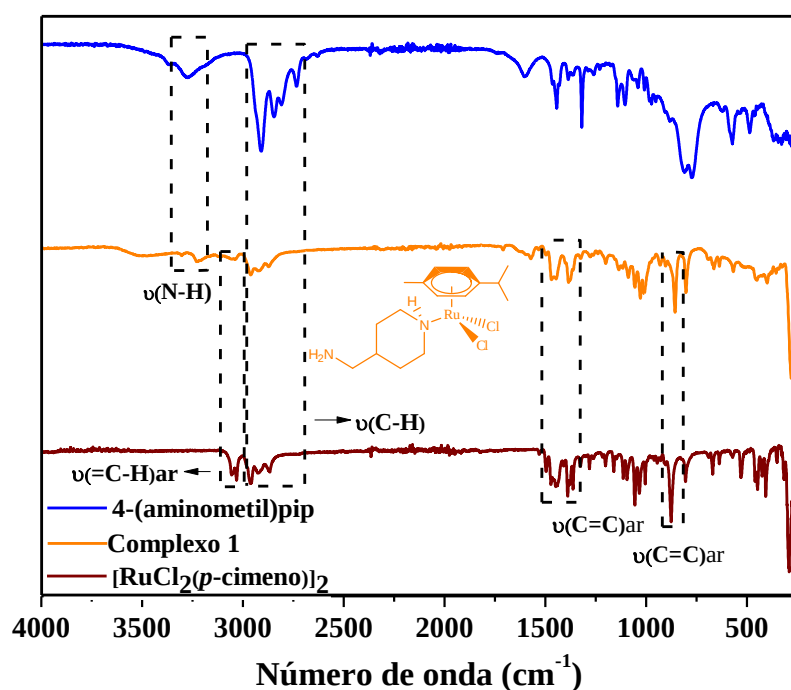


Figura 29. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre 4-(aminometil)piperidina (azul), **complexo 1** (laranja) e $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (vinho).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, **Complexo 1** e 4-(aminometil)pip.

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

Fonte: Autoria própria.

4.6.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H do complexo 1

Inicialmente, a natureza diamagnética do **complexo 1** foi avaliada por ressonância paramagnética de elétrons (EPR). O complexo isolado não mostrou sinais no espectro de EPR, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração d^6 de spin baixo no estado de oxidação +2. Após, o **complexo 1** foi caracterizado por RMN ^1H em CDCl_3 (**Figura 30**).

Segundo a literatura, espera-se que os sinais de hidrogênio do anel aromático (CH_{Ar}) aparecessem na região entre 6,00 e 5,00 ppm como um duplo dubleto [14]. Entretanto, a amina livre (NH_2) também apresenta um sinal na mesma região. Assim, foi identificado um multipeto nesta região referente aos hidrogênios CH_{Ar} e da amina primária (6H, CH_{Ar} *p*-cim e NH_2). O hidrogênio CH do grupo isopropil aparece em 3,1 ppm (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cim). Observa-se sinais referentes ao CH_2 ligado ao anel alifático entre 3,00 e 3,10 ppm (2H, pip-CH_2), seguido do sinal relacionado aos hidrogênios CH_2 do anel alifático ligados diretamente ao NH coordenado entre 2,30 e 2,10 ppm (4H, CH_2 , pip). O sinal do hidrogênio ligado diretamente à amina secundária foi identificado em 2,0 ppm (1H, NH). Por fim, os sinais dos hidrogênios metilênicos do *p*-cimeno aparecem em 1,80 ppm como um singlete (3H, CH_3 , *p*-cim), acompanhado de um multipeto entre 1,40-1,20 ppm referentes aos hidrogênios do grupo isopropil e CH_2 do anel alifático mais distantes da amina secundária (10 H, $(\text{CH}_3)_2$, CH_2).

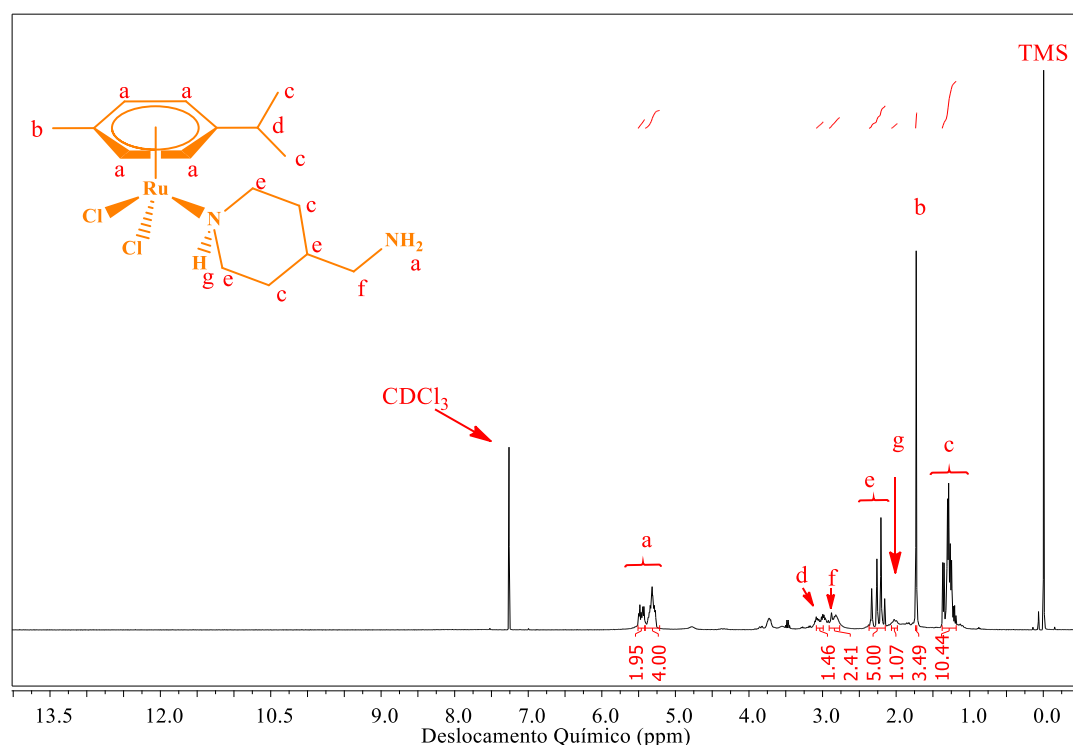


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H do **complexo 1** em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

4.6.5 Otimização da estrutura do complexo 1 (DFT)

A geometria do **complexo 1** foi otimizada usando DFT (density functional theory) e está representada na **Figura 31**. Os detalhes teóricos envolvendo distância e ângulos de ligações selecionados são apresentados na Tabela 10. A estrutura molar do **complexo 1** revelou uma geometria típica de banqueta de piano entorno do centro metálico coordenado pelo anel *p*-cimeno na forma η^6 . A distância entre o Ru^{II} e o centroide do anel aromático [1,72778 Å], Ru-Cl [2,46659(1) e 2,46797(2) Å] e Ru-N [2,18763 Å] são próximos à complexos similares [14, 30].

Tabela 10. Parâmetros geométricos para **complexo 1** - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).

Parâmetros Geométricos	Complexo 1
Ru(1)–Cnt ^a	1,72778 Å
Ru(1)–Cl(1)	2,46659 Å
Ru(1)–Cl(2)	2,46797 Å
Ru–N(1)	2,18763 Å
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	87,83897°
Cl(1)–Ru(1)–N(1)	82,82414°
Cl(2)–Ru(1)–N(1)	82,55509°
Cnt–Ru(1)–Cl(1)	126,76647°
Cnt–Ru(1)–Cl(2)	127,95092°
Cnt–Ru(1)–N(1)	132,77655°

Fonte: Autoria própria.

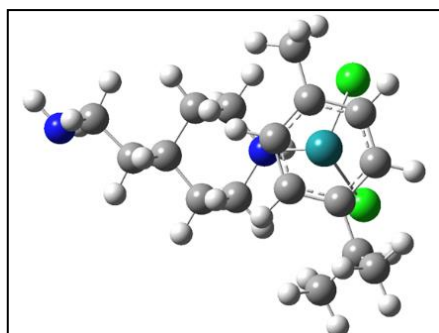


Figura 31. Otimização da estrutura do complexo 1.

Fonte: Autoria própria.

A fim de verificar a pertinência da estrutura proposta, o espectro de absorção simulado por DFT foi obtido para o complexo bimetálico nos parâmetros experimentais (25 °C e em CH₂Cl₂), o qual mostrou excelentes concordâncias com o espectro experimental (**Figura 32**). A similaridade entre o espectro experimental e calculado sugerem alta confiabilidade na análise da estrutura proposta para o **complexo 1**.

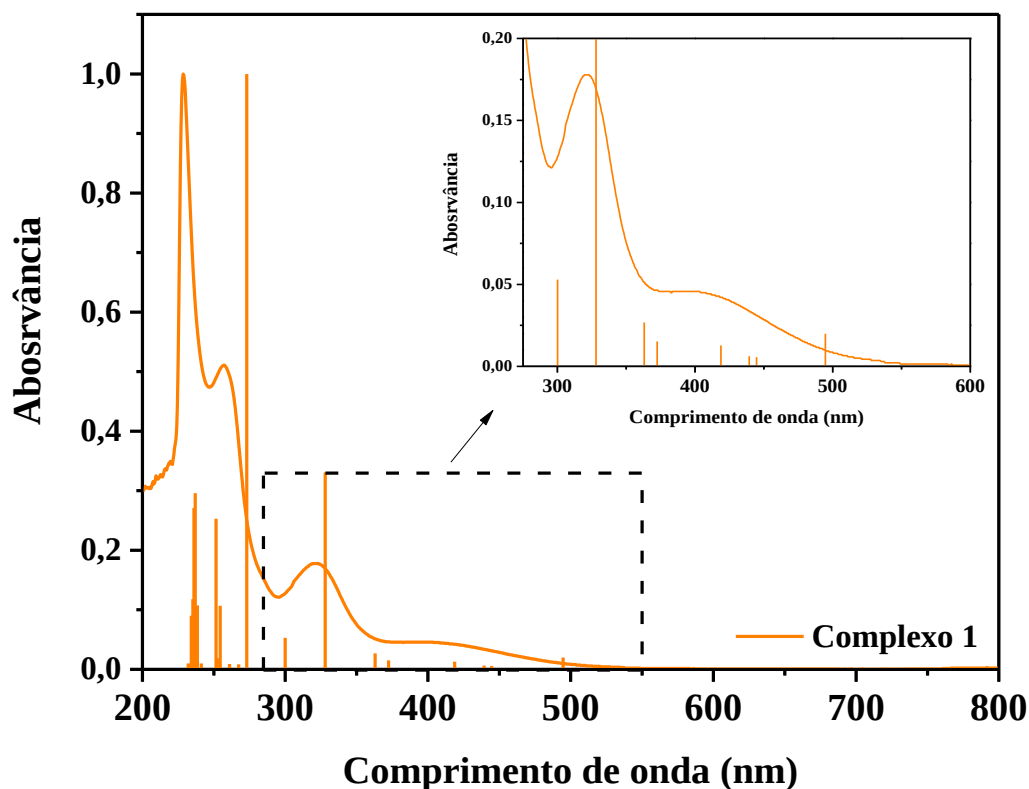


Figura 32. Comparação entre espectro de linhas teórico e experimental para **complexo 1**.

Fonte: Autoria própria.

4.6.6 Voltametria Cíclica

A partir das análises de voltametria cíclica, pode-se verificar a densidade eletrônica do centro metálico através do potencial catódico e anódico, auxiliando na explicação frente à atividade catalítica nas reações de ROMP. Os dados voltamétricos também fornecem informações acerca da reversibilidade do par redox Ru^{II/III}. Logo, o comportamento eletroquímico do **complexo 1** foi avaliado por voltametria cíclica (**Figura 33**). O experimento foi realizado em CH₂Cl₂ e 25°C utilizando 0,1 mol.L⁻¹ de *n*-

Bu₄NPF₆ como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,8 V, com uma velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹.

Analisando o voltamograma da **Figura 33**, é possível observar um processo anódico bem definido em 1,31 V e um processo catódico na região de 1,20 V, concordando com complexos similares reportados na literatura [14, 30]. O processo redox observado é referente ao par redox Ru^{II/III} e apresenta irreversibilidade, uma vez que não há um pico catódico bem definido, não sendo possível calcular o $E_{1/2}$ ou a razão I_{pa}/I_{pc} deste processo de interconversão. Esses parâmetros eletroquímicos são relevantes para um entendimento da contribuição eletrônica no centro de rutênio na atividade catalítica em ROMP. Embora o complexo precursor não seja a mesma da espécie catalítica (após coordenação com EDA), este estudo serve como um parâmetro inicial. Como o valor de potencial oxidação está próximo aos reportados na literatura para complexos similares, esperamos que a atividade catalítica também seja próxima [14].

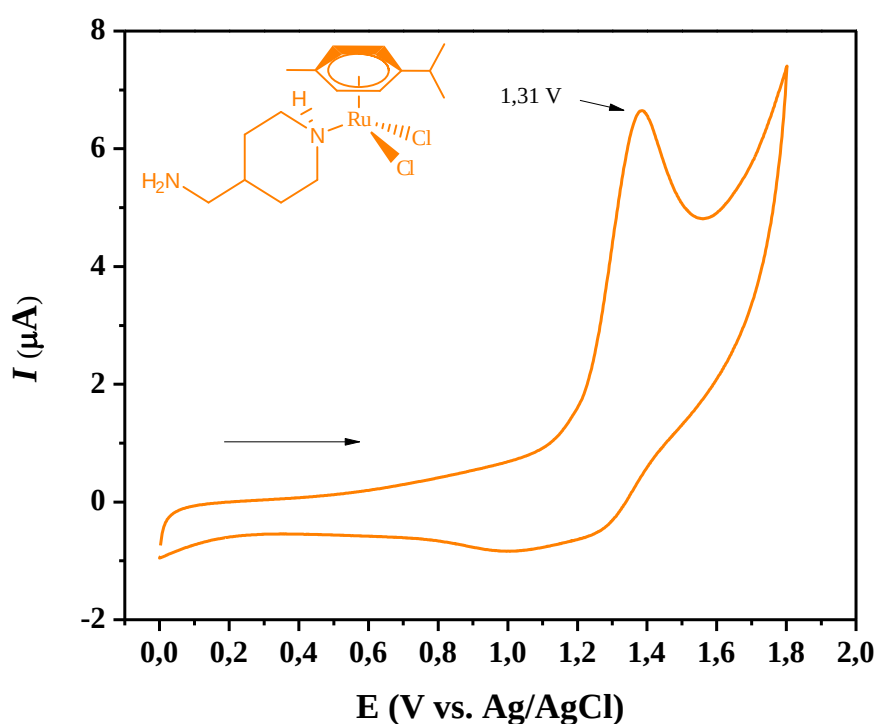


Figura 33. Voltamograma cíclico do **complexo 1** em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; [Ru] = 1,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

4.7 Caracterizações do complexo bimetalico (complexo 2)

4.7.1 Análise Elementar

A Tabela 11 apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) no **complexo 2**. Os resultados de análise elementar para os elementos C, H e N são consistentes com o esperado para um composto de fórmula molar $C_{41}H_{46}Cl_3N_2NiOPRu$. Um complexo heterobimetalico com um fragmento de rutênio hexacoordenado com um *p*-cimeno, dois íons cloretos e uma piperidina funcionalizada com uma base de Schiff bidentada, que atua como ligante ponte, o qual conecta-se ao fragmento de níquel tetracoordenado com uma PPh_3 e um íon cloreto. A coerência dos resultados também sugere que houve a formação da base de Schiff *in-situ* e sua coordenação de forma bidentada ao centro de níquel para a formação do heterobimetalico de Ru e Ni.

Tabela 11. Valor teórico e experimental da análise elementar de C, N e H para o complexo 2.

Teor (%)	Teórico (%)	Experimental (%)
C	55,96	56,23
H	5,27	5,46
N	3,18	3,32

Fonte: Autoria própria.

4.7.2 Espectroscopia na região do UV-Vis

A formação do **complexo 2** foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos foram obtidos entre 200-800 nm usando $CHCl_3$ como solvente. Para obtenção de um parâmetro comparativo, os espectros eletrônicos do complexo sintetizado e precursores foram plotados em um único gráfico (**Figura 34**).

O espectro de absorção do **complexo 2** foi obtido em CH_2Cl_2 a 25 °C e é mostrado na **Figura 34**. Todos os complexos apresentam bandas intensas na região do UV, entre 200 e 295 nm, relacionadas às transferências de carga intraligantes ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) da

amina e/ou do *p*-cimeno nos compostos de rutênio, e ao ligante PPh₃, no caso do complexo precursor de níquel. Bandas de intensidade moderadas na região do visível estão relacionadas às transferências de carga do metal para ligante (MLCT). São observadas no **complexo 2** bandas associada à MLCT com máxima absorção em 327 nm ($\epsilon = 230 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), com um ombro em 371 nm ($\epsilon = 214 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Uma banda de menor intensidade aparece em 490 nm ($\epsilon = 0,59 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) associada à transferência de carga $d \rightarrow \pi^*$.

É possível notar a presença de todas as bandas de absorção de ambos os precursores, presentes no produto final, embora deslocadas. Através do perfil eletrônico dos compostos, observa-se diferenças espectrais entre o complexo sintetizado e o complexo precursor. O deslocamento das bandas de maior absorção sugere que houve uma mudança na esfera de coordenação do(s) metal(is) a partir da reação das espécies monometálicas de níquel e rutênio.

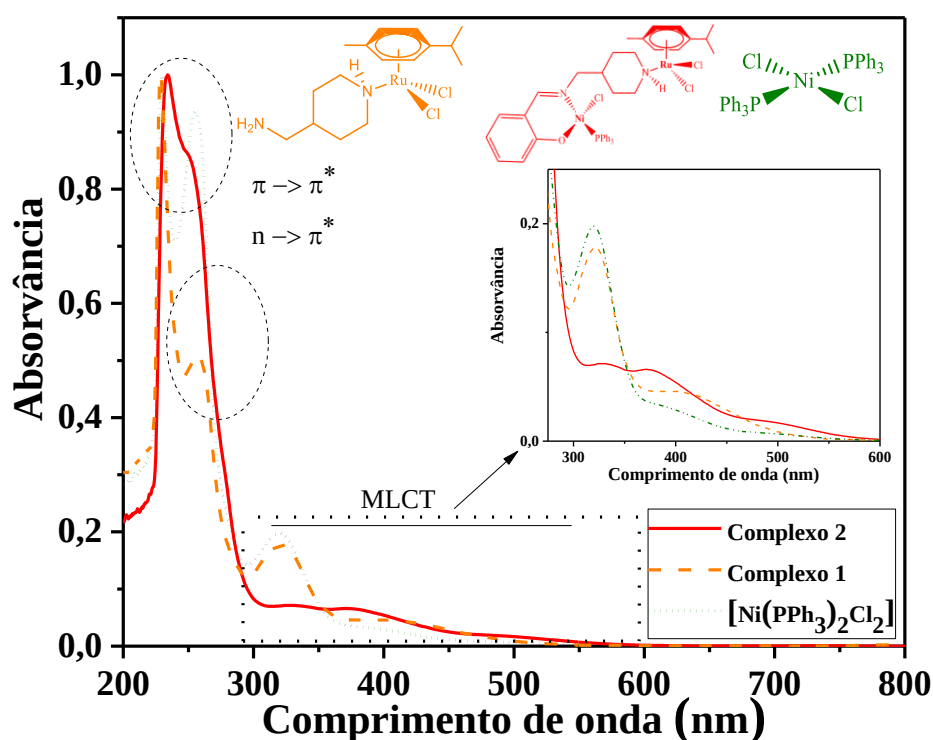


Figura 34. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o **complexo 2**, precursor [Ni(PPh₃)₂Cl₂] e **complexo 1** em CH₂Cl₂ a 25 °C; [Ru] = 0,1 mmol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho que configuram a formação do **complexo 2** são apresentados na **Figura 35** juntamente com os espectros vibracionais dos complexos precursores, a fim de obter um parâmetro comparativo entre o complexo planejado e espécies precursoras. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação do complexo estão sumarizados na Tabela 12.

A partir do espectro de FTIR, é possível observar a presença dos estiramentos $\nu(\text{=C-H})$ ($3148\text{-}3029\text{ cm}^{-1}$) e $\nu(\text{-C=C}_{\text{Ar}})$ ($1504\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$) nos precursores e produto. Estes estiramentos podem estar relacionados ao *p*-cimeno no caso dos complexos que contém rutênio, e à PPh_3 , nos complexos que contém níquel. O estiramento $\nu(\text{P-C})$ ($1090\text{ e }1085\text{ cm}^{-1}$) para o complexo precursor de níquel e para o bimetálico, respectivamente, nos dá indícios da permanência de pelo menos um PPh_3 na esfera de coordenação do produto obtido (**complexo 2**). O aparecimento do estiramento referente à ligação azometina $\nu(\text{C=N})$ ($1662\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$) presente no espectro vibracional do **complexo 2** sugere que o **complexo 1** (caracterizado no item 4.6), reagiu com o salicilaldeído através da funcionalização disponível no ligante 4-(aminometil)piperidina (presente em sua esfera de coordenação) para gerar uma base de Schiff do tipo N,O *in situ*, coordenando ao precursor de níquel $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$. Isto também contribui para reforçar os dados de caracterização para o **complexo 1** (item 4.6), uma vez que para que ocorra a formação da base de Schiff, é necessário que uma amina primária esteja disponível. Assim, isto corrobora com as caracterizações anteriores, mostrando que o **complexo 1** foi obtido pela coordenação da amina secundária à esfera de coordenação do rutênio, conforme planejado.

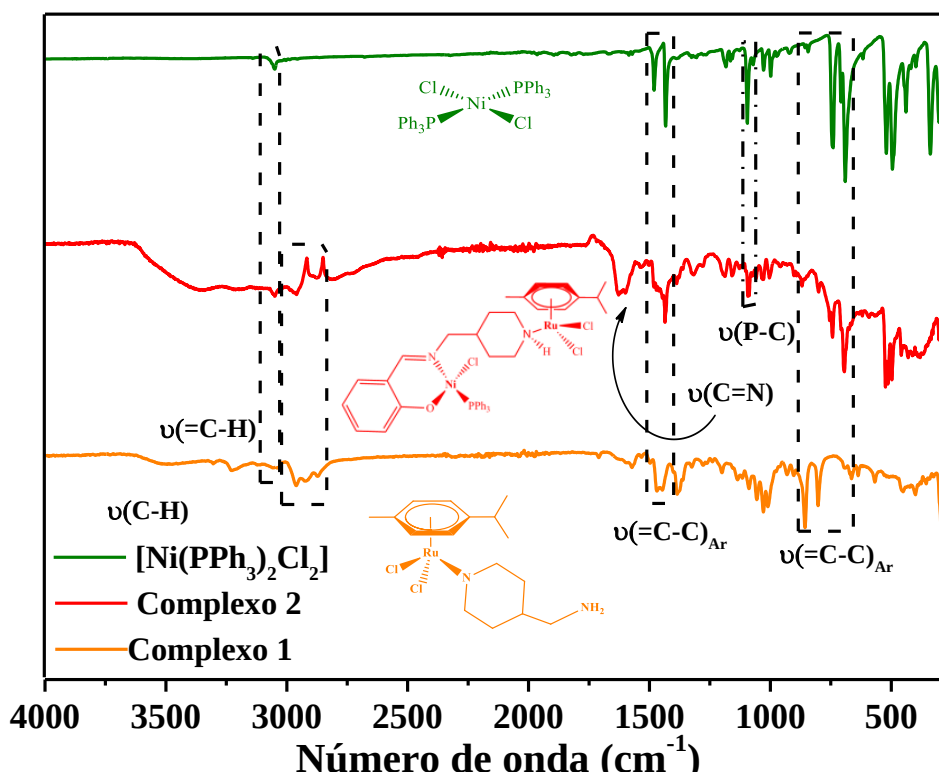


Figura 35. Espectro vibracional na região do infravermelho do **complexo 1** (laranja), **complexo 2** (vermelho) e $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (verde oliva).

Fonte: Autoria própria.

Com a finalidade de corroborar com os dados e ter indícios da complexação da base de Schiff ao composto de níquel para gerar um complexo bimetalico, foi realizada uma medida comparativa de FTIR entre a base de Schiff livre e supostamente coordenada ao composto de níquel no **complexo 2**, como pode ser observado na **Figura 36**. Considerando o deslocamento no estiramento referente à azometina $\nu(\text{C}=\text{N})$ (de 1631 para 1625 cm^{-1}), o espectro de FTIR sugere que houve a coordenação do nitrogênio imínico ao complexo de níquel.

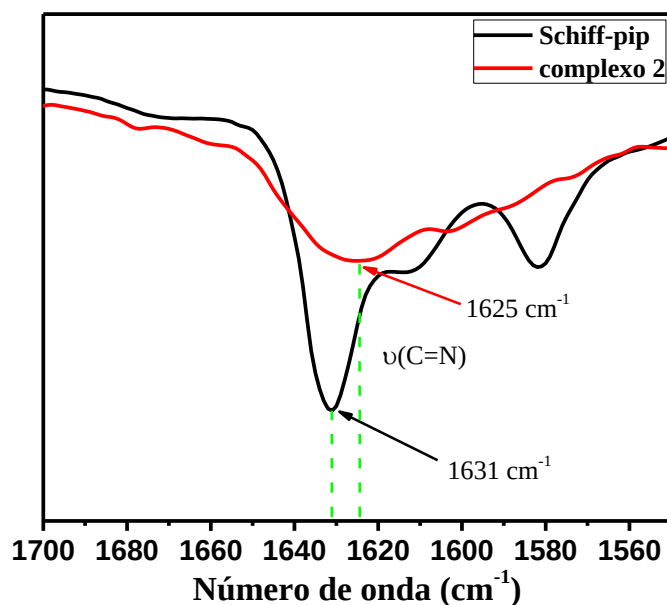


Figura 36. Espectro vibracional na região do infravermelho do **complexo 2** (vermelho) e da base de Schiff-pip livre (preto).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12. Valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho para $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, **complexo 2** e **complexo 1**.

	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	complexo 2	complexo 1
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3048 cm^{-1}	3048 cm^{-1}	3150-3029 cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})$	---	3000-2890 cm^{-1}	3000-2890 cm^{-1}
$\nu(\text{C=N})$	---	1662-1545 cm^{-1}	---
$\nu(\text{=C-C})$	1585-1390 cm^{-1}	1585-1390 cm^{-1}	1585-1390 cm^{-1}
$\nu(\text{P-C})$	1090 cm^{-1}	1085 cm^{-1}	---

Fonte: Autoria própria.

4.7.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H

O **complexo 2** foi caracterizado por RMN de ^1H em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ (**Figura 37**). Embora o solvente utilizado tenha natureza coordenante e as outras análises tenham sido realizadas em solventes como diclorometano ou clorofórmio, a escolha do $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ para as análises de RMN foi devido à alta solubilidade que o composto apresentou no solvente, uma vez que trabalhamos na ordem de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para realizar a medida de RMN. Além disso, não foi observado no espectro de RMN o solvente $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ coordenado pelo oxigênio ou pelo enxofre [49].

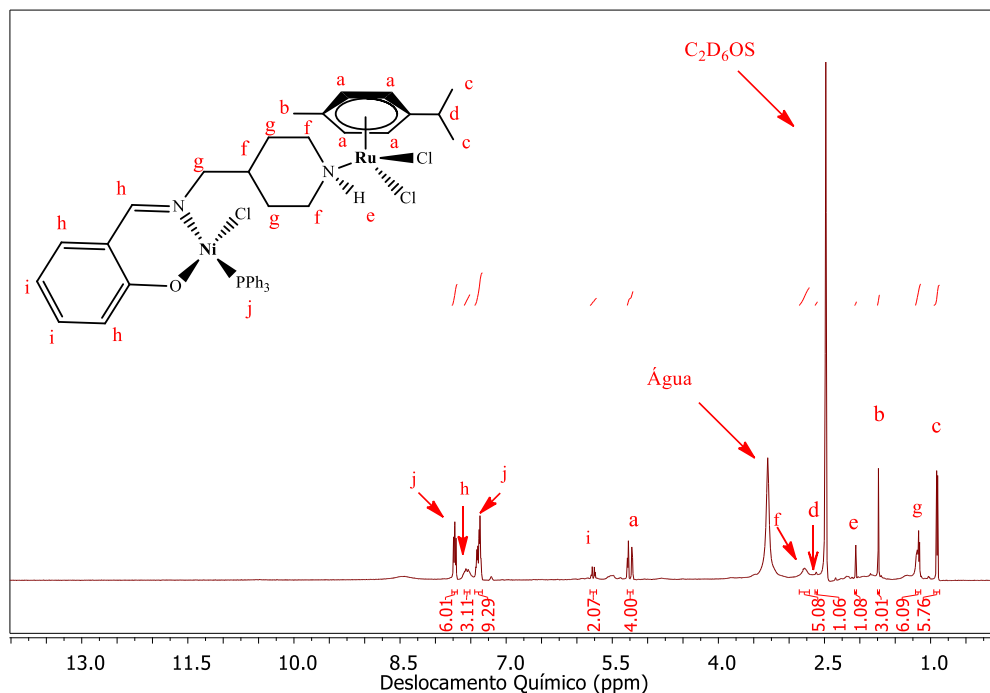


Figura 37. Espectro de RMN de ^1H do **complexo 2** em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

Fonte: Autoria própria.

A partir da **Figura 37**, observa-se os sinais de hidrogênio referente aos hidrogênios da PPh_3 entre 8,25 e 7,50 ppm como um tripleto e um multipletto, região que também apresenta sinais do grupo CH ligado diretamente à azometina e aos carbonos do anel aromático mais próximos das espécies coordenadas N,O (3H, $\text{HC}=\text{N}$ e CH_{Ar}). A integração dos sinais referentes à PPh_3 sugere que há apenas uma espécie desta coordenada ao centro metálico de níquel, uma vez que totaliza 15 H. Em seguida, os sinais que caracterizam o restante dos hidrogênios presentes no anel aromático ligado ao quelante bidentado (N,O) aparecem em 5,75 ppm (2H, CH_{Ar}), acompanhado dos sinais dos hidrogênios do anel *p*-cimeno entre 5,50 e 5,00 ppm (4H, CH_{Ar} *p*-cim). A ausência do sinal dos hidrogênios da amina livre funcionalizada (NH_2), antes presentes no **complexo 1** na mesma região (5,50-5,00 ppm) dos sinais dos hidrogênios (CH_{Ar}) do anel *p*-cimeno, evidencia que a reação apresentada no item 3.3.7 para dar origem à uma base de Schiff gerada *in situ* procedeu-se como planejado (**Figura 38**). Sinais referentes aos dois CH_2 mais próximos do N coordenado ao rutênio e ao CH da piperidina foram observados entre 3,0 e 2,75 ppm (5H, $\text{CH}_{\text{piperidina}}$ e $\text{CH}_{2\text{piperidina}}$), seguido do sinal do hidrogênio CH do grupo isopropil em 2,6 ppm (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, *p*-cim). O hidrogênio ligado diretamente à amina secundária é identificado em 2,0 ppm (1H, NH, piperidina). O sinal do grupo metila do *p*-cimeno aparece como um singlete em 1,6 ppm (3H, Ar-

CH₃), acompanhado de um multipeto entre 1,25-1,00 ppm referente aos CH₂ mais distantes da amina secundária do anel alifático (6H, CH₂_{piperidina} e CH₂-N). Por fim, um dubleto referente aos H do CH₃ do grupo isopropil foram identificados em 0,9 ppm (6H, (CH₃)₂CH).

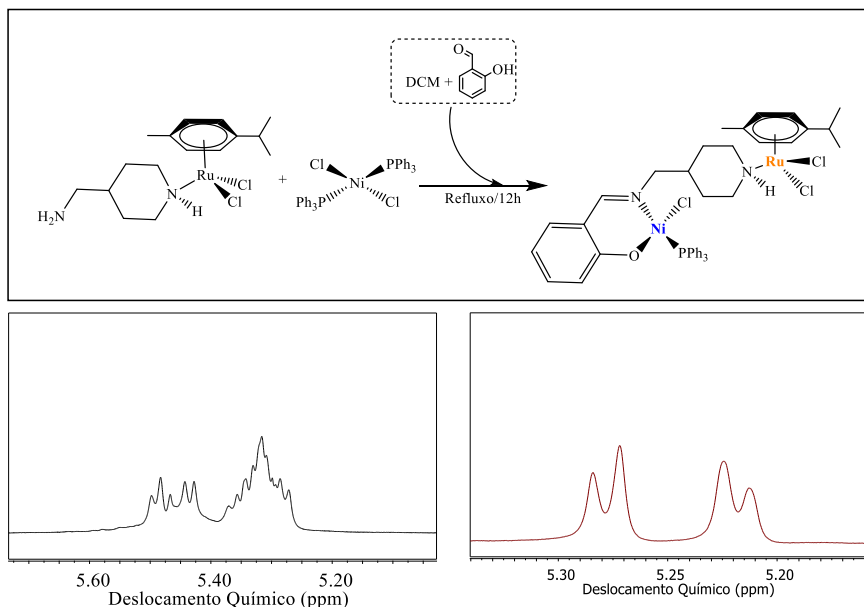


Figura 38. Comparação entre espectro de RMN ¹H do **Complexo 1** e **Complexo 2**

Fonte: Autoria própria.

4.7.5 Ressonância magnética nuclear de ¹³P {¹H}

Com a finalidade de verificar se há fosfina na esfera de coordenação do complexo obtido, foi realizada uma medida de RMN de ³¹P{¹H} (**Figura 39**).

A medida de RMN de ³¹P{¹H} nos mostra a presença de um singlete bem definido em 23,896 ppm, confirmando que há apenas uma fosfina na esfera de coordenação do níquel. A ausência de sinais adicionais relacionados ao P coordenado indica que não há espécie precursora [Ni(PPh₃)₂Cl₂] presente. Além disso, a inexistência de sinais de P livre indica a pureza do composto obtido (**complexo 2**). Desta forma, a análise nos dá fortes indícios de que a proposta foi executada com sucesso.

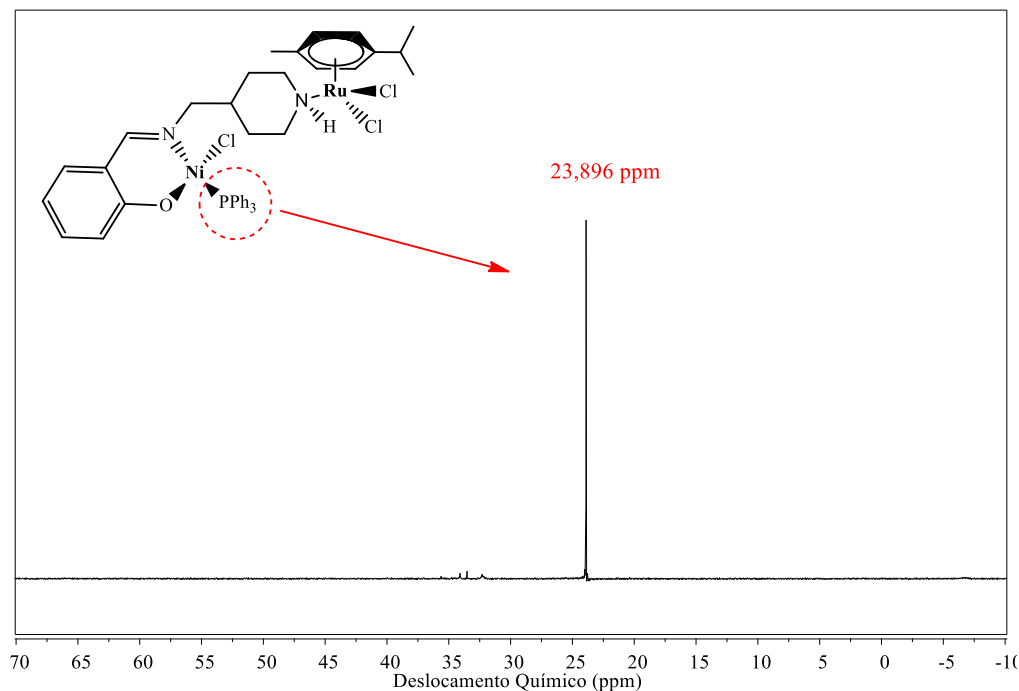


Figura 39. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do **complexo 2** em $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

Fonte: Autoria própria.

4.7.6 MALDI-TOF

A análise por espectrometria de massas MALDI-TOF do **complexo 2** foi realizada em metanol e os dados dos íons metálicos detectados são mostrados na **Figura 40**. O complexo bimetalico mostra um sinal em 878,014 m/z, consistente com seu íon molar correspondente. A detecção deste sinal confirma a obtenção do composto conforme planejado, concordando com os resultados de caracterizações apresentados anteriormente. A identificação de alguns fragmentos foi também realizada (**Figura 40**): o sinal em 706,198 m/z é atribuído à espécie bimetalica após a consecutiva perda de um ânion Cl^- e um *p*-cimeno. A perda do fragmento de rutênio resulta em um sinal em 572,105 m/z correspondente ao complexo monometálico de níquel $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{N},\text{O})-(4\text{-aminometil})]$.

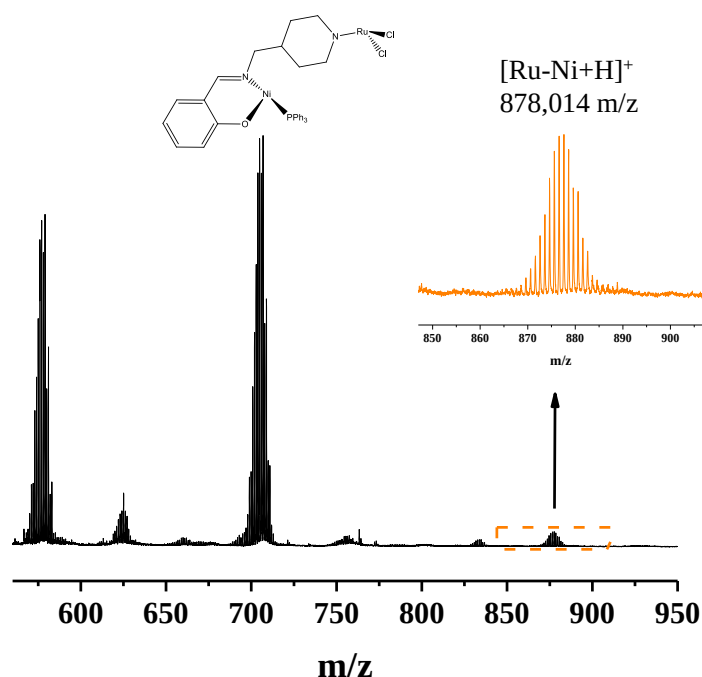


Figura 40. MALDI-TOF do **complexo 2**.

Fonte: Autoria própria.

4.7.7 Otimização da estrutura do complexo 2 (DFT).

A geometria do **complexo 2** foi otimizada usando DFT e está representada na **Figura 41**. Os detalhes teóricos envolvendo distância e ângulos de ligações selecionados são apresentados na Tabela 13.

A formação do **complexo 2** não causa mudanças significativas nas distâncias de ligações comparadas às do complexo monometálico de rutênio (**complexo 1**). No bimetalico, o fragmento de Ru^{II} exibe a mesma geometria predita para o **complexo 1**. O fragmento de Ni^{II} é tetracoordenado pelos ligantes base de Schiff, trifenilfosfina e cloreto, apresentando uma geometria quadrado planar distorcida. A base de Schiff atua como ligante bidentado através do N imínico e do O fenólico. Assim como esperado para complexos tetracoordenados em complexos metálicos d⁸, a estrutura do fragmento de Ni^{II} assume uma geometria quadrado planar distorcida, com ângulos em N-Ni-O e N-Ni-Cl de 93,38 e 96,06°, respectivamente[50]. Os outros ângulos entorno do fragmento de Ni^{II} apresenta um leve desvio do valor ideal para um quadrado planar (90°), variando entre 85,24 e 85,56°. As distâncias de ligações entre Ni-P, Ni-O, Ni-N e Ni-Cl são as mesmas encontradas para complexos de Ni^{II} similares à este fragmento.

Tabela 13. Parâmetros geométricos para **complexo 2** - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligações (°).

Geometric parameters	Ru-Ni
Ru(1)–Cnt ^a	1,69124 Å
Ru(1)–Cl(1)	2,46996 Å
Ru(1)–Cl(2)	2,46937 Å
Ru–N(1)	2,18698 Å
Cl(1)–Ru(1)–Cl(2)	87,94715°
Cl(1)–Ru(1)–N(1)	82,51261°
Cl(2)–Ru(1)–N(1)	82,82934°
Cnt–Ru(1)–Cl(1)	126,75601°
Cnt–Ru(1)–Cl(2)	127,86704°
Cnt–Ru(1)–N(1)	132,82117°
Ni–Cl	2,21930
Ni–P	2,23566
Ni–N	1,95287
Ni–O	1,84745
N–Ni–O	93,37778°
N–Ni–Cl	96,05937°
P–Ni–O	85,23605°
P–Ni–Cl	85,55565°

Fonte: Autoria própria.

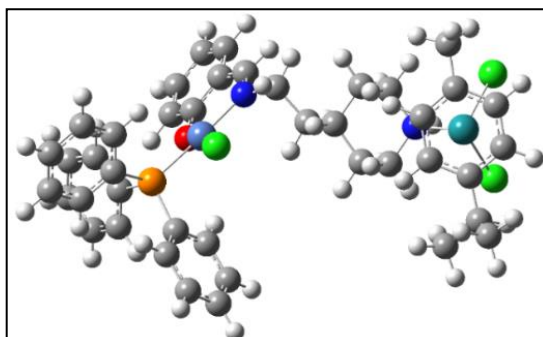


Figura 41. Otimização da estrutura do **complexo 2**.

Fonte: Autoria própria.

O espectro de absorção simulado por DFT foi obtido para o complexo bimetálico, o qual mostra altas concordâncias com o espectro experimental em CH_2Cl_2 (**Figura 42**). A similaridade entre o espectro experimental e calculado sugere alta confiabilidade entre as análises da estrutura proposta para o **complexo 2**.

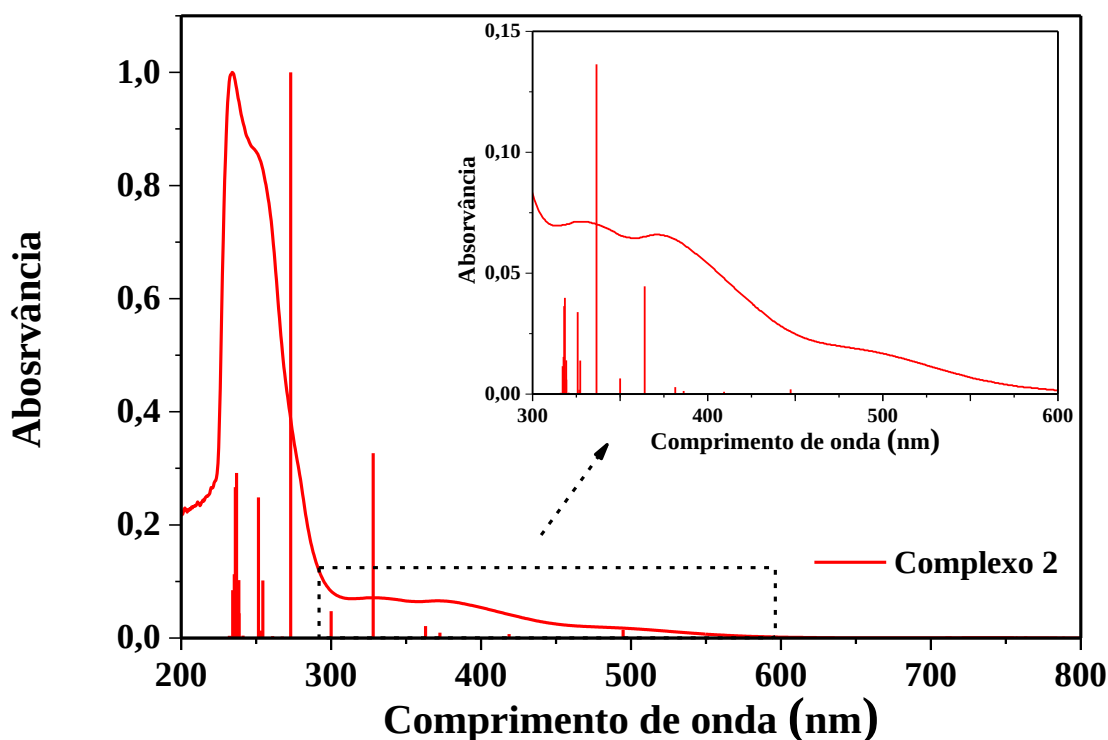


Figura 42. Comparação entre espectro teórico e experimental para **complexo 2**.

Fonte: Autoria própria.

4.7.8 Voltametria Cíclica

O voltamograma cíclico do **complexo 2** foi obtido em CH_2Cl_2 à 25°C, utilizando 0,1 mol.L⁻¹ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,8 V e velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹ (**Figura 43**).

A formação de um novo complexo está associada com alterações eletrônicas e estéricas no centro metálico, a partir da coordenação ou labilização de diferentes ligantes. Estas diferenças na esfera de coordenação dos complexos formados refletem em variações nos valores dos potenciais redox em relação as espécies precursoras.

Quando o voltamograma cíclico da espécie bimetálica é comparado ao das espécies precursoras, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e **complexo 1** (**Figuras 20 e 33**), é possível observar a

presença do processo redox em uma nova região (**Figura 44**). Este processo é atribuído à interconversão do par redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, sendo o processo anódico identificado em 1,18 V e o processo catódico em 1,10 V. 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. A partir da **Figura 43** também é possível observar a ausência de outros processos, o que corrobora para confirmar a pureza do complexo obtido.

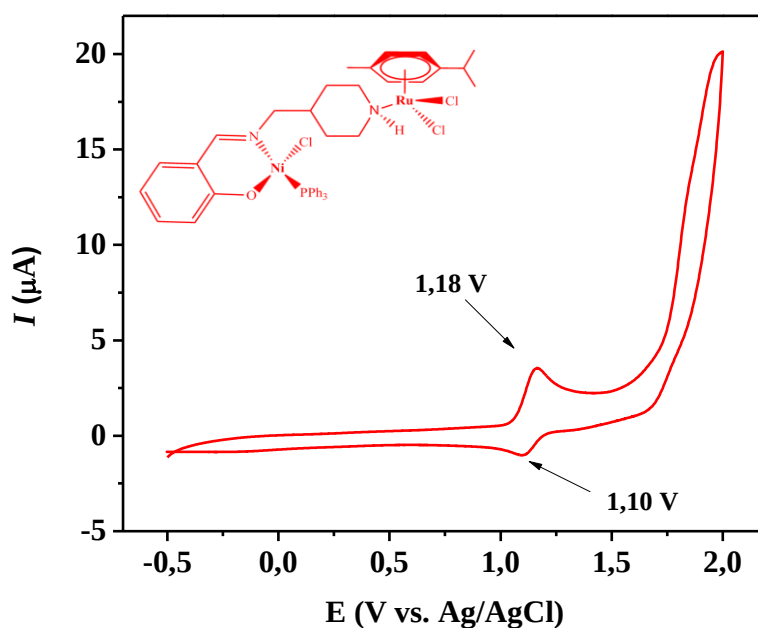


Figura 43. Voltamograma cíclico do **complexo 2** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0,0 a 1,8 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

O voltamograma cíclico do **complexo 2** em janela fechada (0,8 a 1,6 V) pode ser observado na **Figura 44**. Quando o voltamograma foi fechado em uma janela menor, conseguimos identificar outro processo redox por volta de 1,5 V, relacionado à interconversão irreversível $\text{Ni}^{\text{II/III}}$.

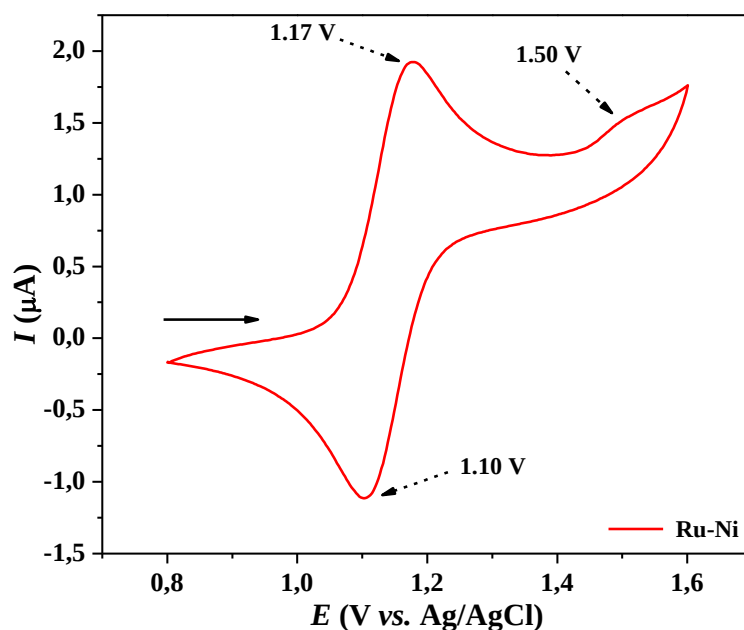


Figura 44. Voltamograma cíclico do **complexo 2** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0,8 a 1,6 V; $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Um dos critérios para a reversibilidade é a razão da corrente de pico anódico e catódico igual a unidade e independente da velocidade de varredura. Este critério de reversibilidade foi avaliado para o **complexo 2** em 100 mV.s^{-1} e foi possível observar que o valor de $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ é muito próximo ao esperado para um processo reversível. A **Figura 45** apresenta o estudo da variação da velocidade de varredura para o **complexo 2**. Os voltamogramas cíclicos obtidos são típicos de um processo reversível controlado por difusão [8], onde o aumento da velocidade de varredura também revela que os potenciais permanecem constantes, acompanhados pelo aumento dos valores de I_p . O gráfico de I_{pc} e I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura está inserido na **Figura 45** e apresenta uma relação linear entre I_p e $v^{1/2}$, o que também caracteriza a reversibilidade dos processos.

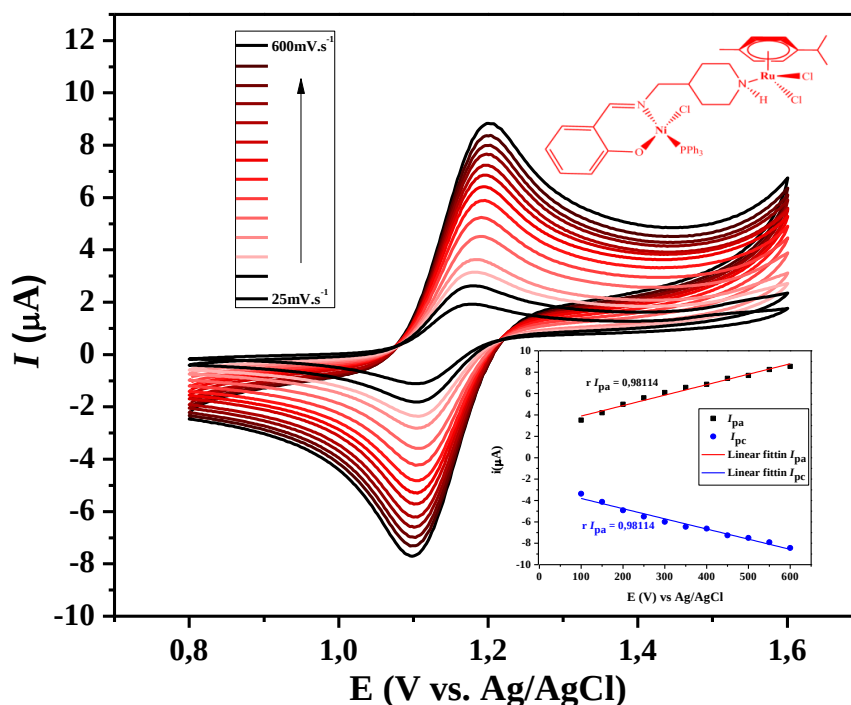


Figura 45. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em 0,8 V até 1,6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mV.s^{-1} . Gráfico inserido: Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.8 ROMP de NBE

O início do ciclo catalítico da reação de ROMP envolve a formação *in situ* da espécie ativa metal-carbeno ($\text{Ru}=\text{C}$) a partir da coordenação do EDA ao centro metálico do complexo mediador. A formação da ligação $\text{Ru}=\text{C}$ pode ocorrer via etapa associativa, onde a coordenação do EDA não é acompanhada pela labilização de outro ligante, ou via etapa dissociativa, onde a formação da ligação $\text{Ru}=\text{C}$ envolve a labilização de um ligante da esfera de coordenação do metal. Compostos similares utilizados como pré-catalisadores em reações de ROMP envolvendo um mecanismo dissociativo têm sido reportados, onde a formação da espécie ativa está associada com a labilização do ligante *p*-cimeno [51, 52]. Neste sentido, o mecanismo para coordenação do EDA ao **complexo 1** foi investigado pelo estudo da complexação acompanhado por RMN de ^1H , onde observou-se a saída do grupo *p*-cimeno a partir do sinal do ligante livre. Tratando-se de um complexo de rutênio saturado eletronicamente (18 elétrons em sua esfera de

coordenação), espera-se que a troca de ligante ao centro metálico de rutênio pelo EDA ocorra de forma dissociativa, onde há a saída do ligante *p*-cimeno para uma posterior complexação (**Figura 46**).

Desta forma, após a formação da espécie ativa, espera-se que o mecanismo de polimerização via ROMP prossiga com a coordenação do norborneno a um sítio disponível do metal. A partir da retrodoação dos elétrons presentes nos orbitais d do metal com simetria adequada aos orbitais $p-\pi^*$ presentes no monômero, há uma diminuição na ordem de ligação da olefina, favorecendo o rompimento desta, iniciando o mecanismo.

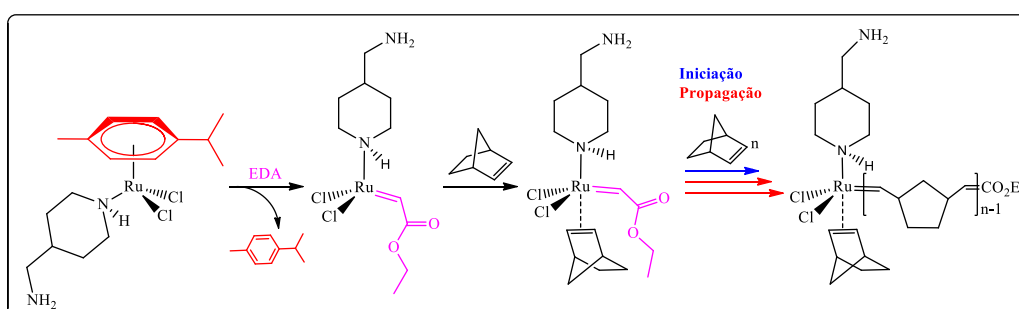


Figura 46. Mecanismo proposto para complexação do EDA ao **complexo 1**, iniciação e propagação.

Fonte: Autoria própria.

Para corroborar com a proposta do mecanismo dissociativo da coordenação do EDA, ao centro metálico de rutênio, a reação de ROMP foi realizada na presença do ligante *p*-cimeno em excesso na seguinte razão: $[NBE]/[EDA]/[Ru]/[p\text{-cimeno}] = 5000/28/1/10$, não sendo observado a formação de polímero. Isto pode ocorrer devido à dificuldade de deslocar o equilíbrio para a formação da espécie ativa, contribuindo com a proposta de que é necessário a labilização do ligante *p*-cimeno para que ocorra a entrada do EDA na esfera de coordenação do metal. Assim, a cinética da coordenação do EDA ao centro metálico de rutênio foi monitorada por UV-Vis a 25 °C, como é mostrado na **Figura 47**.

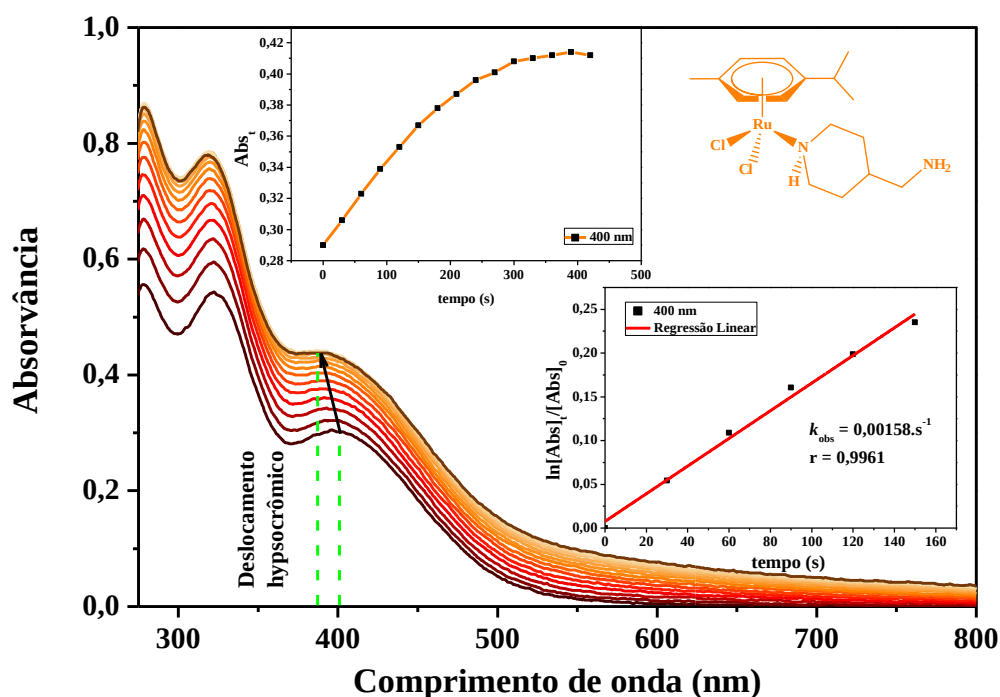


Figura 47. Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no **complexo 1** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). $[Ru] = 0,23$ mmol e $[EDA]/[Ru] = 56$ em DCM a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

A partir da **Figura 47**, é possível observar mudanças espectrais nas medidas de UV-Vis, uma vez que há o aumento da absorvância com o tempo, comparando o mesmo comprimento de onda, além do deslocamento hypsochrômico. Esta mudança no perfil espectral é atribuída à alteração na esfera de coordenação do **complexo 1** para formar a espécie ativa da ROMP ($Ru=C$).

Analisando o acompanhamento cinético por UV-vis, não foi possível identificar tempo de indução para formação da espécie ativa, uma vez que não houve estagnação da absorvância em determinado comprimento de onda no intervalo das medidas (30 segundos), mostrando ser um processo rápido e pouco dependente quanto ao seu tempo de indução. Com a finalidade de calcular a constante cinética (k_{obs}), o acompanhamento cinético foi monitorado até que atingisse uma saturação na reação de complexação do EDA ao centro metálico de rutênio (gráfico inserido na **Figura 47**). Assim, foi possível plotar um gráfico da dependência logarítmica da razão da absorvância final e inicial, pelo tempo, obtendo um $k_{obs} = 1,58 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Neste sentido, a cinética de coordenação do EDA ao centro metálico do **complexo 1** foi avaliada para diversas temperaturas (15 a 35 °C) com intervalos de 5 °C (**Figura 48**). Os dados da dependência da cinética de reação para gerar a espécie ativa ($\text{Ru}=\text{C}$) são relevantes para discussão das características dos polímeros obtidos pelas reações de ROMP a partir deste sistema.

Com os valores de k_{obs} encontrados para cada temperatura, foi possível construir um gráfico para determinar a energia de ativação desta reação de complexação dissociativa (**Figura 49**).

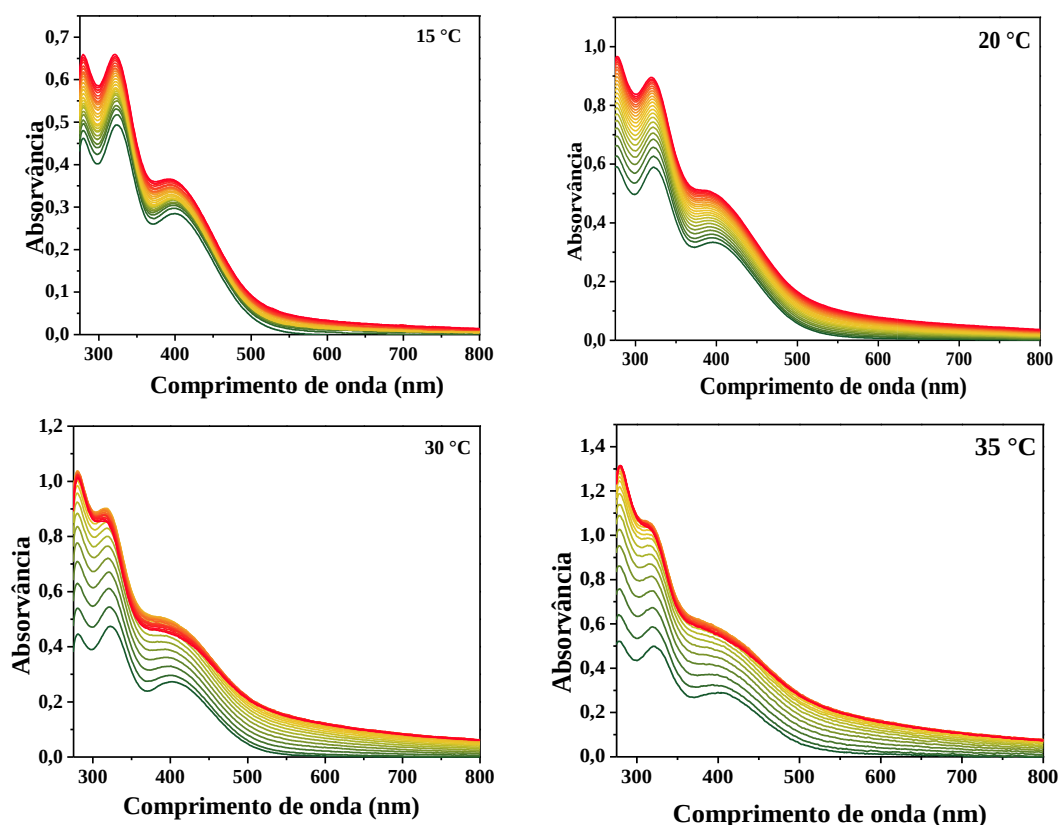


Figura 48. Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no **complexo 1** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos. $[\text{Ru}] = 0,228\text{mmol}$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ em DCM a 15, 20, 30 e 35 °C.

Fonte: Autoria própria.

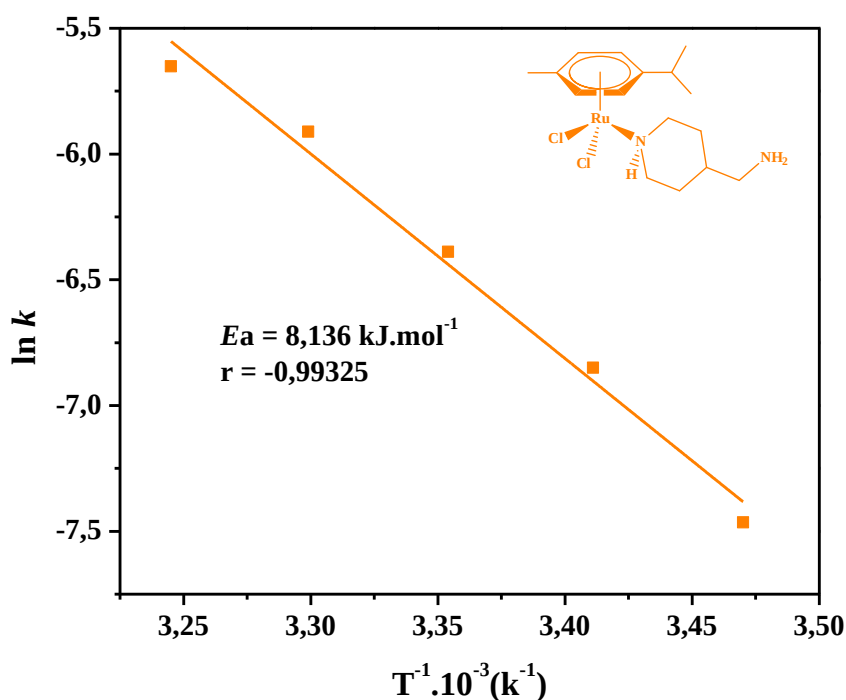


Figura 49. Dependência do $\ln k_{\text{obs}}$ com a inverso da temperatura em Kelvin, segundo a equação de Arrhenius.

Fonte: Autoria própria.

A partir do experimento realizado, fica clara a dependência na velocidade desta reação de complexação do EDA com o metal a medida que se aumenta a temperatura, favorecendo a cinética desta reação. Assim, o coeficiente angular do gráfico (**Figura 49**) nos fornece a energia de ativação ($E_a = 8,136 \text{ kJ.mol}^{-1}$) para formação da espécie ativa nas condições trabalhadas considerando um excesso de EDA, caracterizando uma reação de pseudo-primeira ordem.

Para entender como a presença do fragmento de níquel no complexo bimetálico (**complexo 2**) afeta na cinética de coordenação do EDA para gerar a espécie ativa $\text{Ru}=\text{C}$, a cinética da reação entre EDA e **complexo 2** foi acompanhada por UV-Vis a 25°C e está representada na **Figura 50**.

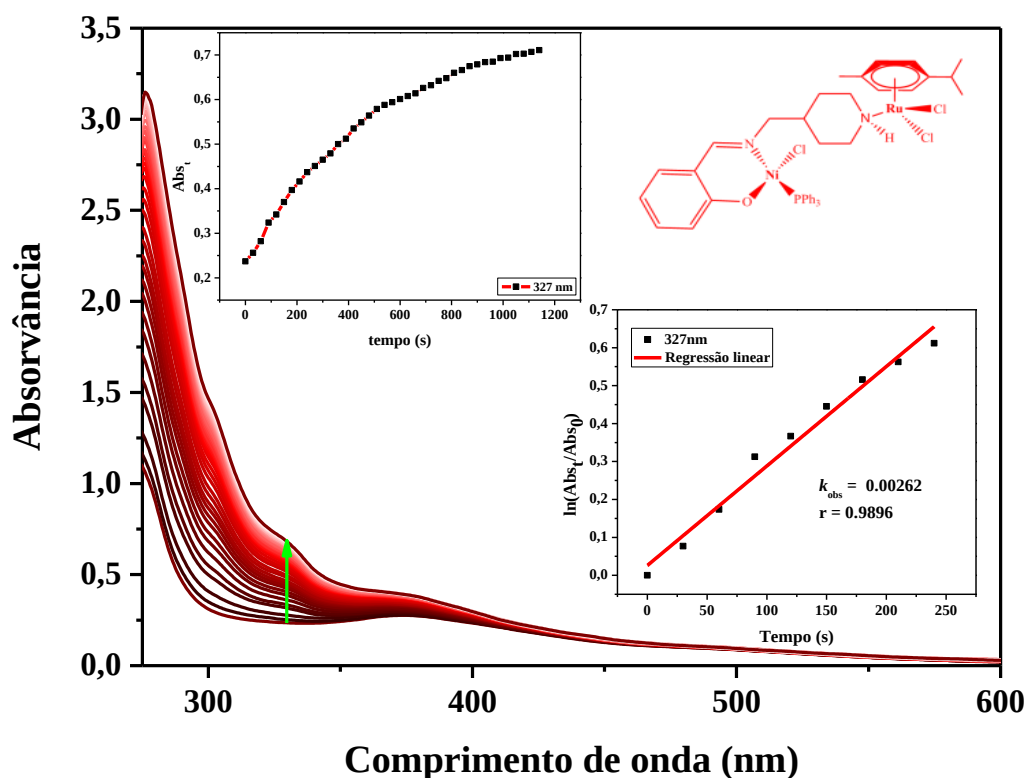


Figura 50. Cinética de pseudo-primeira ordem para a complexação do EDA ao centro metálico de rutênio no **complexo 2** monitorado em 400 nm a cada 30 segundos (gráfico inserido). $[\text{Ru}] = 0,23 \text{ mmol}$ e $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ em DCM a 25°C .

Fonte: Autoria própria.

Assim como para a cinética de coordenação do EDA ao **complexo 1**, também foi possível observar mudanças espectrais no decorrer do tempo em que a reação se processou, indicando mudança na esfera de coordenação no **complexo 2** para formar a espécie ativa da ROMP ($\text{Ru}=\text{C}$), com $k_{\text{obs}} = 2,6 \times 10^{-3}$. Este resultado está muito próximo ao obtido para cinética de reação do **complexo 1** nas mesmas condições, uma vez que a ordem de grandeza é a mesma, o que indica que não há alteração significativa no processo de coordenação do EDA ao centro metálico de Ru^{II} entre ambos complexos analisados.

As polimerizações de norborneno via ROMP foram conduzidas para os **complexos 1 e 2**. A fim de identificar uma melhor condição, as reações de polimerização via ROMP foram efetuadas em diferentes parâmetros. Inicialmente avaliamos a influência da quantidade de EDA no rendimento da reação utilizando $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ e temperatura de 50° em DCM (**Figura 51**).

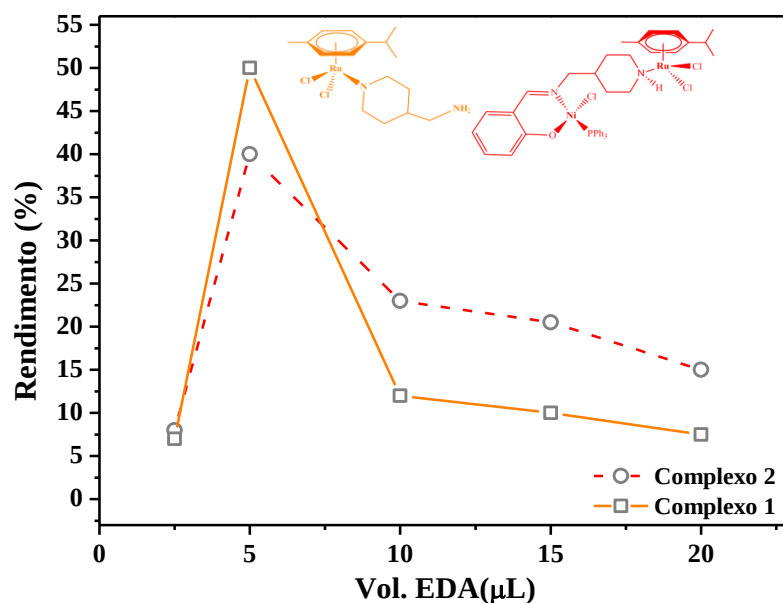


Figura 51. Dependência do rendimento em função da quantidade de EDA em volume. $[NBE]/[Ru] = 5000$ e 60 minutos de reação em DCM.

Fonte: Autoria própria.

A partir da **Figura 51**, é notada uma clara dependência nas reações de ROMP para estes complexos em relação ao volume empregado de EDA. Assim, em pequenas quantidades de EDA, foi obtido um baixo rendimento. Isto pode estar relacionado diretamente com a menor taxa de geração de espécie ativa (metal-carbeno).

Com o aumento na quantidade de EDA, observa-se um aumento no rendimento da reação, seguido de uma queda abrupta a partir de certo ponto. Esta constatação pode ser explicada pelo aumento de reações laterais, como transferência de cadeia, uma vez que quantidades excessivas de EDA gera competição entre a coordenação do monômero e do EDA ao centro metálico [16, 53].

A **Figura 52** apresenta a dependência do rendimento em função do tempo para a ROMP de NBE. A influência do tempo foi avaliada usando $[NBE]/[Ru] = 5000$ e volume EDA = 5 μL em $CHCl_3$ para 25 e 50 °C para o **complexo 1** e mesmas condições à 50 °C para o **complexo 2**. Assim, ao aumentar a temperatura de reação, foi observado um aumento no rendimento de 20%, à temperatura de 25 °C, para 50% a 50 °C para o **complexo 1** após 60 minutos (**Figura 52**). Para o **complexo 2**, o rendimento obtido a 50°C foi de 40% (**Figura 53**).

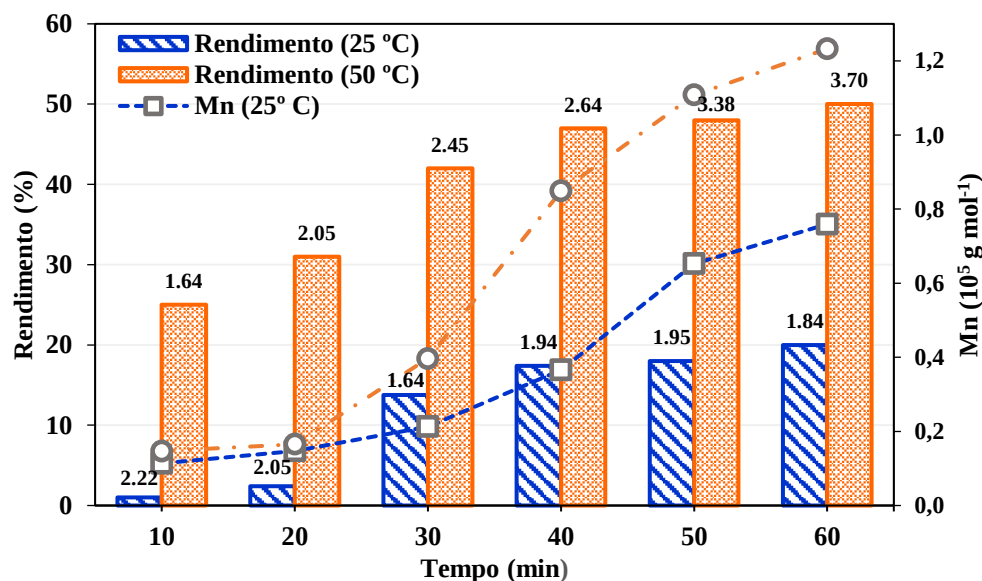


Figura 52. Dependência do rendimento, M_n e $\bar{D}$ (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o **complexo 1** em função do tempo a 25 e 50 °C. Condições: $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000/1$; EDA = 5 μL ; CHCl_3 como solvente. Valores de M_n e $\bar{D}$ determinados por GPC.

Fonte: Autoria própria.

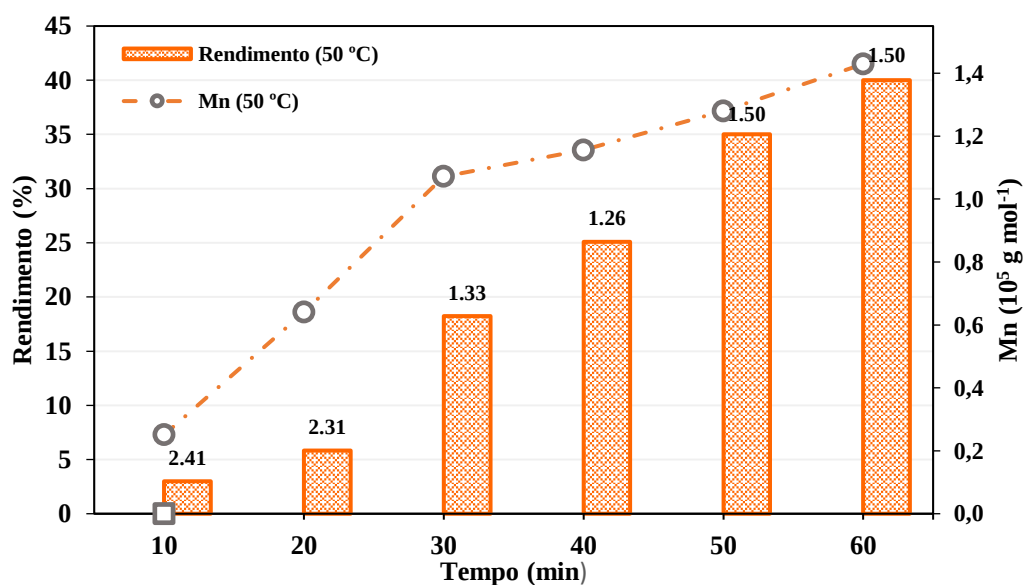


Figura 53. Dependência do rendimento, M_n e $\bar{D}$ (números inseridos nas barras) para ROMP de norborneno usando o **complexo 2** em função do tempo a 50 °C. Condições: $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000/1$; EDA = 5 μL ; CHCl_3 como solvente. Valores de M_n e $\bar{D}$ determinados por GPC.

Fonte: Autoria própria.

A partir das **Figuras 52 e 53**, é possível observar um aumento no rendimento de poliNBE com o aumento do tempo, juntamente com o aumento da massa molar, tanto

para o **complexo 1**, quanto para **complexo 2**, caracterizando o crescimento da cadeia polimérica.

Quando analisamos a variação do IPD para o **complexo 1** nas reações conduzidas a 25°C, é observado uma diminuição do índice de polidispersidade em função do tempo. Em contrapartida, o aumento do IPD foi observado para as reações de ROMP deste mesmo complexo a 50°C. Levando em conta que é requerido certo tempo para todo complexo disponível no sistema reagir com o EDA e formar a espécie ativa, é esperado que os valores de IPD iniciais a 25 °C sejam maiores, uma vez que nem todas as cadeias poliméricas irão se propagar ao mesmo tempo. Assim, com o passar do tempo, este índice de polidispersidade é atenuado. Já a 50 °C, observa-se um aumento considerável no rendimento e na massa molar dos polímeros obtidos, uma vez que a cinética da formação da espécie ativa ($\text{Ru}=\text{C}$) depende da temperatura. Entretanto os IPDs dos polímeros obtidos aumentaram em função do tempo de forma abrupta. De fato, espera-se um menor controle nas polimerizações via ROMP utilizando maiores temperaturas, uma vez que a termodinâmica da polimerização é desfavorecida [54].

Em relação ao **complexo 2**, foi observado um aumento no rendimento em função do tempo, assim como na massa molar, acompanhado de uma diminuição no IPD, seguido de uma estabilização do mesmo. Ao comparar os **complexos 1 e 2**, podemos observar um rendimento próximo de poliNBE, bem como massas molares próximas. Entretanto, quando comparamos o índice de polidispersidade dos polímeros produzidos a partir de ambos os complexos, pode-se notar menores IPDs quando utilizado o **complexo 2**. Ao analisarmos os voltamogramas cíclicos dos dois complexos (**Figuras 33 e 43**), nota-se que o potencial de oxidação $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ para o **complexo 1** ($E_{\text{ox}} = 1,36 \text{ V}$) é maior do que **complexo 2** ($E_{\text{ox}} = 1,18 \text{ V}$), o que confirma uma maior densidade eletrônica no complexo bimetálico. Este fator é importante para etapa de iniciação (formação da primeira unidade polimérica), uma vez que uma maior densidade eletrônica no centro de rutênio favorece a ativação da olefina (monômero). Contudo, ainda que os elétrons no centro de Ru^{II} estejam mais disponíveis no **complexo 2**, o maior impedimento estérico na esfera de coordenação do bimetálico exerce uma contribuição indesejada em sua reatividade, uma vez que dificulta a coordenação do monômero ao centro metálico, o que explica sua menor atividade catalítica.

4.9 Polimerizações de Etileno

As polimerizações de etileno para o **complexo 2** foram avaliadas em diferentes condições, tais como razão de $[Al]/[Ni]$, temperatura e tempo de reação e os dados estão na Tabela 14. Analisando os valores obtidos na Tabela 14, é possível verificar que a razão $[Al]/[Ni]$ exerceu grande influência na atividade catalítica (ensaio 1-4): menores razões de $[Al]/[Ni]$ podem afetar a ativação do fragmento de Ni^{II} no **complexo 2**, enquanto maiores razões podem desativar a espécie catalítica. A razão ótima encontrada para $[Al]/[Ni]$ foi 2100 (**Figura 54**), a qual foi fixada para avaliar a influência da temperatura (ensaio 3, 5 e 6).

Como mostra a Tabela 14, nenhum polímero foi obtido diminuindo a temperatura para 20 °C ou aumentando para 60 °C. Para menores temperaturas, a labilização da PPh_3 pode ser dificultada, além diminuição na taxa de inserção do monômero na espécie ativa, enquanto temperatura maiores podem diminuir a solubilidade do etileno e desestabilizar a espécie ativa. Temperaturas altas também tendem a facilitar a β -eliminação de hidreto, resultando muitas vezes em oligômeros insaturados [55]. Assim, embora o aumento da temperatura contribua para labilização da PPh_3 para geração do sítio vacante, esta alteração nas condições reacionais prejudica o crescimento da cadeia polimérica.

A fim de avaliar o efeito da quantidade de solvente nas polimerizações de etileno, foram feitos ensaios catalíticos representados na Tabela 14 (ensaio 3 e 7) variando o volume de tolueno de 75 para 25 mL. Embora menores volumes de solvente diminuam a quantidade de etileno dissolvido, comparando os ensaios 3 e 7, podemos observar que menores volumes reacionais favorecem a atividade catalítica da espécie ativa pelo aumento de concentração do catalisador.

A influência do tempo (ensaio 7-9) mostrou nenhuma mudança significativa no rendimento, entretanto a atividade do catalisador aumentou pela diminuição do tempo. Isto significa que a espécie catalítica ativa permanece no meio reacional por menos de 3 h, sendo desativada posteriormente pelo próprio iniciador.

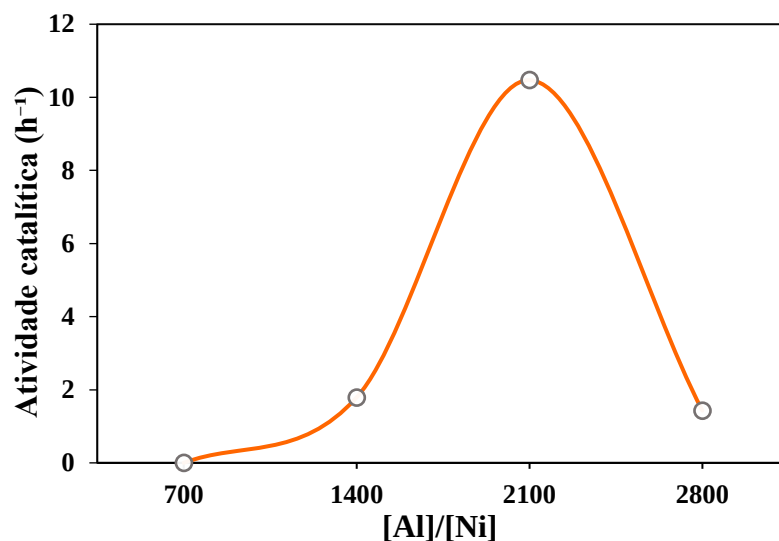


Figura 54. Dependência da atividade catalítica para polimerização de etileno utilizando o complexo 2 em função da razão de [Al]/[Ni]. Condições: 7 μ mol de catalisador; 75 mL de tolueno; 116-psi de pressão de etileno; kg PE (mol Ni)⁻¹h⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14. Dados de polimerização de etileno^a usando **complexo 2** como catalisador.

Ensaio	[Al]/[Ni]	T (°C)	t (h)	Rendimento (g)	Atividade ^c	T _m (°C) ^d
1	700	40	12	---	---	---
2	1400	40	12	0,150	1,79	102
3	2100	40	12	0,880	10,47	69
4	2800	40	12	0,120	1,43	---f
5	2100	60	12	---	---	---
6	2100	20	12	---	---	---
7 ^b	2100	40	12	1,60	18,93	105
8 ^b	2100	40	6	1,40	35	84
9 ^b	2100	40	3	1,50	71,40	85

^a Polimerizações de etileno conduzidas com 7 μ mol de catalisador em 75 mL de tolueno (exceto nos ensaios 7-9) em pressão de etileno de 116 psi. ^b volume total de 25 mL. ^c kg PE (mol Ni)⁻¹h⁻¹. ^d Determinado por DSC. ^e Polímero amorfo. ^f Massa de polímero insuficiente para análises.

Fonte: Autoria própria.

Considerando a presença do fragmento de rutênio no complexo bimetálico, um teste catalítico foi performed (ensaio 9) utilizando o **complexo 1**, isto é, apenas o fragmento de rutênio, que também está presente no bimetálico, nas condições otimizadas encontradas, onde não foi obtido polímero. Desta forma, nós podemos relacionar a atividade catalítica nas polimerizações de etileno ao fragmento de Ni^{II} no bimetálico, não sendo influenciada pelo fragmento de Ru^{II} presente.

Para verificar a influência da labilização da PPh_3 neste processo de polimerização, foi realizado o experimento utilizando 10 equivalentes de PPh_3 nas condições de 40 °C, 116 psi, 2100 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ e 12 h de reação, não observando formação de polímeros ou oligômeros. Assim, utilizando excesso de PPh_3 , esperamos que a saída deste ligante não seja favorecida pelo equilíbrio, impedindo a geração de um sítio vacante [32]. A partir disto, entendemos que a labilização deste grupo é essencial para que ocorra a coordenação da olefina de etileno ao centro metálico de níquel através de um sítio vacante, conforme apresentado na **Figura 55**.

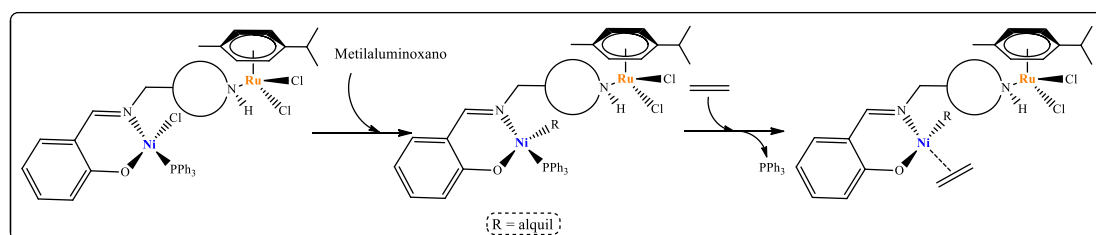


Figura 55. Mecanismo proposto para reações de polimerização de etileno utilizando o **complexo 2** como catalisador.

Outro fator importante a ser destacado é que, em sistemas semelhantes a este, contendo uma PPh_3 na esfera de coordenação e uma ligação Ni-Aril (organoníquel), é comum a utilização de sequestradores de fosfina como o $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$. Como não há uma ligação organometálica (essencial para a propagação da polimerização de etileno) antes da adição do co-catalisador (MAO) ao **complexo 2**, foi optado por avaliar a eficiência catalítica sem a utilização de sequestradores de fosfina para minimizar reações indesejadas.

Os infravermelhos dos polímeros obtidos (**Figura 56**) mostraram uma banda em 1378 cm^{-1} referente à deformação simétrica metílica. Esta banda de absorção está relacionada à polietilenos de alta densidade (HDPE). Com exceção ao ensaio 2, foram observadas bandas alargadas entre 675 e 760 cm^{-1} relacionadas à vibrações do tipo

rocking de grupos metilênicos perpendiculares à direção da cadeia. Uma banda em 874 cm^{-1} foi claramente identificada (ensaio 2) atribuída à vibrações nos grupos metílicos do tipo *rocking*. O T_m dos polietilenos (determinados por DSC) ficaram entre 69 e $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual está associado com uma diminuição no grau de ramificações dos polímeros.

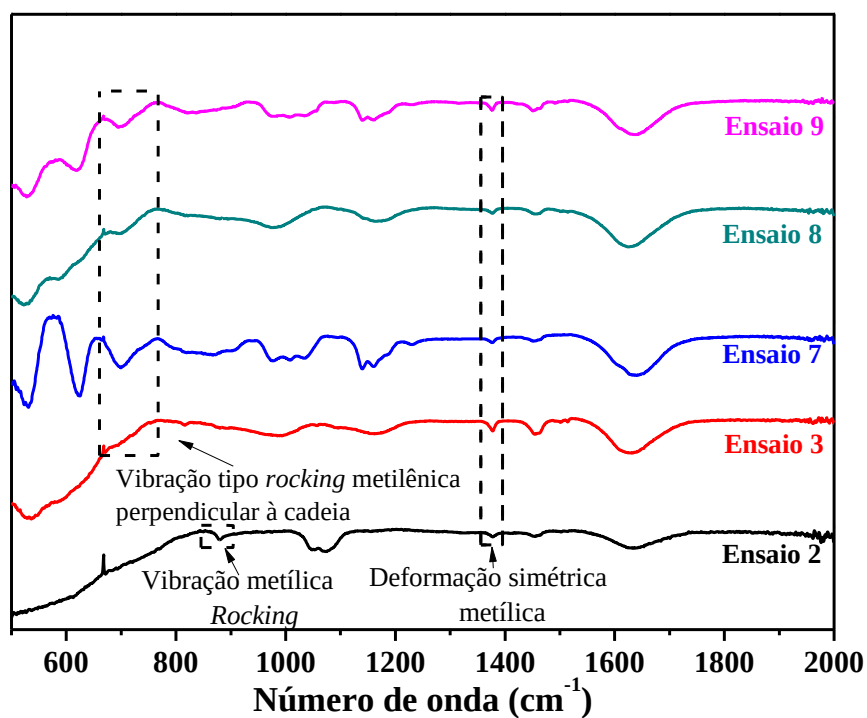


Figura 56. Espectro de FTIR dos polietilenos obtidos utilizando **complexo 2** como catalisador.

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Os complexos inéditos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((4\text{-metilamina})\text{-piperidina})]$ (**complexo 1**) e $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{N,O})\text{-Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{pip}]$ (**complexo 2**) foram sintetizados com sucesso. Ambos os complexos foram caracterizados por técnicas como FTIR, UV-Vis, RMN ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, voltametria cíclica e cálculos por DFT. Adicionalmente, o **complexo 2** foi caracterizado por espectroscopia de massas MALDI-TOF, confirmando que a síntese do bimetalico foi realizada com sucesso. Altas concordâncias entre os espectros de absorção calculados e teóricos foram obtidas. O voltamograma cíclico do **complexo 1** exibiu um processo irreversível em 1,43 V, associado à interconversão $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, enquanto o **complexo 2** apresentou dois processos de oxidação em 1,17 e 1,50 V associados respectivamente às interconversões $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ e $\text{Ni}^{\text{III/II}}$. Os precursores catalíticos demonstraram boas atividades catalíticas em reações de ROMP de NBE a 50 °C com a razão de $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ de 5000 na presença de 5 μL de EDA. A diferença da performance catalítica está principalmente relacionada ao grande impedimento estérico presente no centro metálico de Ru^{II} no **complexo 2**, ocasionado pelo fragmento de níquel, quando comparado com o **complexo 1**. A polimerização de NBE via ROMP utilizando excesso de ligante *p*-cimeno sugere que a reação deve ocorrer via mecanismo dissociativo, com a descoordenação do *p*-cimeno para a formação da espécie ativa $\text{Ru}=\text{C}$. A atividade catalítica do **complexo 1** foi avaliada para a reação de polimerização de etileno, não obtendo polímeros ou oligômeros, podendo inferir que a espécie de rutênio não contribui diretamente na atividade catalítica para estas reações. A performance catalítica do **complexo 2** também foi avaliada em reações de polimerização de etileno. Sua atividade ótima foi encontrada utilizando $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 2100$, 7 μmol de catalisador em 25 mL de tolueno e 116 psi de pressão de etileno a 40 °C. A temperatura teve grande influência na atividade catalítica nas reações de polimerização de etileno para o **complexo 2**. Os testes de polimerização demonstraram a bifuncionalidade na atividade do **complexo 2** para reações de ROMP de NBE e polimerização de etileno.

REFERÊNCIAS

- [1] GUO, Lihua; LIU, Wenjing; CHEN, Changle. Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 12, p. 2487-2494, 2017.
- [2] OGBA, O. M. et al. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 12, p. 4510-4544, 2018.
- [3] LOPEZ, Ricardo Godoy; D'AGOSTO, Franck; BOISSON, Christophe. Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 4, p. 419-454, 2007.
- [4] BERNAERTS, Katrien V.; DU PREZ, Filip E. Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 8, p. 671-722, 2006.
- [5] VOUGIOUKALAKIS, Georgios C.; GRUBBS, Robert H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. **Chemical reviews**, v. 110, n. 3, p. 1746-1787, 2010.
- [6] SCHROCK, Richard R. Synthesis of stereoregular ROMP polymers using molybdenum and tungsten imido alkylidene initiators. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 29, p. 7484-7495, 2011.
- [7] 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.
- [8] BIELAWSKI, Christopher W.; GRUBBS, Robert H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
- [9] HEROGUEZ, Valérie et al. Synthesis of α -norbornenylpoly (ethylene oxide) macromonomers and their ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, v. 29, n. 13, p. 4459-4464, 1996.
- [10] CHOINOPOULOS, Ioannis. Grubbs' and Schrock's Catalysts, Ring Opening Metathesis Polymerization and Molecular Brushes—Synthesis, Characterization, Properties and Applications. **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 298, 2019.

- [11] FEAST, W. J. et al. Tailored copolymers via coupled anionic and ring opening metathesis polymerization. Synthesis and polymerization of bicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2,3-trans-bis(polystyrylcarboxylate)s. **Polymer**, v. 35, n. 16, p. 3542-3548, 1994.
- [12] HEROGUEZ, Valérie; GNANOU, Yves; FONTANILLE, Michel. Synthesis of α -norbornenyl polystyrene macromonomers and their ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecular rapid communications**, v. 17, n. 2, p. 137-142, 1996.
- [13] SCHWAB, Peter; GRUBBS, Robert H.; ZILLER, Joseph W. Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 1, p. 100-110, 1996.
- [14] 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.
- [15] GOIS, Patrik DS et al. Cyclic amines homobimetallic ruthenium pre-catalysts bearing bidentate phosphine and their dual catalytic activity for the ring-opening metathesis and atom-radical polymerizations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1198, p. 126874, 2019.
- [16] CARVALHO JR, Valdemiro P.; FERRAZ, Camila P.; LIMA-NETO, Benedito S. Electronic synergism in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1-2, p. 46-53, 2010.
- [17] SUO, Hongyi et al. Developments in compartmentalized bimetallic transition metal ethylene polymerization catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 372, p. 101-116, 2018.
- [18] GUO, Lihua; LIU, Wenjing; CHEN, Changle. Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 12, p. 2487-2494, 2017.
- [19] DE SOUZA, Caroline G.; DE SOUZA, Roberto F.; BERNARDO-GUSMAO, Katia. Effect of alkylaluminum cocatalyst on ethylene polymerization with nickel- α -diimine complex. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 87-90, 2007.
- [20] WANG, Yifan et al. Access to polyethylene elastomers via ethylene homo-polymerization using N,N'-nickel (II) catalysts appended with electron withdrawing difluorobenzhydryl group. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 254-271, 2019.

- [21] RHINEHART, Jennifer L.; BROWN, Lauren A.; LONG, Brian K. A robust Ni (II) α -diimine catalyst for high temperature ethylene polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 44, p. 16316-16319, 2013.
- [22] HICKS, Frederick A.; BROOKHART, Maurice. A highly active anilinetropone-based neutral nickel (II) catalyst for ethylene polymerization. **Organometallics**, v. 20, n. 15, p. 3217-3219, 2001.
- [23] LE, Dao et al. Synthesis of 1,4-polybutadiene-g-poly (ethylene oxide) via the macromonomer approach by ROMP. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 2168-2173, 2013.
- [24] CARVALHO JR, Valdemiro P. et al. Romp como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Quim Nova**, v. 35, n. 4, p. 791-801, 2012.
- [25] DRAGUTAN, Valerian; DRAGUTAN, Ileana. 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.
- [26] YAGCI, Yusuf; TASDELEN, M. Atilla. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 12, p. 1133-1170, 2006.
- [27] LOHR, Tracy L.; MARKS, Tobin J. Orthogonal tandem catalysis. **Nature chemistry**, v. 7, n. 6, p. 477, 2015.
- [28] MATSON, John B.; GRUBBS, Robert H. ROMP– ATRP block copolymers prepared from monotelechelic poly (oxa) norbornenes using a difunctional terminating agent. **Macromolecules**, v. 41, n. 15, p. 5626-5631, 2008.
- [29] MORANDI, Gaëlle et al. ATRP and ROMP: Modular chemical tools for advanced macromolecular engineering. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 367-371, 2009.
- [30] OLIVEIRA, Douglas P. et al. In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene. **Catalysis Today**, 2020.
- [31] WANG, Chunming et al. Neutral nickel (II)-based catalysts for ethylene polymerization. **Organometallics**, v. 17, n. 15, p. 3149-3151, 1998.
- [32] SONG, Dong-Po et al. Highly active neutral nickel (II) catalysts for ethylene polymerization bearing modified β -ketoiminato ligands. **Organometallics**, v. 28, n. 19, p. 5697-5704, 2009.

- [33] 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.
- [34] GRAMIGNA, Kathryn M. et al. Cooperative H₂ Activation across a Metal–Metal Multiple Bond and Hydrogenation Reactions Catalyzed by a Zr/Co Heterobimetallic Complex. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 4, p. 3153-3164, 2019.
- [35] KNOLL, Daniel M. et al. A highly stable, Au/Ru heterobimetallic photoredox catalyst with a [2.2] paracyclophane backbone. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 48, p. 17704-17708, 2019.
- [36] JIA, Ai-Quan et al. Syntheses, structures and reactivity of dinuclear organoruthenium-nickel complexes with N,N'-bis(2-thiobenzylidene)-1,2-henylenediaminato (tsalphen) ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 858, p. 23-28, 2018.
- [37] VERANI, Claudio N. et al. Reactivity and Mechanisms of Photoactivated Heterometallic [Ru^{II}Ni^{II}] and [Ru^{II}Ni^{II}Ru^{II}] Catalysts for Dihydrogen Generation from Water. **Angewandte Chemie**, 2020.
- [38] LINDENBERG, Frank et al. Dinuclear phosphido-and arsenido-bridged early/late transition metal complexes. Efficient catalysts for ethylene polymerization. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 515, n. 1-2, p. 19-25, 1996.
- [39] SHRIBMAN, Tal et al. Catalytic polymerization of propylene by heterobimetallic bridged early/late transition metal complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 129, n. 2-3, p. 191-198, 1998.
- [40] XIAO, Anguo et al. Symmetric and Asymmetric Binuclear α -Diimine Nickel (II) Complexes for Ethylene Polymerization. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 38, n. 3, p. 137-144, 2019.
- [41] 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.
- [42] CHEN, Min; CHEN, Changle. A Versatile Ligand Platform for Palladium– and Nickel–Catalyzed Ethylene Copolymerization with Polar Monomers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 12, p. 3094-3098, 2018.

- [43] CRUZ, Thais R. et al. Atom transfer radical polymerization by $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$ catalysts: Cyclic amines as tuner of reactivity. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 11, p. 1-8, 2017.
- [44] FERNANDES, Ronaldo J. et al. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 58-65, 2015.
- [45] CHENG, Hailong et al. Ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers using nickel complexes bearing anilinobenzoic acid methyl ester ligand. **Polymers**, v. 10, n. 7, p. 754, 2018.
- [46] LOMJANSKÝ, Dominik et al. Redetermination of Zero-Field Splitting in $[\text{Co}(\text{qu})_2\text{Br}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ Complexes. **Nova Biotechnologica et Chimica**, v. 15, n. 2, p. 200-211, 2016.
- [47] CHANDRAN, Deepak et al. Neutral Ni (II) complexes based on keto-enamine salicylideneanilines active for selective dimerization of ethylene. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 9-10, p. 1254-1258, 2009.
- [48] WINKHAUS, G.; SINGER, H. Ruthen (II)-komplexe mit zweizähnigem cycloheptatrien und benzol. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 487-491, 1967.
- [49] BORIM, Patricia et al. Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalysts precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 456, p. 171-178, 2017.
- [50] CHENG, Hailong et al. Ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers using nickel complexes bearing anilinobenzoic acid methyl ester ligand. **Polymers**, v. 10, n. 7, p. 754, 2018.
- [51] DEMONCEAU, Albert et al. Novel ruthenium-based catalyst systems for the ring-opening metathesis polymerization of low-strain cyclic olefins. **Macromolecules**, v. 30, n. 11, p. 3127-3136, 1997.
- [52] AHR, Mathieu et al. Noels' vs. Grubbs' Catalysts: Evidence for One Unique Active Species for Two Different Systems. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 10, p. 1587-1591, 2007.
- [53] MATOS, José Milton E.; LIMA-NETO, Benedito S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of

norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 81-85, 2004.

[54] GRELA, Karol. **Olefin metathesis: theory and practice**. John Wiley & Sons, 2014.

[55] FAVERO, Cristiano et al. A binary nickel diimine-MCM-41 supported catalyst and its application in ethylene polymerization. **Journal of Catalysis**, v. 377, p. 63-71, 2019.