



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS NATURAIS DO POTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba - MG

**ANA LAURA RODRIGUES LEMOS**

**ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO [RuCl(*p*-  
*cimeno*)(O-O')] {O-O= íon acetilfenolato} NA POLIMERIZAÇÃO VIA  
METÁTESE DO 2-NORBORNENO**

**ITUIUTABA**

**2022**

**ANA LAURA RODIGUES LEMOS**

**ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO [RuCl(*p*-  
*cimeno*)(O-O')] {O-O= íon acetilfenolato} NA POLIMERIZAÇÃO VIA  
METÁTESE DO 2-NORBORNENO**

Monografia de conclusão de curso apresentado à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral do Instituto de Ciências exatas e Naturais do Pontal.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

ITUIUTABA

2022

**ANA LAURA RODRIGUES LEMOS**

**ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO [RuCl(*p*-  
*cimeno*)(O-O)] {O-O= íon acetilfenolato} NA POLIMERIZAÇÃO VIA  
METÁTESE DO 2-NORBORNENO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**DATA DE APROVAÇÃO:**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

X

---

Prof.Dr.André Luiz Boqado (Orientador)

X

---

Prof.Dr. Luís Rogério Dinelli

X

---

Prof.Dr Gilberto Augusto Oliveira Brito

## **DEDICATÓRIA**

Dedico a meus familiares e ao Prof. Dr. André Luiz Bogado, que transmitiu todo conhecimento e acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e familiares por incentivarem e acreditarem em mim durante toda minha trajetória acadêmica.

Aos meus amigos e namorado, pelo apoio emocional e por participarem de todos os meus anseios e conquistas até hoje.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa do Prof. Dr. André Luiz Bogado, pelo auxílio no laboratório e partilha de conhecimentos.

A todo o corpo docente do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – UFU – André Luiz Bogado, Renata Lima, Ernandes, Rosana, André Santos, Regina, Anízio, Luis Dinelli, Antônio Carlos (Flash), Gilberto, Hugo, Rodrigo Panatierri, pelo conhecimento transmitido e por me fazerem admirar ainda mais a química.

Ao Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, pela realização dos cálculos de DFT e pelo auxílio na interpretação dos mesmos.

A todos os parceiros do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) por contribuírem para as análises instrumentais e conseqüentemente para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus professores e colegas do curso técnico de análise químicas no SENAI, por todo o conhecimento prático transmitido e por me influenciarem a fazer graduação em química.

À CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## **EPÍGRAFE**

“Nada existe, exceto átomos e espaço vazio, todo o resto é opinião”.-

Demócrito

## RESUMO

Neste trabalho, o complexo  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{O-O}')]$  foi sintetizado utilizando como ligante o 2-acetilfenolato, obtido através da desprotonação da 2-hidroxiacetofenona, e o precursor binuclear  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimeno})]_2$ . O complexo foi caracterizado através das técnicas de Análise Elementar ; Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho; Espectroscopia de Absorção na região do UV/Visível; Voltametria Cíclica e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e de Hidrogênio. Avaliou-se o potencial catalítico do complexo  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{O-O}')]$  pelo seu desempenho na reação de metátese via ROMP do 2-norborneno. A reação foi realizada em 1 mL de diclorometano ; 5 $\mu\text{L}$  de Etildiazoacetato (EDA) como fonte de carbeno e razão  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 178,5$  a 28°C durante 15 minutos, demonstrando uma conversão de NBE para poliNBE de 9,3% e produtividade polimérica de 6,33 kg mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, enquanto a polimerização realizada nas mesmas condições anteriores, tentando manter a razão  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  próxima de 178, porém mudando o tempo de reação para 1h, apresentou conversão de monômero para polímero de apenas 0,08% e produtividade igual a 0,14 kg mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. A caracterização do polinorborneno obtido, foi feita através das análises de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que demonstraram uma estrutura bastante estável termicamente ,até aproximadamente 400°C, mas se decompôs por completo em 450°C,apresentando apenas um evento de perda de massa o que pode indicar sua pureza. O polímero também exibiu uma estrutura maleável com transição vítrea (Tg) em 51,58°C. Realizaram-se os cálculos de Teoria do Funcional da Densidade, para compreender a baixa atividade catalítica do complexo. Os resultados obtidos denunciaram a baixa reatividade do carbono carbeno em relação ao substrato 2-norborneno, quando o complexo-carbeno é formado pela adição de EDA, no entanto foi possível observar através de uma simulação teórica computacional, que o complexo carbeno formado com o iniciador 3-metil-2-buteno-1-yl, apresenta um carbono carbeno mais reativo ao NBE.

**Palavras chave:** Complexo organometálico, Rutênio,catálise, ROMP.

## ABSTRACT

Herein, the complex  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymene})(\text{O-O}')] ]$  was synthesized using 2-acetylphenolate as a ligand, carried out by deprotonation of 2-hydroxyacetophenone, and the binuclear precursor  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})]_2$ . The complex was characterized through Elementary Analysis techniques; Spectroscopy in the Infrared Region; Spectroscopy in the UV/Visible region; Cyclic Voltammetry and Nuclear Magnetic Resonance of Carbon and Hydrogen. The catalytic potential of the  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cymene})(\text{O-O}')] ]$  complex is projected by its performance in the ROMP-metathesis reaction of 2-norbornene(NBE). The reaction was carried out in 1 ml of dichloromethane; 5 $\mu\text{L}$  of Ethyldiazoacetate (EDA) as carbene source and  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  ratio =178.5 at 28°C for 15 minutes, demonstrating conversion of NBE to polynorbornene of 9.3% and polymeric productivity of 6.33  $\text{kg mol}^{-1} \text{h}^{-1}$  polymerization carried out under the same conditions as above, trying to keep the  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  ratio close, but changing the reaction time to 1h, showing conversion of monomer to a polymer of only 0.08% and equal productivity at 0.14  $\text{kg mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ . The characterization of the polynorbornene was done through Thermogravimetry and Differential Exploratory calorimetry Calorimetry analyses, wich showed a thermally stable structure up to approximately 400°C, but decomposed by complex at 450°C, presenting only one mass loss event which may indicate its purity. The polymer exhibited a malleable structure with a glass transition ( $T_g$ ) at 51.58°C. The Density Functional Theory calculations were performed to understand the low catalytic activity. The results obtained denounced the low reactivity of the carbene carbon in relation to the 2-norbornene substrate, when the carbene complex is formed by the addition of EDA, however, it was possible to observe, through a computer simulation, that the carbene complex formed with the initiator 3-methyl-2-butene-1-yl, presents a carbene carbon that is more reactive to NBE.

**Keywords:** Organometallic complex, Ruthenium, catalysis, ROMP

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Reação de metátese para a formação do elastômetro NORSOREX... 4	4
Figura 2- Mecanismo de polimerização por metátese via ROMP..... 5	5
Figura 3-Tipos de multiplicidade de carbenos ..... 6	6
Figura 4-Comparação entre os complexos carbenos de Fischer, Wanzlick-Arduengo e Schrock..... 7	7
Figura 5- Energia de ativação e ciclo catalítico ..... 8	8
Figura 6- Sobreposição de espectros de absorção na região do infravermelho para o precursor, ligante e complexo ..... 16	16
Figura 7-Espectro de absorção UV/Vis para $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo [RuCl(p-cimeno) (O-O')] em diclorometano ..... 17	17
Figura 8- Voltamograma do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] em diclorometano..... 18	18
Figura 9- Voltamograma do complexo RuCl(p-cimeno) (O-O') em acetonitrila.. ..... 19	19
Figura 10- Pulso diferencial do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] em acetonitrila ..... 20	20
Figura 11- Pulso diferencial de redução do complexo [RuCl(p-cimeno) (O-O')] em acetonitrila ..... 20	20
Figura 12-Espectro RMN 1H para o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] ..... 21	21
Figura 13- Espectro RMN 13C para o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] ..... 22	22
Figura 14- Estrutura A otimizada do complexo carbeno com iniciador de carbeno Etildiazoacetato ..... 25	25
Figura 15- Estrutura B otimizada do complexo carbeno com iniciador de carbeno Etildiazoacetato ..... 26	26
Figura 16- Regiões mais reativas para estrutura A e B ..... 27	27

Figura 17- Estrutura otimizada para o complexo carbeno formado com iniciador de carbeno 3-metil-2-butenoyl.....	29
Figura 18- Regiões suscetíveis ao ataque nucleofílico .....	29
Figura 19- Regiões suscetíveis a um ataque eletrofílico .....	30
Figura 20- Análise termogravimétrica do ligante 2-acetilfenolato de sódio .....	31
Figura 21- Análise termogravimétrica do complexo .....	32
Figura 22- Análise termogravimétrica do polinorborneno .....	33
Figura 23- Análise de calorimetria exploratória diferencial do 2-acetilfenolato de sódio.....	34
Figura 24- Primeira varredura de DSC do ligante 2-acetilfenolato com as entalpias .....	35
Figura 25- Análise de calorimetria exploratória diferencial do polinorborneno .	36
Figura 26- Transição vítrea do polinorborneno.....	37
Figura 27- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho para o ligante 2-acetilfenolato de sódio .....	42
Figura 28- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com precursor binuclear $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ .....	43
Figura 29- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho do complexo $[RuCl(p\text{-cimeno})(O-O')]$ .....	44
Figura 30- Espectroscopia de absorção da região do UV/Visível para o complexo $[RuCl(p\text{-cimeno})(O-O')]$ em diferentes concentrações .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Quadro comparativo de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos .....	10
Tabela 2- Dados de espectroscopia na região do IV para complexo e ligantes	17
Tabela 3- Dados de espectroscopia UV/Vis para $8,7 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] em diclorometano.....	18
Tabela 4-Dados da Voltametria Cíclica para o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] .....	21
Tabela 5- Dados de RMN do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')].....	23
Tabela 6- Dados experimentais da reação de metátese via ROMP do 2-norborneno utilizando [RuCl(p-cimeno)(O-O')] como pré catalisador .....	24
Tabela 7- Valor de f <sup>+</sup> e f <sup>-</sup> da estrutura A, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld. ....	25
Tabela 8-Valor de f <sup>+</sup> e f <sup>-</sup> da estrutura B, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld. ....	26
Tabela 9-Dados do método de cargas de Hirshfeld para um carbeno complexo formado com 3-metil-2-buteno-1-yl. ....	28

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Rota sintética do precursor binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ .....	13
Esquema 2- Rota sintética ligante 2-acetilfenolato de sódio .....	13
Esquema 3- Rota sintética do complexo $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O-O}^{\cdot})]$ .....	14
Esquemas 4- Reação de polimerização do NBE via ROMP.....	15

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ROMP – Ring Opening metathesis polimerization

HAP – 2-hidroxiacetofenona

NBE – Bicyclo[2.2.1] hept-2-ene ( Norborneno)

EDA – Etildiazo acetato

HTBA - Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio.

DFT-Teoria do Funcional de Densidade

DSC- Calorímetro Exploratório Diferencial

TGA- Análise termogravimétrica

TON - “Turnover number” - Produtividade do catalisador

TOF - “Turnover frequency” - frequência de turnover

RMN- Ressonância Magnética Nuclear.

TG- Glass Transition

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	3
1.1Reações de metátese e ROMP .....	3
1.2 Carbenos.....	5
1.3 Complexos carbeno .....	6
1.4Tipos de catalisadores .....	7
2.OBJETIVOS .....	10
3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	11
3.1Obtenção da atmosfera inerte de Argônio.....	11
3.2Solventes e reagentes.....	11
3.3 Instrumentação.....	11
3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	11
3.3.2 Voltametria cíclica .....	11
3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) .....	12
3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear .....	12
3.3. 5 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	12
3.3.6 Análise em Calorímetro exploratório diferencial (DSC) .....	12
3.3.7 Cálculos de DFT para o complexo .....	12
3.4 Síntese do precursor binuclear $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .....	13
3.5 Síntese do sal 2-acetilfenolato de sódio.....	13
3.6 Síntese do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O}-\text{O}^{\prime})]$ .....	14
3.7Catálise.....	14
3.7.1 Reação de metátese via ROMP do 2-Norborneno .....	14
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	15
4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho.....	15
4.2Espectroscopia de Absorção na Região do ultravioleta e visível para complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O}-\text{O})]$ .....	17

4.3 Análise por voltametria cíclica .....	18
4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	21
4.5 Polimerização .....	23
4.6 DFT .....	24
4.7 Análise termogravimétrica (TGA) .....	30
4.8 Análise DSC .....	33
5.CONCLUSÃO .....	38
REFERÊNCIAS .....	39
APÊNDICE A .....	42
APÊNDICE B .....	43
APÊNDICE C .....	44
APÊNDICE D .....	45

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Reações de metátese e ROMP

Os complexos de coordenação estão frequentemente presentes em estudos sobre catálise de reações de metátese. A metátese de olefinas é uma reação que ocorre, geralmente, em catálises homogêneas e trata-se do intercâmbio entre átomos de duas moléculas diferentes, provocando um rearranjo de ligações duplas carbono-carbono. <sup>[1]</sup> Essa reação vem atraindo interesse da indústria de polímeros e petroquímica desde meados de 1950 <sup>[2]</sup>. A relevância da metátese cresceu ainda mais na década de 90<sup>[1]</sup> com o advento dos eficientes catalisadores de Schrock <sup>[3]</sup> e Grubbs <sup>[4]</sup>, que tem sido utilizados como base para diversas pesquisas até hoje.

Existem três tipos de reações de metátese, essas se combinadas dão origem a reação tandem. Quando ocorre entre duas olefinas distintas, a reação é denominada por metátese cruzada(CM). No entanto, quando duas dupla ligações localizam-se em uma única molécula, a reação recebe o nome de fechamento de anel (RCM). A abertura de anel por metátese (ROM) é baseada na formação de dienos, não conjugados, a partir de olefinas cíclicas.

Se tratando de polimerização, a metátese também pode ocorrer entre dienos acíclicos (ADMET; "acyclic diene metathesis") ou com alcenos cíclicos, através do processo de abertura de anel por metátese (ROMP; "ring-opening metathesis polymerization").<sup>[1]</sup>

Os primeiros estudos mecanísticos de metátese com catalisadores  $(PR_3)_2(X)_2Ru=CHR$  estabeleceram que a dissociação é uma etapa crítica ao longo da reação, pois, segundo Grubbs, é necessário uma energia adequada para iniciar a dissociação, que surge somente após uma interação catalisador-olefina. <sup>[5]</sup>

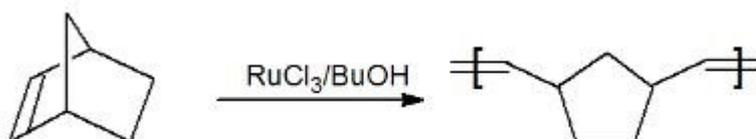
Quando a metátese de uma olefina ocorre pelo mecanismo dissociativo se forma uma nova olefina com isomeria geométrica, podendo ser *cis* e/ou *trans*, enquanto no mecanismo associativo só serão produzidas olefinas *cis*. <sup>[5]</sup>

Dentre todos os tipos de metátese, a que ocorre através da abertura de anel (ROMP), é a que possui maior contribuição para a química dos polímeros, pois a partir dela é possível obter polímeros com propriedades especiais, co-

polímeros, polímeros solúveis em água, polímeros condutores. Já existem processos industriais de ROMP de cicloocteno, norborneno e dicitlopentadieno sendo cada vez mais estudados para obter rotas alternativas e mais vantajosas dessas reações. [6]

Alguns produtos obtidos por metátese em sistemas homogêneos de polimerização, são interessantes economicamente, como por exemplo, o elastômero NORSOREX (Figura 1) que possui a habilidade de absorção de solventes, óleos e petróleo, obtido pela polimerização do norborneno utilizando  $\text{RuCl}_3/\text{butanol}$  como catalisador. [7]

Figura 1-Reação de metátese para a formação do elastômetro NORSOREX.



Fonte: Referência [7]

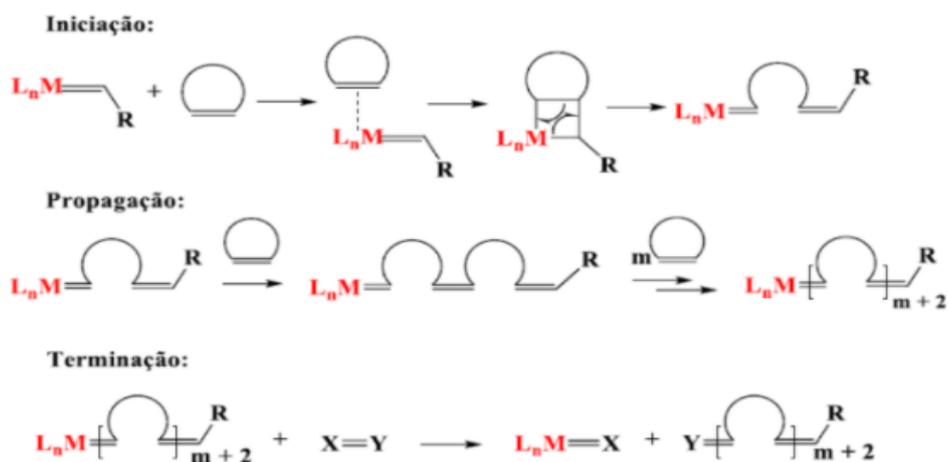
Os complexos metálicos são bastante utilizados na catálise da reação de metátese e o Ru II apresenta-se altamente seletivo frente a substratos funcionalizados nessas reações, dada suas preferências eletrônicas por olefinas, já que o íon Ru II possui um orbital d de simetria de  $t_{2g}^6$  de spin baixo com caráter doador- $\pi$  de elétrons, favorecendo a retrodoação  $\text{Ru}=\text{C}$  de um carbeno, tornando-o um excelente catalisador para a metátese via ROMP. [8]

No mecanismo geral da ROMP do Norborneno, ocorre a formação do intermediário metalociclobutano [9], como mostrado na Figura 2. No mecanismo associativo não há perda de ligante para formação metal-substrato. Já no mecanismo dissociativo um dos ligantes é substituído para que haja a coordenação do substrato. [10]

A metátese de olefinas via ROMP, baseia-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 2). Em catálise homogênea, quando o metal carbeno é formado in situ, a etapa de indução antecede a de iniciação, assim ocorre a coordenação direta da olefina ao metal ou, também, pela reação de substituição. [11]

Na iniciação ocorre a coordenação da olefina ao metal carbeno, através da retrodoação, quando os elétrons do orbital  $\pi$  são transferidos para o orbital  $\pi^*$  da olefina, provocando uma diminuição da ordem de ligação e a formação do intermediário metalociclobutano, que em seguida passa pelo processo de abertura de anel (ROMP). A Segunda etapa, chamada de propagação, se resume no crescimento da cadeia polimérica de acordo com o consumo do monômero, após todo seu consumo, outros monômeros iguais ao inicial ou diferentes (copolímeros) podem ser adicionados. Na etapa final do mecanismo é utilizado um agente de terminação para cessar a polimerização, retirando o metal da cadeia polimérica. [1][9]

Figura 2- Mecanismo de polimerização por metátese via ROMP.

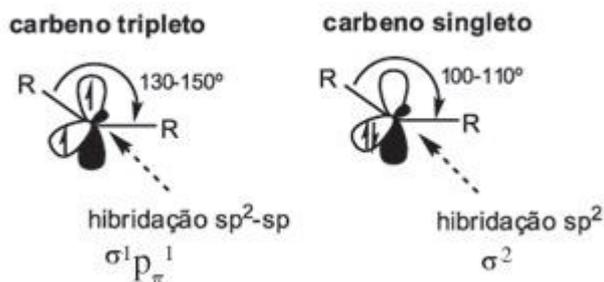


Fonte: Adaptação da Referência [9]

## 1.2 Carbenos

Os carbenos são espécies neutras com seis elétrons de valência, sendo dois pares ligante e um par não ligante. [11] Os carbenos são classificados de acordo com suas multiplicidades, como dispostos na Figura 3. Carbenos tripletos tem arranjo linear e possuem elétrons desemparelhados, já carbenos singletos são angulares e possuem elétrons emparelhados. [11][12]

Figura 3-Tipos de multiplicidade de carbenos



Fonte: Referência [14]

### 1.3 Complexos carbeno

O metileno é um dos primeiros carbenos investigados por Studinger em 1910, termicamente produzido a partir da decomposição de diazocompostos. No entanto a química de organometálicos de carbenos teve início com a síntese de complexos de carbenos estáveis realizadas por Fischer em 1964, assim os demais carbenos sintetizados posteriormente e que são estabilizados pela ligação com um heteroátomo, como oxigênio e nitrogênio, foram reconhecidos como carbenos de Fischer ou carbenos de baixo estado de oxidação.<sup>[13]</sup>

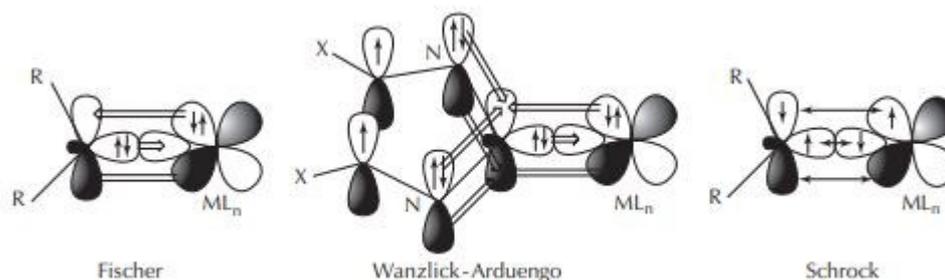
O modelo proposto por Fischer para complexos contendo carbenos  $L_nM=CR_2$  é definido por metais com baixo estado de oxidação e que pertençam do meio para o final da série de transição; são deficientes de elétrons, portanto necessitam de um centro metálico com alta densidade eletrônica e são facilmente atacados por nucleófilos, além de serem bons ligantes receptores e possuem ligação com heteroátomos de eletronegatividade alta, já que essa propriedade capacita a disponibilidade do orbital p do carbeno para recepção de mais densidade eletrônica do orbital d do metal.<sup>[14]</sup>

Em 1974 Schrock descreveu pela primeira vez um carbeno diferente de Fischer. O Carbeno de Schrock possui alto estado de oxidação, pertence, preferencialmente, ao início da série do estado de transição, apresenta centros metálicos com baixa densidade eletrônica e por isso necessita de ligantes doadores de elétrons, tornando-o passível de um ataque eletrofílico.<sup>[13][15]</sup>

Existe também o Complexo carbeno de Wanzlick-Arduengo que possuem nitrogênios que doam densidade eletrônica para o carbeno e diminuem a retrodoação do carbeno para o metal (Figura 4). Os carbenos de Fischer e

Schrock não possuem ligantes que podem doar essa densidade eletrônica. Porém suas retroligações podem ser moduladas através da inserção de ligantes eletronegativos, para desfavorece-las e aumentar a reatividade com um substrato<sup>[15]</sup>.

Figura 4-Comparação entre os complexos carbenos de Fischer, Wanzlick-Arduengo e Schrock.



Fonte: Referência [15]

Os elétrons do carbeno de Fischer são diamagnéticos contendo arranjo angular proporcionando um carbeno singleto e hibridização  $sp^2$ , enquanto o carbeno de Schrock é paramagnético, possui arranjo linear dos dois grupos ligados ao carbono e os dois elétrons restantes desemparelhados e distribuídos em orbitais p, além de conter multiplicidade triplete e hibridização sp.<sup>[17]</sup>

#### 1.4 Tipos de catalisadores

Um catalisador pode ser definido como uma espécie que aumenta a velocidade com que uma reação alcança o equilíbrio gerando novas rotas com energias de ativação menores.<sup>[7]</sup>

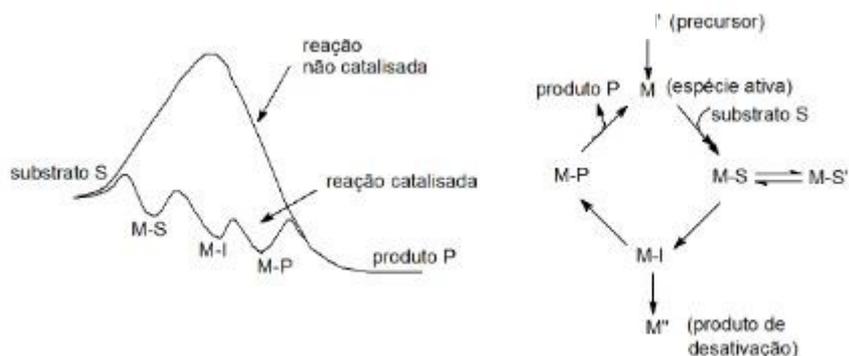
Existem dois grupos de catalisadores: homogêneos e heterogêneos. A distinção de cada tipo está associada ao estado físico em que o catalisador e os reagentes se encontram.<sup>[7]</sup>

Os catalisadores homogêneos se encontram na mesma fase em que os reagentes. Os heterogêneos estão, geralmente, no estado sólido, enquanto os reagentes estão na fase gasosa ou líquida.<sup>[7]</sup>

Alguns catalisadores de Rutênio são gerados in situ para que posteriormente o substrato se coordene ao centro metálico, gerar o produto final e por fim regenerar o catalisador. Esse processo ocorre repetidas vezes, portanto é denominado como ciclo catalítico. Na Figura 5 são ilustradas as etapas do ciclo

catalítico e a diferença entre uma reação catalisada e uma reação não catalisada. [7]

Figura 5- Energia de ativação e ciclo catalítico



Fonte:Referência [7]

No esquema a esquerda da Figura 5 é demonstrado que a energia de ativação é menor em uma reação catalisada e a cada etapa do ciclo catalítico as energias decrescem. A primeira etapa do ciclo catalítico, mostrado a direita da Figura 5, consiste na formação do catalisador (M) a partir do pré catalisador (M'). Na etapa 2 há a ativação do substrato via formação do complexo metal-substrato (M-S'). Na próxima etapa ocorre a transformação do metal substrato para o complexo intermediário (M-I) e na etapa que sucede, há a clivagem do produto (P) do complexo intermediário e regeneração do catalisador, assim obtem-se o complexo cataliticamente inativo em um processo reversível e a decomposição irreversível do complexo intermediário. [7]

Conforme os reagentes vão sendo consumidos, os produtos e reagentes passam a competir pelo sítio de coordenação, e a taxa de conversão diminui. A taxa de conversão é dada pela Frequência de Turnover, isto é, de ciclos efetuados por unidade de tempo (dTON/dt). [7]

As propriedades mais importantes em um catalisador são: atividade e seletividade. Relacionado a atividade de um catalisador existem outros fatores consideráveis, como sua estabilidade e rentabilidade, para isso é calculado o número de repetições (TON). [18]

A velocidade é outro fator que demonstra a eficiência do catalisador, ela é definida pelo cálculo da quantidade de mols de produtos formado por unidade

de tempo dividida pela quantidade de mols catalisador, denominado como frequência de repetição (TOF – turnover frequency).<sup>[18]</sup>

A seletividade se refere a capacidade de um catalisador obter o produto desejado gerando uma quantidade mínima de produto secundário. Dentro da seletividade existem duas categorias: a quimioseletividade que é definida pela reação entre grupos funcionais formando apenas um produto final e a regioseletividade que é representada por uma reação que possui vários isômeros estruturais, mas produz apenas um.<sup>[18]</sup>

Em catalisadores heterogêneos a quantidade de moléculas de catalisador na superfície da espécie catalítica é desconhecida, portanto os conceitos de TON e TOF são melhor definidos em catalises homogêneas. As condições específicas para cada tipo de catalisador é expressa detalhadamente na Tabela 1.

Tabela 1-Quadro comparativo de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos

Fatores	Homogênea	
	Heterogênea	
Condições de reações	Suaves	Severas
Separação de produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Cara	Não requer
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Alta
Atividade	Alta	Variável
Seletividade	Alta	Menor
Sensibilidade ao envenenamento	Baixa	Alta
Determinação de propriedade estéricas e eletrônicas	Possível	Difícil
Determinação do mecanismo	Frequente	Difícil
	Baixo	Importantes

Fonte: Referência [18]

## 2. OBJETIVOS

- Sintetizar e caracterizar o ligante 2-acetilfenolato de sódio e o complexo  $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O}-\text{O}^{\ominus})]$
- Utilizar o complexo como pré-catalisador na reação de polimerização do NBE via ROMP
- Caracterizar o polímero

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Obtenção da atmosfera inerte de Argônio

As sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio. Esta foi obtida através da passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: ácido sulfúrico concentrado, sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS, a coluna com catalisador é mantida a 60°C para que o catalisador permaneça ativo. Este procedimento é adotado para secar o gás comercial 99,999 % de procedência da Indústria Brasileira de Gases - IBG ou White Martins.

#### 3.2 Solventes e reagentes

Os principais solventes utilizados foram diclorometano, hexano, metanol e tolueno, todos da marca Labsynth. Os reagentes:  $\alpha$ -felandreno, 2-hidroxiacetofenona, hidróxido de sódio, etildiazoacetato, (RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) e biciclo[2,2,1]hept-2-eno (2-norborneno) foram utilizados como recebido da Merck-Aldrich.

#### 3.3 Instrumentação

##### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FTIR Cary 630 da Agilent, na região compreendida entre 4000 e 220 cm<sup>-1</sup>. As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório ATR e DialPath. O equipamento pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP).

##### 3.3.2 Voltametria cíclica

Os dados eletroquímicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato  $\mu$ -autolab III controlado pelo software Nova 1.11. As soluções eletrolíticas foram preparadas em diclorometano utilizando o hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (HTBA) como eletrólito suporte. As concentrações das soluções foram de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio e concentração na ordem de 1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do complexo. A célula eletroquímica possuía capacidade para 5 mL e configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo; contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl. A janela eletroquímica utilizada para análise de voltametria cíclica compreende a região entre 0 a 2 V,

com 5 varreduras. O potenciostato/galvanostato pertence ao LEMUP – Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal.

### **3.3.3 Espectroscopia de Absorção região do ultravioleta-visível (UV-VIS)**

As análises foram feitas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 300 a 800 nm. O equipamento foi utilizado no Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) no campus Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$**

Os espectros de RMN dos complexos de rutênio (II) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER (AVANCE III), 11,75 TESLA (500,13 MHz para  $^1\text{H}$ ) no laboratório de RMN do Departamento de Química da UFG - Goiânia.

### **3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

A perda de massa do complexo, ligante e polímero, associados ao calor, foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP). O equipamento termogravimétrico contém um sistema TA INSTRUMENTS, da série DISCOVERY modelo TGA 55, possui, como acessório, porta amostra de platina HT e possibilita a realização de ensaios na faixa de temperatura ambiente a  $950^\circ\text{C}$ , em diferentes taxas de aquecimento e em atmosfera inerte.

### **3.3.6 Análise em Calorímetro exploratório diferencial (DSC)**

As análises de fluxo de calor e transformação de fases necessárias para complementar as análises de TGA, foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP). O equipamento contém um sistema TA INSTRUMENTS, da série DISCOVERY modelo DSC 25, conta com um acessório de resfriamento para análises subambiente de  $-120$  a  $400^\circ\text{C}$ .

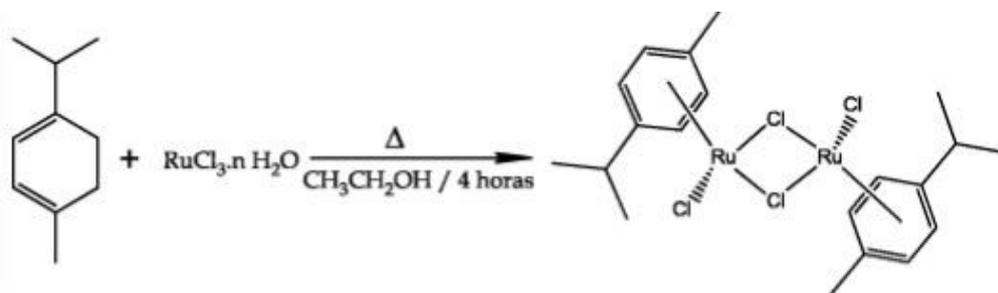
### **3.3.7 Cálculos de DFT para o complexo**

Os cálculos de DFT apresentados foram realizados pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, do Instituto de Tecnologia da Aeronáutica - ITA. Foi realizada uma estimativa de  $f^-$  e  $f^+$  da Função Fukui usando valores de cargas atômicas através do método de Hirshfeld para auxiliar na visualização de regiões mais reativas da estrutura.

### 3.4 Síntese do precursor binuclear $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

A síntese do precursor foi descrita por WIKHAUS e SINGER e simplificado no Esquema 1. A síntese baseia-se na preparação de uma solução de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2,0 g; 7,7 mmol) dissolvida em 100 mL de etanol e posteriormente adição de 10 mL de  $\alpha$ -felandreno. Em seguida o sistema foi aquecido até  $60^\circ\text{C}$  e mantida sob agitação magnética em atmosfera de argônio por 4 horas. Resfriou-se a solução à temperatura ambiente e reduziu o volume sob vácuo. O produto cristalino marrom-avermelhado foi filtrado e seco no dessecador, obtendo 1,4076g (2,3 mmol; 58,28%) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

Esquema 1- Rota sintética do precursor binuclear  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

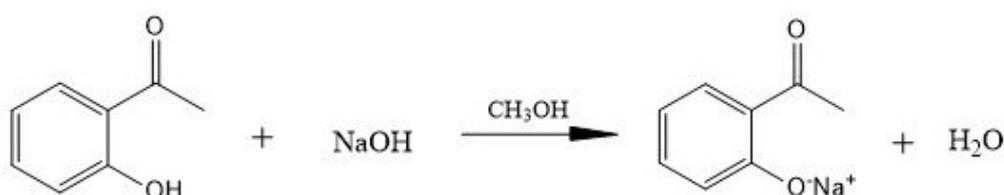


Fonte: A autora.

### 3.5 Síntese do sal 2-acetilfenolato de sódio

Iniciou-se a síntese misturando 5 mL de metanol e 0,01659 mols de NaOH até solubilização completa das pérolas de NaOH. Em seguida foi adicionado 1 mL de 2-hidroxiacetofenona (HAP) observando a formação imediata de um precipitado amarelo claro, que foi filtrado e levado com metanol e seco no dessecador, obtendo rendimento de 64,5% (m =1,6904 g).

Esquema 2- Rota sintética ligante 2-acetilfenolato de sódio

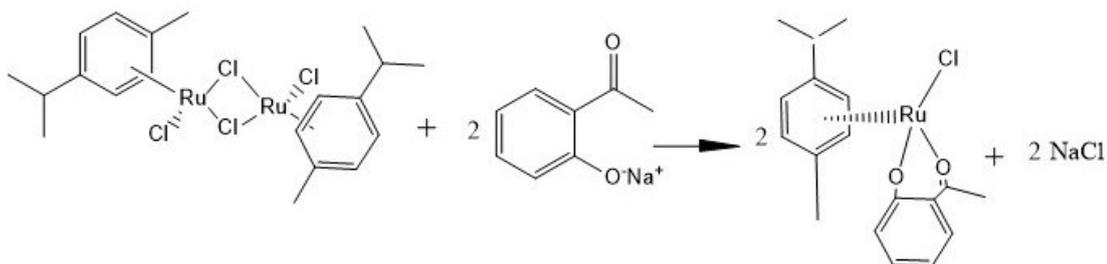


Fonte: A autora

### 3.6 Síntese do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O`)]

A reação para obtenção do complexo de interesse foi iniciada adicionando aproximadamente 0,050 g (3,59  $\mu\text{mols}$ ) do sal 2-acetilfenolato e 0,100 g (1,63  $\mu\text{mols}$ ) do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  em 10mL de diclorometano ou tolueno, mantendo a reação sob agitação e em refluxo por 72hrs. Ao final da reação filtrou-se em celite para retirar excesso de NaCl e depois reduziu o volume com auxílio do rota evaporador e adicionou 10mL de hexano para precipitação. O precipitado foi lavado 3 x 5mL de hexano e seco no dessecador, obtendo um rendimento de 62,02% (0,08273g). Esse complexo também foi sintetizado por uma outra rota sintética já publicada no Journal of Organometallic Chemistry <sup>[19]</sup>, juntamente com os resultados de difração de raios X de monocristal e RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

Esquema 3- Rota sintética do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O`)]



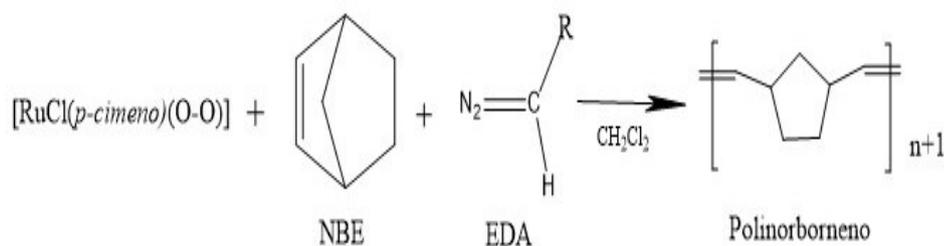
Fonte: A autora

## 3.7 Catálise

### 3.7.1 Reação de metátese via ROMP do 2-Norborneno

Pesou-se aproximadamente 2,0 mg de complexo (4,0  $\mu\text{mol}$ ) e 100 mg de NBE (1mmol) que foram adicionados a um balão de fundo redondo com 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e 5 $\mu\text{L}$  de EDA (3,92 x 10<sup>-5</sup> mols), sob agitação constante e temperatura ambiente durante 15 minutos e 1h. Posteriormente, foi adicionado 5 mL de metanol e a solução foi submetida a filtração simples. O polímero retido no papel de filtro foi seco e pesado.

Esquemas 4- Reação de polimerização do NBE via ROMP



Fonte: A autora.

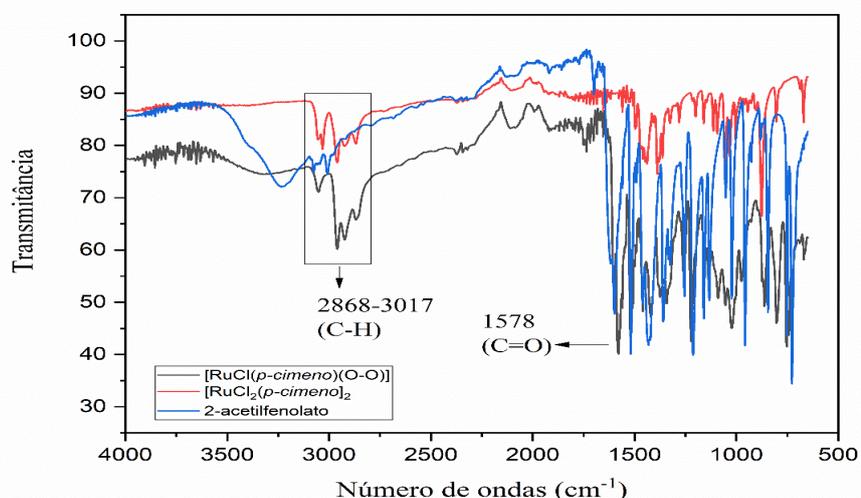
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As seguintes seções dispõem das análises de caracterização do ligante 2-acetilfenolato, do complexo  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{O-O})]$  e do polímero. Além dos resultados de eficiência catalítica do complexo para a polimerização via ROMP do NBE e cálculos de DFT para o possível complexo catalisador gerado in situ após adição de EDA.

##### 4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise por espectroscopia na região do infravermelho auxilia na determinação da estrutura do complexo  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{O-O})]$ , através da visualização de grupos funcionais importantes da molécula. A técnica foi empregada para comparar bandas características do complexo  $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{O-O})]$ , do precursor  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimeno})]_2$  e do ligante 2-acetilfenolato, apresentado na Figura 6.

Figura 6- Sobreposição de espectros de absorção na região do infravermelho para o precursor, ligante e complexo



Fonte: Dados da Pesquisa

Os espectros referentes ao precursor  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})_2]$  e ao complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O-O})]$ , apresentam bandas mais intensas características da ligação C-H de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$ , entre  $2922 - 3051\text{cm}^{-1}$ . Ambos também mostraram bandas em  $1428$  e  $1442\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação C=C, como mostrada na Tabela 2. As bandas próximas de  $850\text{cm}^{-1}$  são característica de aromático dissubstituído na posição para, confirmando a presença do *p-cimeno*.

Observa-se que o ligante 2-acetilfenolato se coordenou ao centro metálico, já que a banda característica do estiramento da ligação C=O em  $1598\text{cm}^{-1}$ , é deslocada para  $1578\text{cm}^{-1}$  no espectro do complexo. Esse deslocamento está de acordo com o esperado para estrutura do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O-O})]$ , uma vez que, ao se coordenar ao centro metálico há a diminuição do caráter ligante da ligação C=O, devido ao efeito de retrodoação dos elétrons nos orbitais  $d\pi$  ( $t_{2g}$ ) do metal para os orbitais antiligantes ( $p\pi^*$ ) da ligação C=O. Os espectros ampliados e separados foram apresentados no apêndice A, B e C.

Tabela 2- Dados de espectroscopia na região do IV para complexo e ligantes

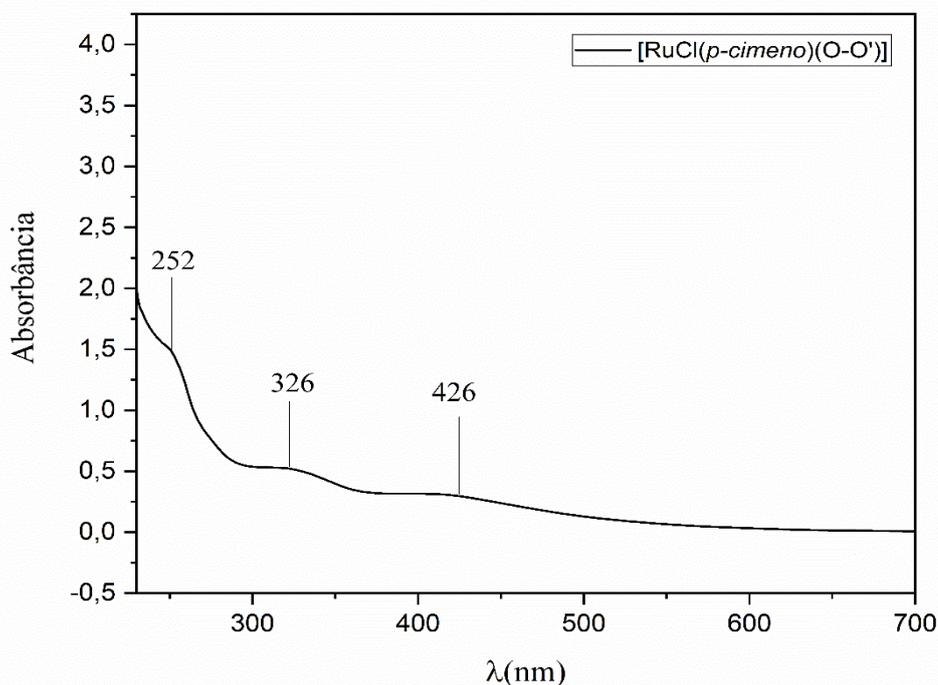
Composto	C=O ( $\text{cm}^{-1}$ )	C=C ( $\text{cm}^{-1}$ )	C-H( $\text{sp}^3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	C-H ( $\text{sp}^2$ )( $\text{cm}^{-1}$ )
2-acetilfenolato	1598	1428	3010	3071
$[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$		1442	2956; 2922; 2868	3031; 3051
$[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O-O}')] ]$	1578	1428	2956; 292; 2868	3051

Fonte: A autora.

#### 4.2 Espectroscopia de absorção na Região do ultravioleta e visível para complexo $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O-O})]$

Como parte da caracterização do complexo  $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O-O})]$ , foi realizada a análise por espectrometria na região do ultravioleta e visível para demonstração das transferências eletrônicas esperadas para a molécula.

Figura 7-Espectro de absorção UV/Vis para  $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo  $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{O-O})]$  em diclorometano



Fonte: A autora

O espectro apresentado na Figura 7 mostra as transferências de carga metal ligante  $d \rightarrow \pi^*$  em 326 nm, com  $\epsilon = 2269,99 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e 426 nm, com  $\epsilon = 1310,61 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Visualiza-se uma banda em aproximadamente 252 nm, com  $\epsilon=6428,35 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , que pode indicar a presença de transferência eletrônica  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  característico das ligações C=O e C=C, respectivamente. Todas as informações referente aos resultados obtidos através da Espectroscopia na Região do Infravermelho são apresentados detalhadamente na Tabela 3. Os espectros feitos em outras concentrações do complexo, foram dispostos no apêndice D.

Tabela 3- Dados de espectroscopia UV/Vis para  $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo [RuCl(*p*-cimeno)(O-O')] em diclorometano.

$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Tipo de transição
326	2269,99	(TCML) $d \rightarrow \pi^*$
426	1310,61	(TCML) $d \rightarrow \pi^*$
252	6428,35	(IL) $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

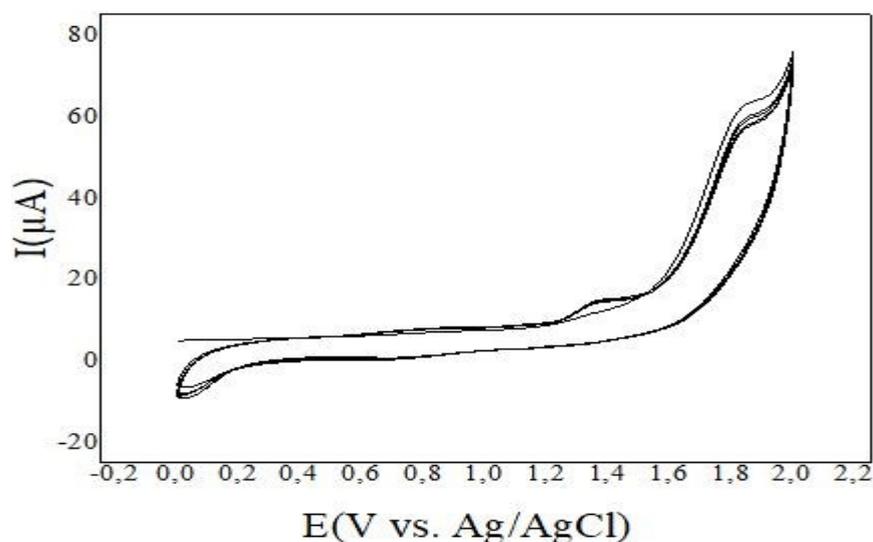
TCML – Transferência de Carga Metal Ligante IL – Transferência de Carga Intraligante

Fonte: A Autora

### 4.3 Análise por voltametria cíclica

Para avaliar o comportamento Redox do Rutênio e o sinal elétrico referente ao *p*-cimeno, foi realizada a análise por voltametria cíclica do complexo em diclorometano como apresentado na Figura 8.

Figura 8- Voltamograma do complexo [RuCl(*p*-cimeno)(O-O')] em diclorometano

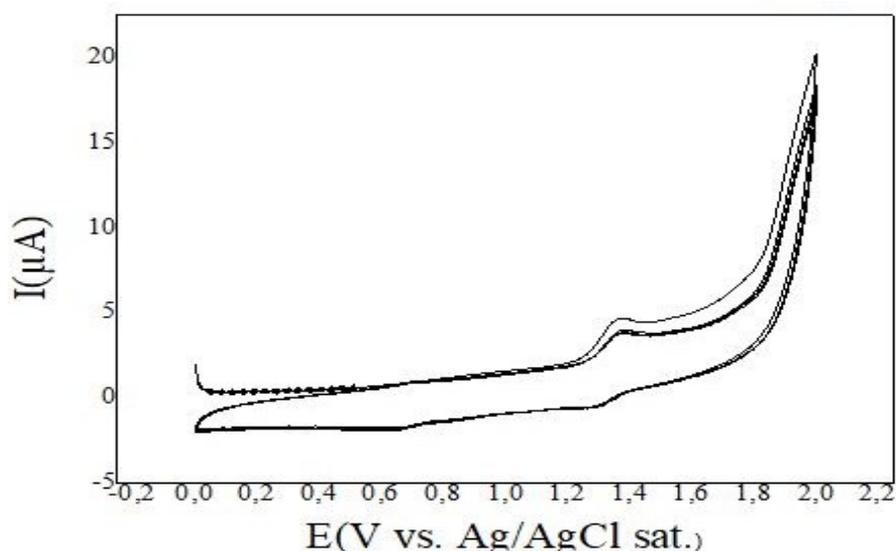


Fonte: Dados da Pesquisa

O complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O}-\text{O}')]$  apresenta pico anódico referente a oxidação do Rutênio em 1,4 V. O pico anódico em aproximadamente 1,8 V é atribuído a oxidação do ligante *p-cimeno* coordenado. O processo dessa voltametria demonstrou ser irreversível já que não observa-se pico catódico no sentido reverso para o Rutênio.

A análise de voltametria cíclica em acetonitrila foi realizada e apresentada na Figura 9, com o intuito de avaliar se iria ocorrer uma reação de substituição de um ligante coordenado pelo solvente.

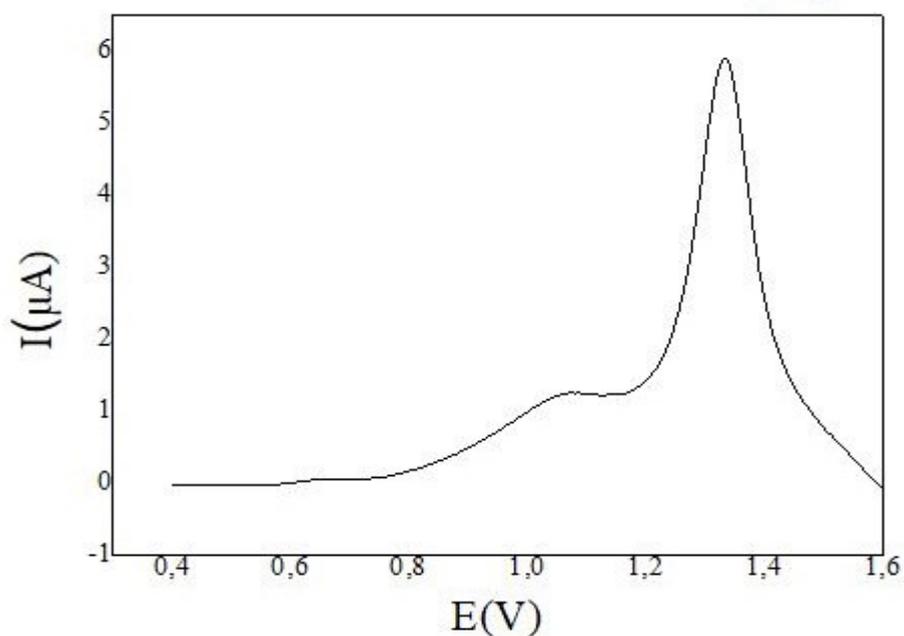
Figura 9- Voltamograma do complexo  $\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{O}-\text{O}')$  em acetonitrila



Fonte: Dados da Pesquisa

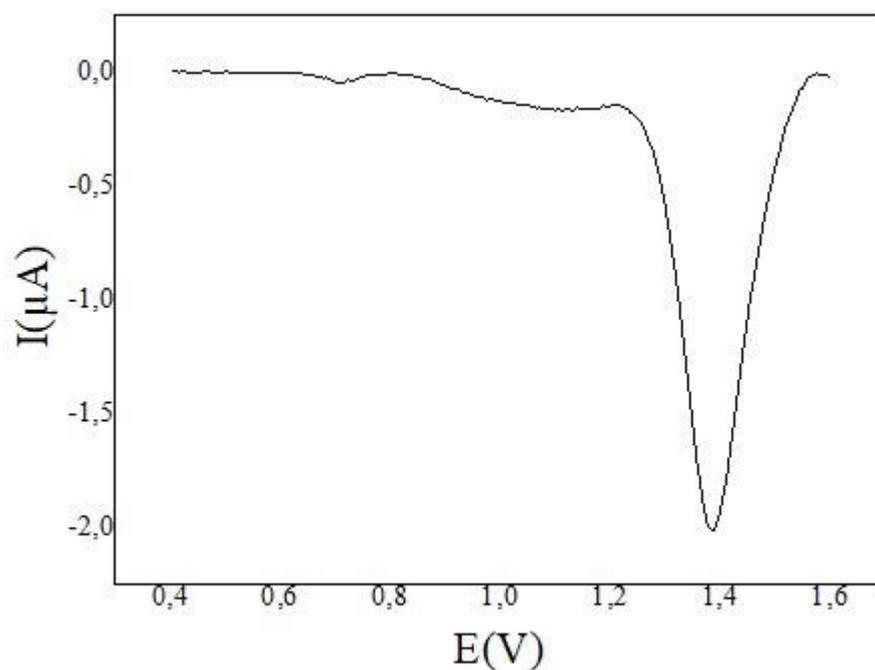
De acordo com a Figura 9, observa-se que o pico anódico em 1,4V referente a oxidação do Rutênio se manteve, além de ficar evidente sua resposta catódico em 1,3V. No entanto, o pico referente ao *p-cimeno* próximo de 1,8V não é observado, sugerindo que esse ligante saiu da esfera de coordenação gerando um possível complexo com fórmula geral  $[\text{RuCl}(\text{O}-\text{O}')(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  conforme observado na literatura para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{N}-\text{N}')(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ , onde N-N = imino-piridina<sup>[19]</sup>. Em aproximadamente 0,70V há o surgimento do pico catódico e um processo anódico discreto em 0,65 V, sugerindo à formação in situ de um solvente complexo com  $E_{1/2} = 0,68 \text{ V}$ <sup>[19]</sup>. A Figura 10 e 11 deixam mais evidente os picos anódicos e catódicos observados pela técnica de pulso diferencial.

Figura 10- Pulso diferencial do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] em acetonitrila



Fonte: Dados da Pesquisa

Figura 11- Pulso diferencial de redução do complexo [RuCl(p-cimeno) (O-O')] em acetonitrila



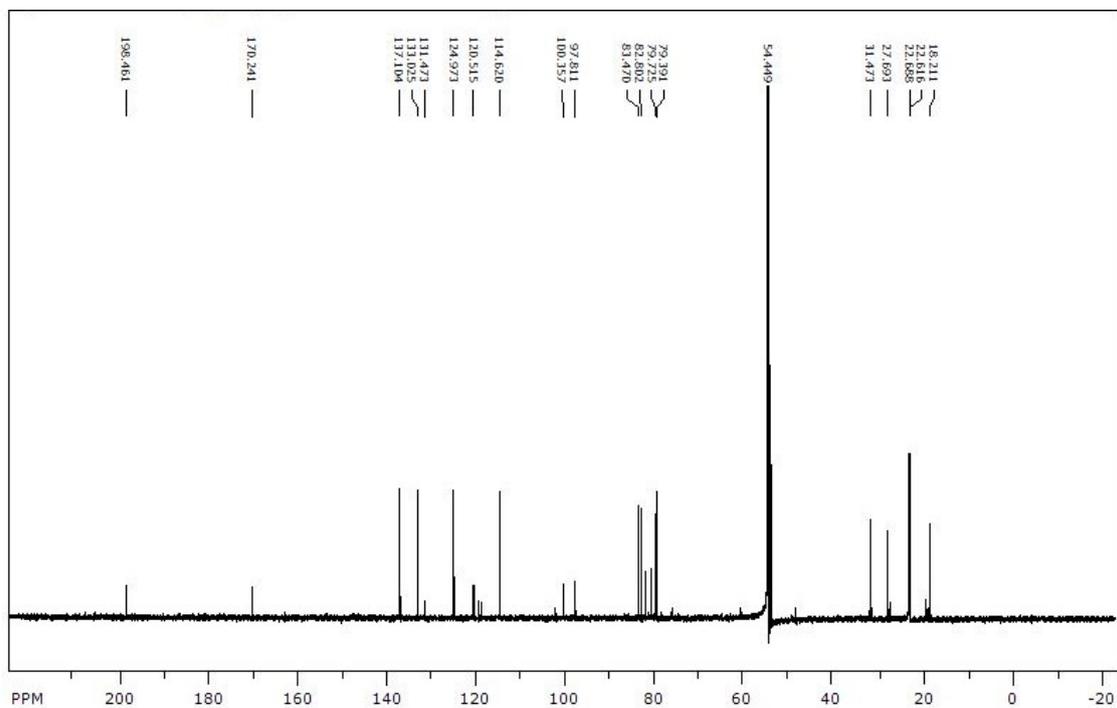
Fonte: Dados da Pesquisa

Todos os valores de voltametria foram dispostos na Tabela 4. Os valores de  $I_{pa}/I_{pc}$  ( $\mu A$ ) são diferentes de 1, indicando um processo quase irreversível.



18,21ppm, que se referem ao ligante 2-acetilfenolato e ao p-cimeno, respectivamente. Observa-se também em 31,47ppm o grupo isopropil do p-cimeno. O pico em 54 ppm refere-se ao solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [20].

Figura 13- Espectro RMN 13C para o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')]



Fonte: Dados da Pesquisa

Tabela 5- Dados de RMN do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')]

RMN <sup>1</sup> H (Complexo)	RMN <sup>13</sup> C (Complexo)
Deslocamentos (ppm)	
7,358 ( <i>d</i> ; <i>J</i> = 8,0Hz; 1 <i>H</i> )	100,35
6,781 <i>s</i>	97,81
5,214 ( <i>d</i> ; <i>J</i> = 5,9Hz; 2 <i>H</i> )	83,47
6,364 ( <i>t</i> ; 8,0Hz; 1 <i>H</i> )	82,8
2,511 <i>s</i>	79,72
2,895 ( <i>sept.</i> ; <i>J</i> = 6,9 Hz)	79,39
1,329 ( <i>d</i> ; <i>J</i> =6,9 Hz; 6 <i>H</i> )	31,47
2,220 <i>s</i>	27,68
	22,61
	22,68
	18,21
	170,24
	137,06
	124,97
	120,51
	114,62
	133,02
	198,46

*s*- singlete ; *d*- duplete; *t*- triplete; *J*- Constante de acoplamento

Fonte: A autora

#### 4.5 Polimerização

Na reação de polimerização utilizou-se o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] como pré catalisador para avaliar seu desempenho catalítico nas reações de metátese via ROMP do 2-norborneno. Reações realizadas com 1uL de EDA, apresentaram produtividade polimérica irrelevante. Pequenas quantidades de EDA impossibilitam a formação de metal carbeno, no entanto, segundo a literatura razões EDA/Ru altas também podem afetar negativamente a polimerização, devido a uma possível competição entre EDA e NBE pelo centro de Ru<sup>[21]</sup>, portanto foi escolhido 5uL de EDA para realizar a polimerização.

A formação de maior quantidade de polímero também depende da temperatura, já que formação do carbeno in situ pode estar associada a ela<sup>[21]</sup>. Reações testadas em 40°C não apresentaram formação de polímero, a reação ocorreu apenas em 28°C, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6- Dados experimentais da reação de metátese via ROMP do 2-norborneno utilizando [RuCl(p-cimeno)(O-O')] como pré catalisador

Ru (mol)	NBE (mol)	NBE/Ru	Tempo (h)	Polímero (kg)	Produtividade (kg mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Conversão NBE/PolíNBE (%)
6,89 x10 <sup>-6</sup>	1,23 x10 <sup>-3</sup>	178	0,25	1,09 x 10 <sup>-5</sup>	6,3	9,35
7,14 x10 <sup>-6</sup>	1,3x10 <sup>-3</sup>	182	1	1 x10 <sup>-6</sup>	0,14	0,08

\*Condições: 5µL EDA; 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Temperatura 28°C

Fonte: Dados da Pesquisa

Para essas polimerizações desejava-se manter a razão NBE/Ru um parâmetro fixo, enquanto a única variável seria o tempo, no entanto a massa real pesada do monômero e do complexo interferiu nessa razão.

Mesmo que essa variação seja pequena ela pode ser um dos aspectos que influenciaram na diminuição da produtividade e conversão NBE/PolíNBE, portanto acredita-se que a polimerização nessas condições é limitada a razões NBE/Ru próximas a 178.

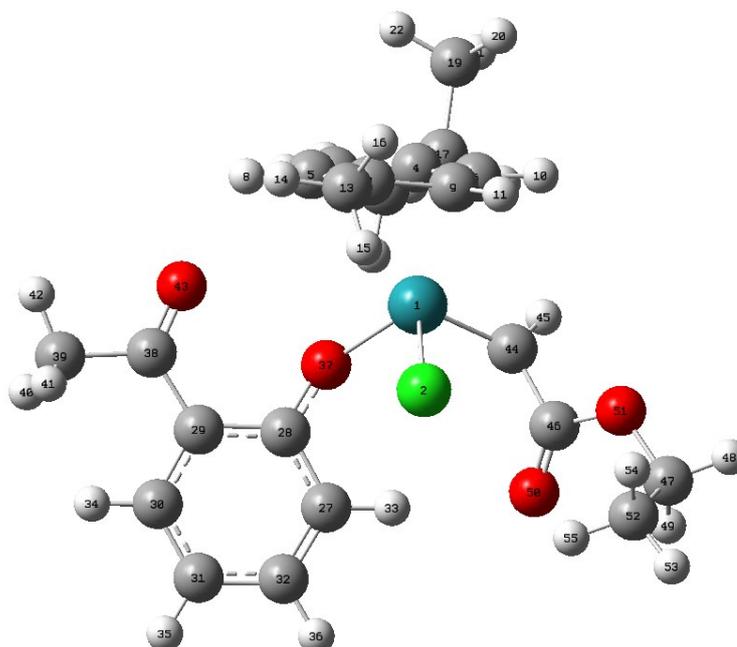
A diminuição da produtividade e conversão NBE/PolíNBE também pode ser atribuída a mordedura do catalizador (Bite polymerization) na cadeia polimérica, quebrando-a. Isso ocorre devido ao baixo volume de solvente e maior tempo de reação.

#### 4.6 DFT

Os cálculos de DFT obtidos, foram essenciais para determinar a reatividade do complexo com o carbeno in situ, formado pela adição do EDA na reação de polimerização.

Utilizando o EDA como iniciador de carbeno, existem duas possibilidades para estrutura otimizada do complexo gerado in situ, sendo a estrutura A 9,132 kcal mol<sup>-1</sup> menos estável que a B, como mostrado na Figura 16. Nas estruturas A e B, Figura 14 e Figura 15 respectivamente, observa-se a dissociação da carbonila do 2-acetilfenolato para coordenação do ligante carbeno, com a respectiva rotação do ligante p-cimeno em uma geometria clássica *piano-stool* (banquinho de piano) para este tipo de sistema organometálico [19]

Figura 14- Estrutura A otimizada do complexo carbeno com iniciador de carbeno Etildiazoacetato



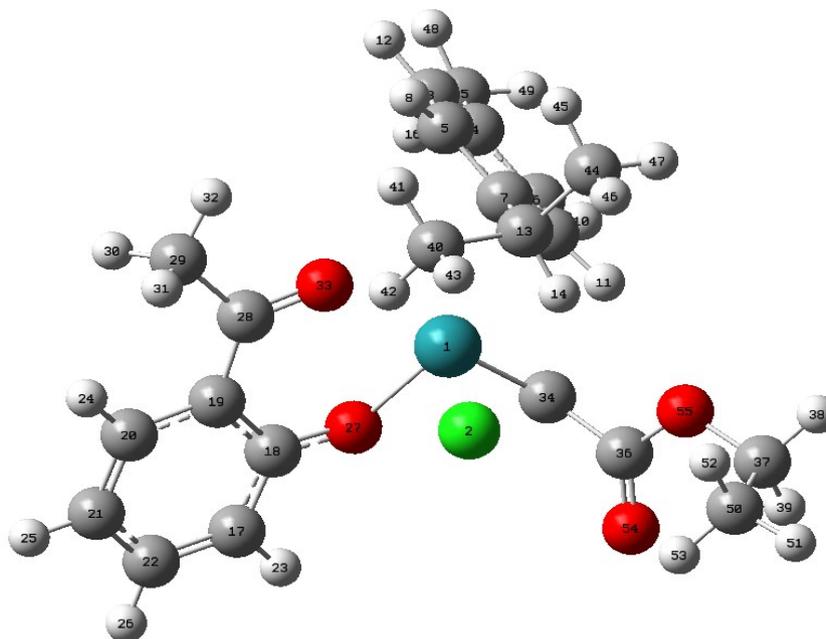
Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 7- Valor de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura A, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

	N	N-1 Cátion	N+1 Anion	$f^-$	$f^+$
<b>Ru</b>	0,417451	0,451202	0,335514	0,033751	<b>0,081937</b>
C44	-0,102046	-0,052083	-0,163893	0,049963	0,061847
C46	0,203513	0,207649	0,197194	0,004136	0,006319
C47	0,039128	0,046125	0,030855	0,006997	0,008273
C52	-0,087204	-0,083712	-0,091324	0,003492	0,004120
O50	-0,245456	-0,228890	-0,274602	0,016566	0,029146
O51	-0,127671	-0,117716	-0,134138	0,009955	0,006467
<b>Cl</b>	-0,309107	-0,232519	-0,431362	<b>0,076588</b>	<b>0,122255</b>
<b>O37</b>	-0,257756	-0,192165	-0,285949	<b>0,065591</b>	0,028193
O43	-0,259857	-0,232501	-0,258828	0,027356	-0,001029
C27	-0,053952	-0,007234	-0,059366	0,046718	0,005414
C28	0,087692	0,117953	0,091495	0,030261	-0,003803
C29	-0,040884	-0,002751	-0,052953	0,038133	0,012069
C30	-0,043215	-0,005840	-0,060990	0,037375	0,017775

Fonte: Dados da pesquisa

Figura 15- Estrutura B otimizada do complexo carbeno com iniciador de carbeno Etildiazoacetato



Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 8-Valor de f+ e f- da estrutura B, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

	N	N-1 Cátion	N+1 Anión	f <sup>-</sup>	f <sup>+</sup>
<b>Ru</b>	0,437850	0,520600	0,299772	<b>0,082750</b>	<b>0,138078</b>
C34	-0,087600	-0,035151	-0,149708	0,052449	0,062108
C36	0,201289	0,207527	0,192489	0,006238	0,008800
C37	0,039736	0,046507	0,032030	0,006771	0,007706
C50	-0,086773	-0,082800	-0,091052	0,003973	0,004279
O54	-0,254532	-0,216433	-0,293431	0,038099	0,038899
O55	-0,116145	-0,110036	-0,120624	0,006109	0,004479
<b>Cl</b>	-0,284476	-0,170357	-0,447141	<b>0,114119</b>	<b>0,162665</b>
<b>O27</b>	-0,250489	-0,190724	-0,271890	<b>0,059765</b>	0,021401
O33	-0,215742	-0,203737	-0,215194	0,012005	-0,000548
C17	-0,051552	-0,015260	-0,066154	0,036292	0,014602
C18	0,099657	0,108029	0,093867	0,008372	0,005790
C19	-0,044794	-0,019220	-0,054526	0,025574	0,009732
C20	-0,034839	-0,007976	-0,052167	0,026863	0,017328
C21	-0,059514	-0,005206	-0,091546	0,054308	0,032032
C22	-0,024009	0,005412	-0,053091	0,029421	0,029082
C28	0,162494	0,178076	0,144294	0,015582	0,018200
C29	-0,082266	-0,073073	-0,091181	0,009193	0,008915

Fonte: Dados da pesquisa

Os maiores valores de  $f^+$ , dispostos nas Tabela 7 e 8, demonstram que o Ru e Cl são os átomos mais suscetíveis a um ataque nucleofílico por um substrato e não o carbono do carbeno (C44 na estrutura A e C34 na estrutura B) como esperado para a reação de metátese via ROMP.

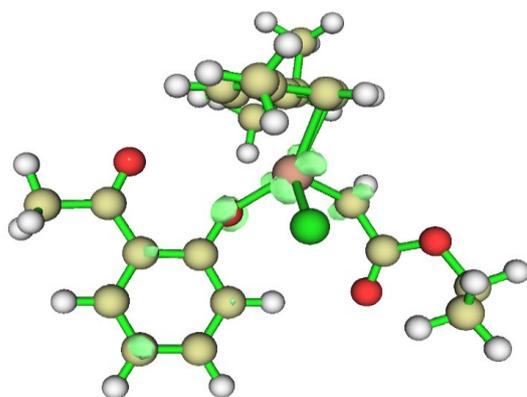
Figura 16- Regiões mais reativas para estrutura A e B

**Estrutura A:**

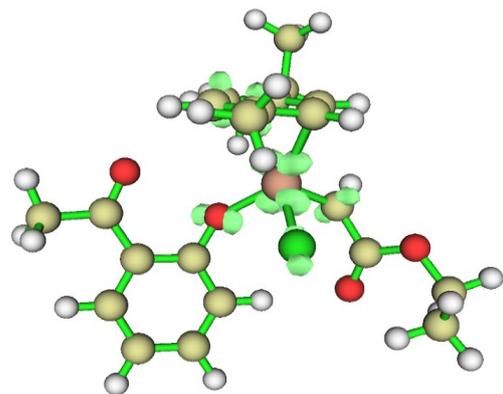
$E(\text{RB3LYP}) = -1709,57464324$  A.U.

(+9,132 kcal/mol)

Fukui function  $f^-$ : electrophilic attack



Fukui function  $f^+$ : nucleophilic attack

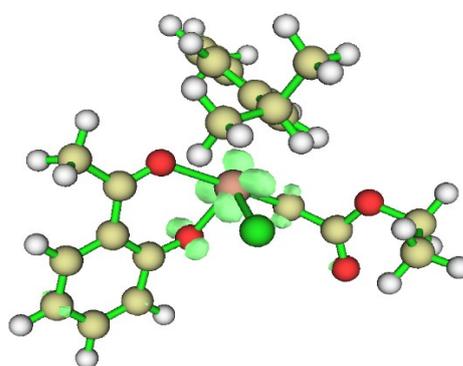


**Estrutura B:**

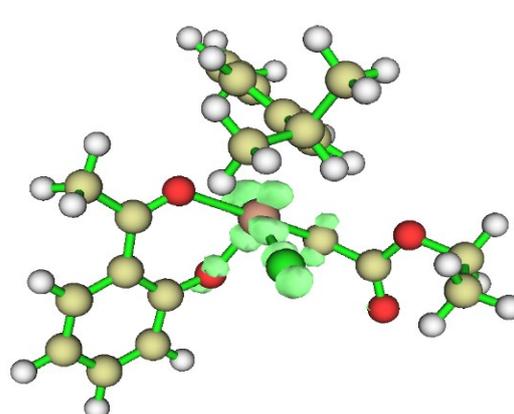
$E(\text{RB3LYP}) = -1709,58919553$  A.U.

(0,00)

Fukui function  $f^-$ : electrophilic attack



Fukui function  $f^+$ : nucleophilic attack



Fonte: Dados da pesquisa

Enquanto os valores de  $f^+$  se referem a reatividade à um nucleófilo nas estruturas A e B, os valores de  $f^-$ , representam a reatividade frente a um eletrófilo. Todas essas regiões reativas são destacadas em verde na Figura 16.

A suscetibilidade a um ataque eletrofílico explica a sensibilidade do complexo carbeno a impurezas que podem conter nas vidrarias e solventes, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ , por exemplo, que são eletrofilos capazes de modificar a estrutura do complexo carbeno e interferir na eficiência da reação de polimerização.

Para fins comparativo, foi realizado os cálculos da função de Fukui  $f^+$  e  $f^-$  para outro complexo carbeno formado através da simulação da adição de 3-metil-2-buteno-1-yl ao invés de etildiazoacetato como iniciador de carbeno. Sua estrutura otimizada foi representada na Figura 17.

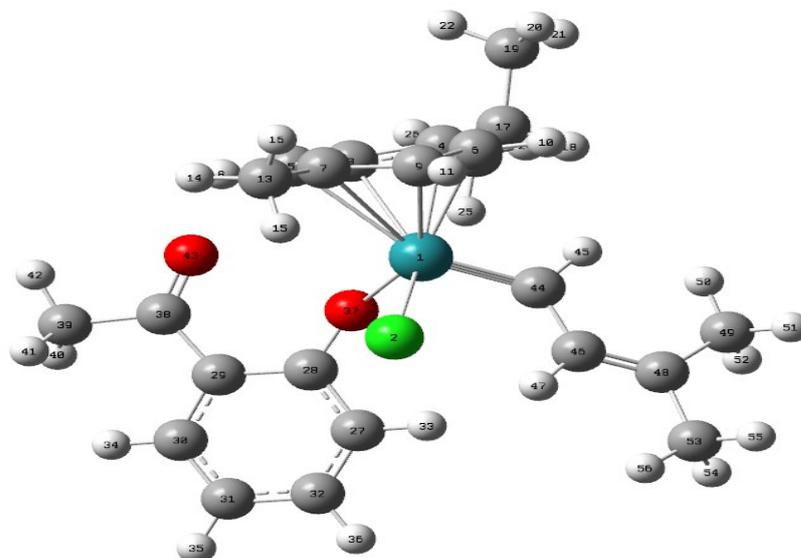
Os valores de  $f^+$  passam a ser maiores para o carbono carbênico (C44), como mostrado na Tabela 9. A reatividade em C44 deve-se ao oxigênio negativo do 2-acetilfenolato que retira densidade eletrônica do rutênio, deixando-o mais ácido e dificultando a retrodoação para o carbono do carbeno, dessa forma o orbital  $\pi^*$  da ligação  $\text{Ru}=\text{C}$  fica suscetível ao ataque nucleofílico do substrato. Adicionalmente a presença de um grupo alquila ( $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) doador de densidade eletrônica- $\sigma$  no carbono- $\alpha$  (C44) favorece uma coordenação  $\text{Ru}-\text{C}$  via orbitais- $\sigma$  mais apropriada, uma vez que um grupo acetil ( $-\text{C}=\text{O}(\text{OEt})$ ), retirador de densidade eletrônica- $\sigma$  é mais eletronegativo.

Tabela 9-Dados do método de cargas de Hirshfeld charges para um carbeno complexo formado com 3-metil-2-buteno-1-yl.

	N	N-1 Cátion	N+1 Ânion	$f^-$	$f^+$
Ru	0,395032	0,413686	0,344198	0,018654	0,050834
<b>C44</b>	-0,09463	-0,06347	-0,18457	0,031158	<b>0,089941</b>
C46	-0,05591	-0,05126	-0,08439	0,004658	0,028472
<b>C48</b>	0,049487	0,091733	-0,03519	0,042246	<b>0,084678</b>
C49	-0,079	-0,06894	-0,09621	0,010062	0,017204
C53	-0,07705	-0,06622	-0,09779	0,010831	0,020737
Cl	-0,34295	-0,28649	-0,40443	0,056469	0,061471
<b>O37</b>	-0,27157	-0,19397	-0,28323	<b>0,077598</b>	0,011661
O43	-0,26036	-0,23005	-0,26568	0,030312	0,00532
C27	-0,06138	-0,01696	-0,06248	0,04442	0,001102
C28	0,089433	0,113451	0,090669	0,024018	-0,00124
C29	-0,04439	-0,00438	-0,05735	0,040008	0,012962
C30	-0,04435	-0,01014	-0,06126	0,034211	0,016906
<b>C31</b>	-0,06765	0,003118	-0,09365	<b>0,070767</b>	0,026003
C32	-0,03587	-0,00824	-0,05145	0,027622	0,015587
C38	0,148361	0,163421	0,136781	0,01506	0,01158
C39	-0,09431	-0,0841	-0,10122	0,010209	0,00691

Fonte: Dados da pesquisa

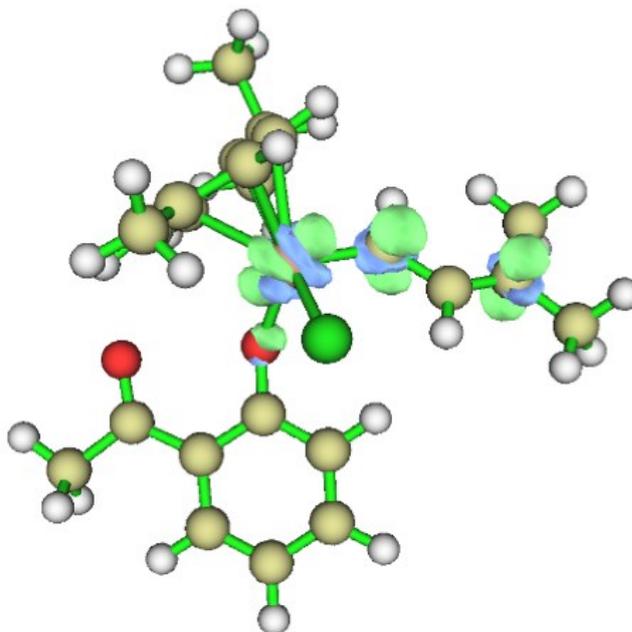
Figura 17- Estrutura otimizada para o complexo carbeno formado com iniciador de carbeno 3-metil-2-buteno-yl



Fonte: Dados da Pesquisa

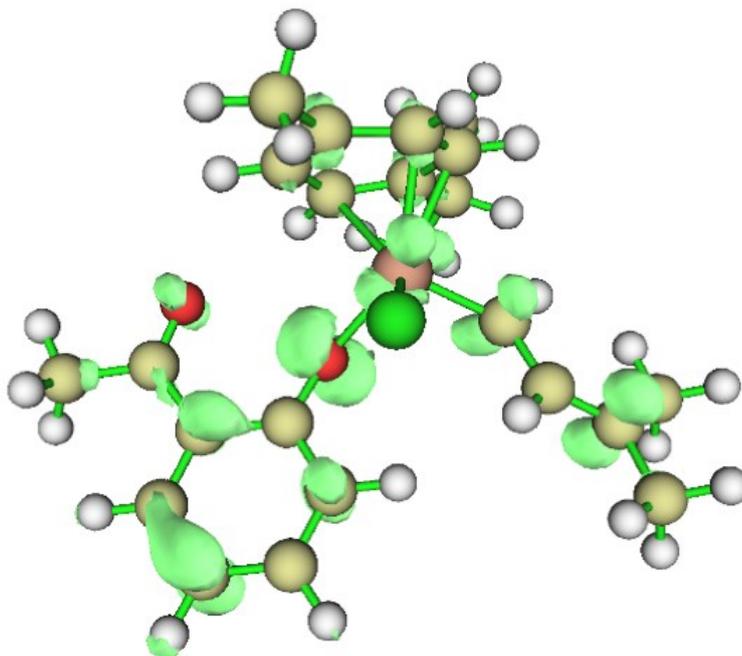
As regiões mais reativas para a estrutura desse complexo carbeno a partir do 3-metil-2-buteno-1-yl são apresentadas na Figura 18 e 19.

Figura 18- Regiões suscetíveis ao ataque nucleofílico



Fonte: Dados da Pesquisa

Figura 19– Regiões suscetíveis a um ataque eletrofílico



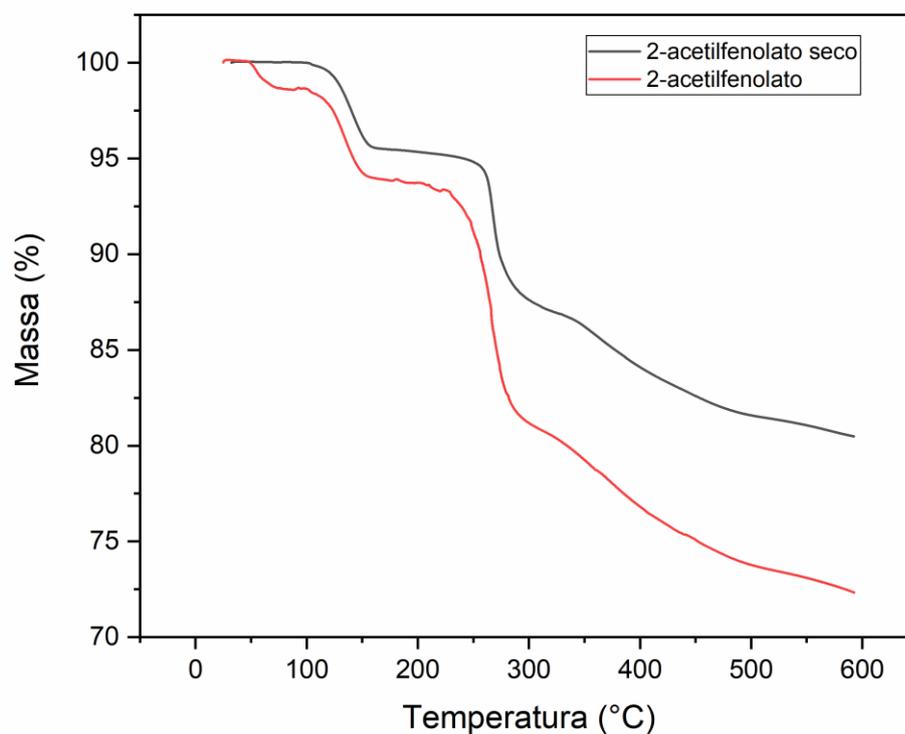
Fonte: Dados da Pesquisa

#### 4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises dispostas nessa seção e na seção 4.8 foram realizadas com o intuito de avaliar o comportamento térmico do complexo e do ligante, além de auxiliar na caracterização do polinorborneno. Essas e outras análises do presente trabalho, foram registradas conforme a ordem em que ocorreram experimentalmente.

A primeira análise de termogravimetria feita para uma amostra de 2-acetilfenolato de sódio, apresentada na Figura 20, mostrou um evento inicial de perda de massa que poderia estar relacionado a dessorção de água, considerando que, ocorreu em até 100°C e que na síntese desse sal há produção de água. Para comprovar essa possibilidade realizou-se a secagem do sal na estufa e repetiu-se a análise.

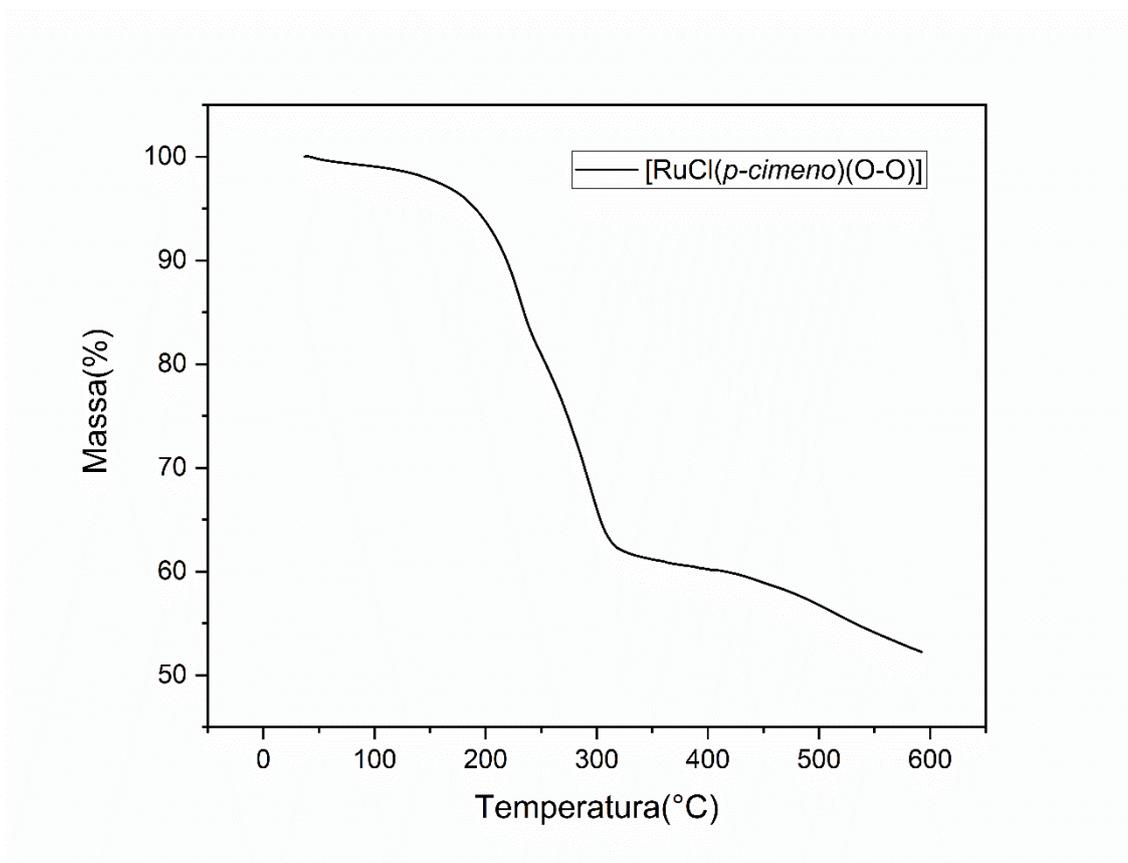
Figura 20- Análise termogravimétrica do ligante 2-acetilfenolato de sódio



Fonte: Dados da Pesquisa

A termogravimetria realizada com a amostra do ligante seco em estufa não apresentou perda de massa em até 100°C, como visualiza-se pela linha preta da Figura 20, confirmando então a correlação do primeiro evento de perda de massa, da primeira análise (linha vermelha, Figura 20), com a evaporação da água. Observa-se também que, em ambas as amostras, houve perda de quase 70% de massa em até 600°C, indicando que até essa temperatura não há decomposição total do 2-acetilfenolato de sódio.

Figura 21- Análise termogravimétrica do complexo

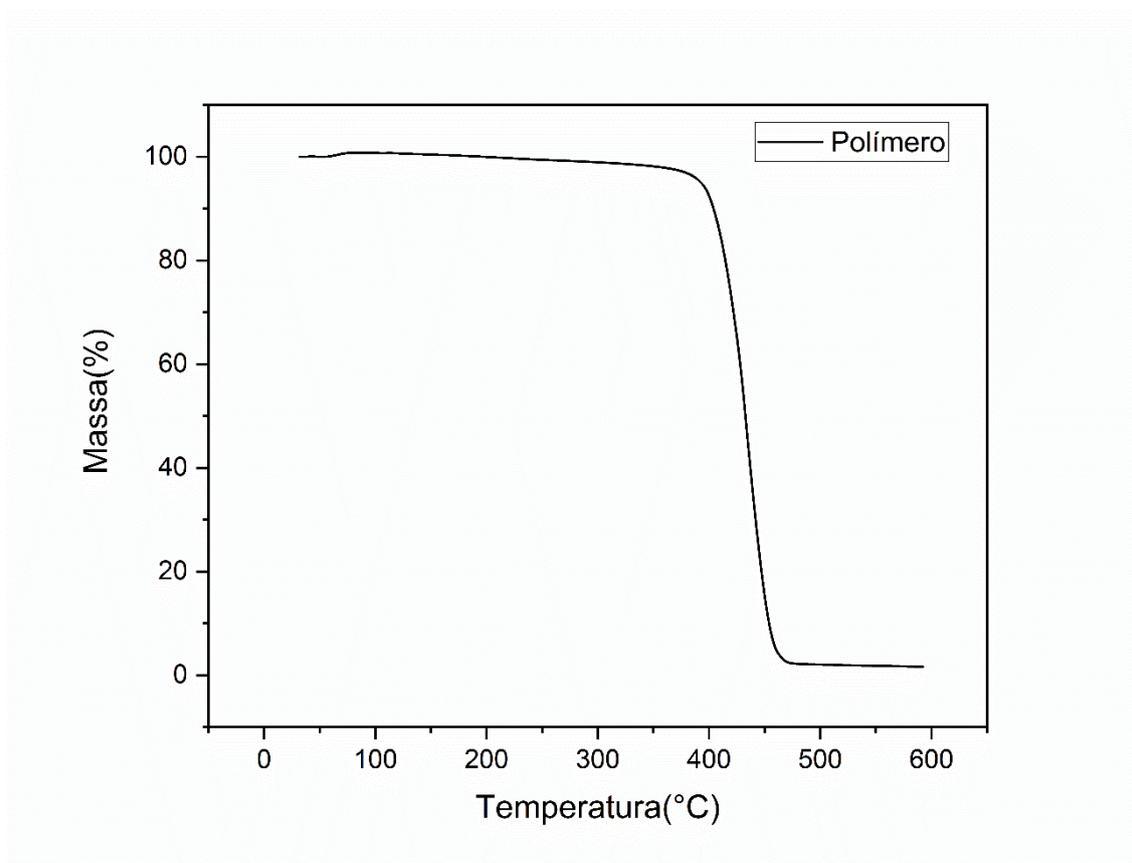


Fonte: Dados da Pesquisa

A análise de TGA feita para o complexo e apresentada na Figura 21, demonstra apenas dois eventos de perda de massa, que correspondem a decomposição da parte orgânica do complexo. Comparando a Figura 21 com a Figura 20 é possível sugerir que essa parte orgânica se refere ao ligante 2-acetilfenolato na estrutura do complexo.

A termogravimetria do polímero, apresentou apenas um evento brusco de perda de massa demonstrado na Figura 22, podendo indicar a possível pureza do polinorborneno obtido.

Figura 22- Análise termogravimétrica do polinorborneno



Fonte: Dados da Pesquisa

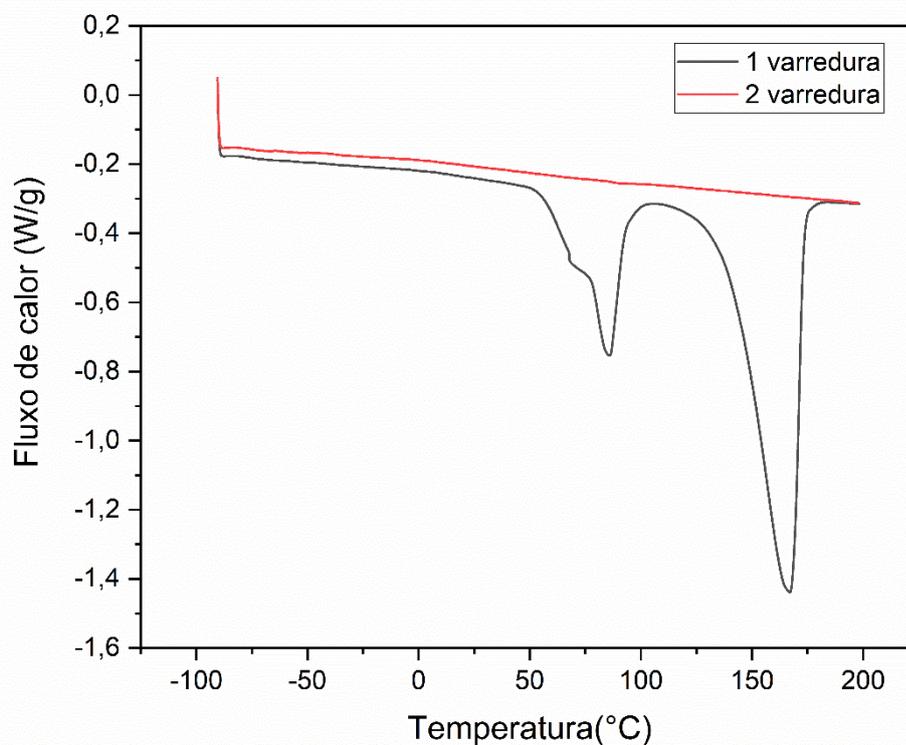
Observa-se também que o polímero apresenta perda de massa total próxima de 450°C. Essa temperatura de decomposição pode ser atribuída a polímeros trans [22].

#### 4.8 Análise DSC

O DSC consiste em uma técnica complementar a análise de TGA, já que demonstra a liberação e absorção de calor em cada evento de perda de massa. Essa técnica também possibilita a visualização da ocorrência de processo de transformações de fase, como transição vítrea e fusão.

A Figura 23 apresenta duas varreduras para a análise de DSC feita com uma amostra de 2-acetilfenolato de sódio, seca apenas no dessecador.

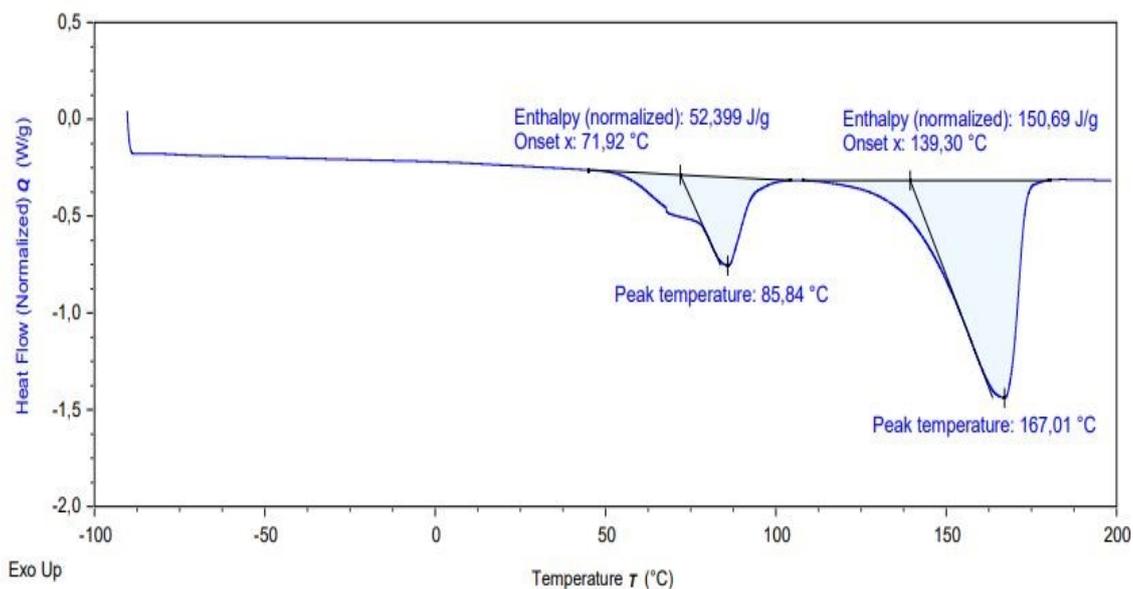
Figura 23- Análise de calorimetria exploratória diferencial do 2-acetilfenolato de sódio



Fonte: Dados da Pesquisa

Observa-se dois picos associados ao ligante 2-acetilfenolato na primeira varredura que podem representar fusão e vaporização. Para distinguir qual dos dois picos endotérmicos se refere a fusão, foram calculadas, as entalpias, apresentadas na Figura 24.

Figura 24– Primeira varredura de DSC do ligante 2-acetilfenolato com as entalpias



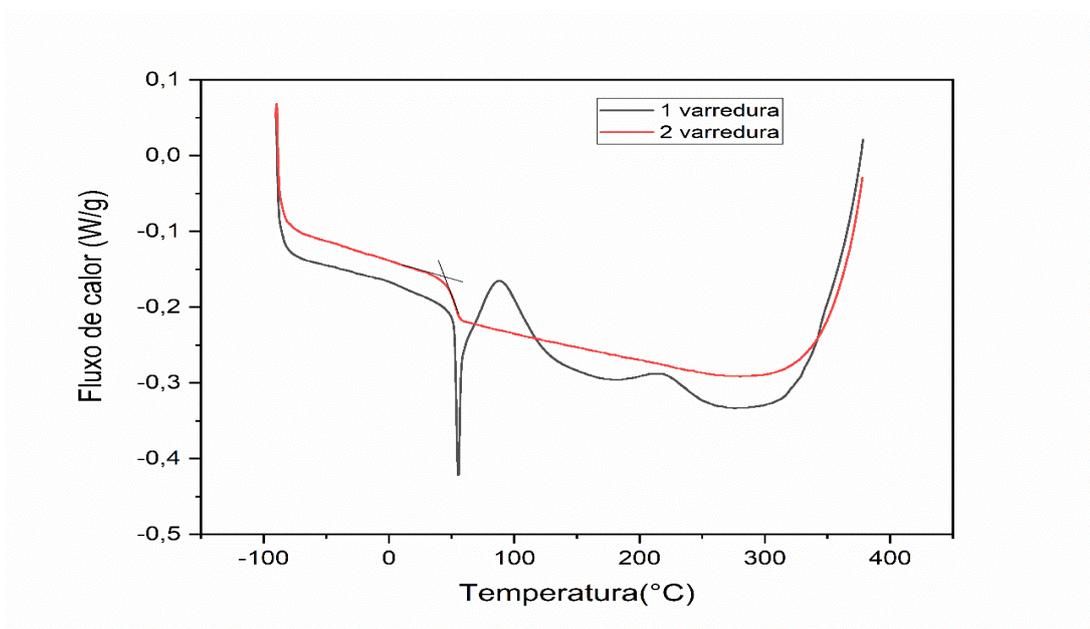
Fonte: Dados da Pesquisa

Os picos mais intensos e com entalpias maiores, normalmente representam uma fusão, portanto, assume-se que a temperatura de fusão do ligante seja de 167,01 °C. Enquanto o primeiro pico, com entalpia menor, está relacionado a vaporização da água.

Na primeira varredura da análise de DSC para a amostra de poliNBE (Figura 25), observa-se uma curva endotérmica acentuada ao redor de 55°C, atribuída a entalpia de relaxamento, processo em que há a movimentação da cadeia polimérica conforme o aquecimento, promovendo a diminuição dos espaços vazios da estrutura do polímero. Nota-se também uma curva exotérmica na primeira varredura, em aproximadamente 90 °C, indicando a sorção de gás Nitrogênio, nos interstícios da cadeia polimérica <sup>[21]</sup>, já que ao comparar com a análise do polímero em TGA (Figura 22) visualiza-se um ligeiro aumento de massa próximo dessa temperatura.<sup>[22]</sup>

Como não é observado outro pico endotérmico, esse polímero parece não apresentar fusão, assim como também não apresenta outro pico exotérmico característico do processo de cristalização, sendo, portanto, parâmetros indicativos, mas não conclusivos, para a existência de um polinorborneno trans amorfo.

Figura 25- Análise de calorimetria exploratória diferencial do polinorborno

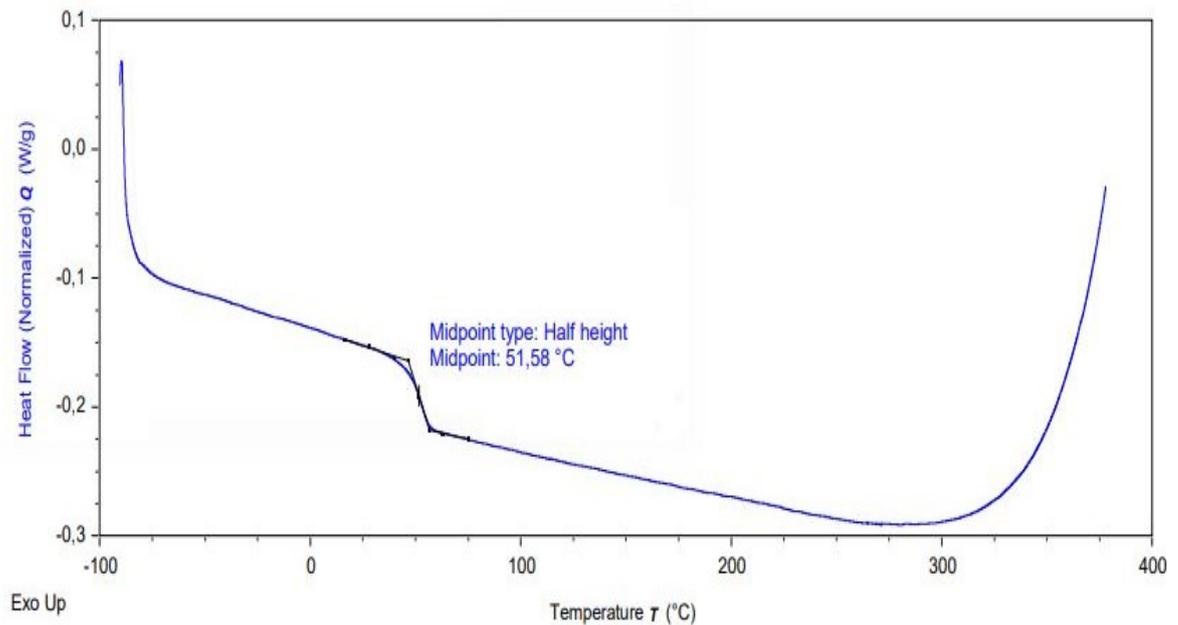


Fonte: Dados da Pesquisa

Com a segunda varredura é possível notar a mudança na linha de base em 51,58°C, podendo referir-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), mesmo que esteja abaixo das indicadas na literatura <sup>[21][23]</sup>, pois variações da  $T_g$  para um mesmo tipo de polímero, podem ocorrer de acordo com o modo de preparo da reação de polimerização. Além disso, observa-se que essa temperatura se encontra próxima daquela em que ocorre o relaxamento entálpico na primeira varredura, assim como ocorre em processos característicos de transição vítrea.

Para determinação correta da  $T_g$  utiliza-se a temperatura em que se encontra na metade da altura da curva da segunda varredura, assim como demonstrado na Figura 26.

Figura 26- Transição vítrea do polinorborneno



Fonte: Dados da Pesquisa

A  $T_g$  é um processo intermediário ao estado vítreo e o estado mais maleável do polímero, é nesse processo em que a cadeia se reorganiza, assumindo formas diferentes conforme a variação de temperatura <sup>[24]</sup>. Essa é uma das propriedades que contribuem para a determinação da qualidade do polímero que foi obtido nas condições reacionais propostas nesse trabalho.

## 5. CONCLUSÃO

A caracterização do complexo  $[\text{RuCl}(\rho\text{-cimeno})(\text{O}-\text{O}^{\prime})]$  foi realizada com sucesso mostrando a presença de bandas de C=O na espectroscopia IV e UV/Visível, indicando a coordenação do ligante 2-acetilfenolato. Os resultados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  exibiram picos condizentes com a estrutura esperada. A voltametria cíclica realizada com um solvente coordenante, como a acetonitrila, demonstrou a estabilidade do ligante (O-O) na estrutura, já que o solvente teve preferência em substituir o  $\rho$ -cimeno ao se coordenar ao Rutênio. Essa estabilidade pôde ser confirmada também pelos cálculos de DFT, que apontaram a existência de duas estruturas possíveis para o complexo-carbeno diferentes em apenas  $9,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Os resultados de DFT contribuíram para o entendimento da baixa produtividade e baixa conversão NBE/polinorborneno na reação de polimerização, através da demonstração de regiões bastante reativas a eletrófilos, que são capazes de modificar a estrutura do complexo carbeno, afetando a catálise. Além disso, os valores de  $f^+$  corroboram com a baixa reatividade do carbeno frente ao substrato 2-norborneno (NBE), quando se utiliza o etildiazoacetato como iniciador de carbeno. A simulação computacional da estrutura de um outro complexo carbeno formado pela adição do iniciador de carbeno 3-metil-2-buten-1-yl, demonstrou a possibilidade de melhora na eficiência da reação de metátese via ROMP do 2-norborneno em trabalhos futuros, já que os resultados teóricos mostraram-se favoráveis a um ataque nucleofílico do NBE ao carbono do carbeno dessa estrutura. O polinorborneno obtido foi caracterizado através de técnicas térmicas, demonstrando indícios da existência de uma estrutura trans amorfa e pura, com  $T_g$  em  $51,58^\circ\text{C}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] FREDERICO, Daniel; BROCKSOM, Ursula; BROCKSOM Timothy John. **A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos**. Quím. Nova vol.28 no.4. São Paulo: 2005.
- [2] GRUBBS,R.H. **Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials**. Angewandte Chemie International: 2006.
- [3] SCHROCK, R. R et al. *J. Am. Chem. Soc.*: 1990.
- [4] NGUYEN, Sonbin T.; JOHNSON, Lynda K.; GRUBBS Robert H. **Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VI11 Carbene Complex in Protic Media**. *J. Am. Chem. Soc.*,v 114.1992. p 3974-3975 p.
- [5] DA SILVA, Carlos Pereira. *et al.* **Investigation of the ROMP catalysis mechanism of norbornene using methods of density functional**. Quím. Nova, v.33 n.7. São Paulo. Mar. 2010.
- [6] MOL, J C. **Industrial applications of olefin metathesis**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v 213, n 1, Abril 2004.
- [7] BUFFON, Regina. **Catálise por composto de coordenação**. *Revista Chemkeys*, 2002. 10,11,23 p.
- [8] AFONSO, Maria Beatriz Alves. **Complexos de rutênio(II) coordenados à Bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila**. Dissertação Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2017. 27 p.
- [9] BIELAWSKIA Christopher W.; GRUBBS Robert H. **Living ring opening metathesis polymerization**. *Science Direct*. USA, 2006.

[10] SANFORD, Melanie S.; LOVE, Jennifer A.; GRUBBS Robert H. **Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts**. J. Am. Chem. Soc., n.123, 2001. 6543-6554 p.

[11] PAZTRE, Julio. **Catalisadores contendo carbenos n-heterocíclicos como ligantes: propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes**. Universidade estadual de campinas. Quím. Nova, v.31 n.4. São Paulo, 2008.

[12] LOUIE, Janis; GRUBBS Robert H. **Metathesis of Electron-Rich Olefins: Structure and Reactivity of Electron-Rich Carbene Complexes**. Organometallics, n 21,2002, 2153-2164p.

[13] BOURISSOU, D.; GUERRET, O.; GABBAI, F. P.; BERTRAND, G. **Stable carbenes**. Chem. Rev., 2000.

[14] SILVA, Jose Duarte. **Complexos Organometálicos Contendo Carbenos N-heterocíclicos: Síntese, Caracterização e Reatividade**. Tese (doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

[15] KUHL, Olaf. **Functionalised N-heterocyclic carbene Complexes**. 1.ed.Reino Unido: Editora Wiley, 2010. 8p.

[16] CHAVÉZ, César Ignacio Sandoval. **Síntesis de w - (trialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer**. Programa de maestría y doctorado em ciencias quimicas. Universidad Nacional Autónoma de México.6p.

[17] ORO, Luis A.; SOLA, Eduardo. **Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea**. Zaragoza, 2000.11-120p.

[18] STEINBORN, D. **Fundamentals of Organometallic Catalysis**. 1ª ed. Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2012.

[19] RAMOS, Thiago S. et al. **Ruthenium-cymene containing pyridine-derived aldiimine ligands: Synthesis, characterization and application in the transfer hydrogenation of aryl ketones and kinetics studies.** Journal Organometallic Chemistry, v 892. Agosto 2019. 51-65 p.

[20] SILVERTEIN. **Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS.** 233p.

[21] CARVALHO, Valdemiro Jr.P.; DE MENEZES, Aparecido Jr.; LIMA-NETO, Benedito S. **Caracterização e estudo de avaliação de diferentes modos de preparação de polinorborneno sintetizado via RING-OPENING METHATESIS POLYMERIZATION.** 5,6,9 p.

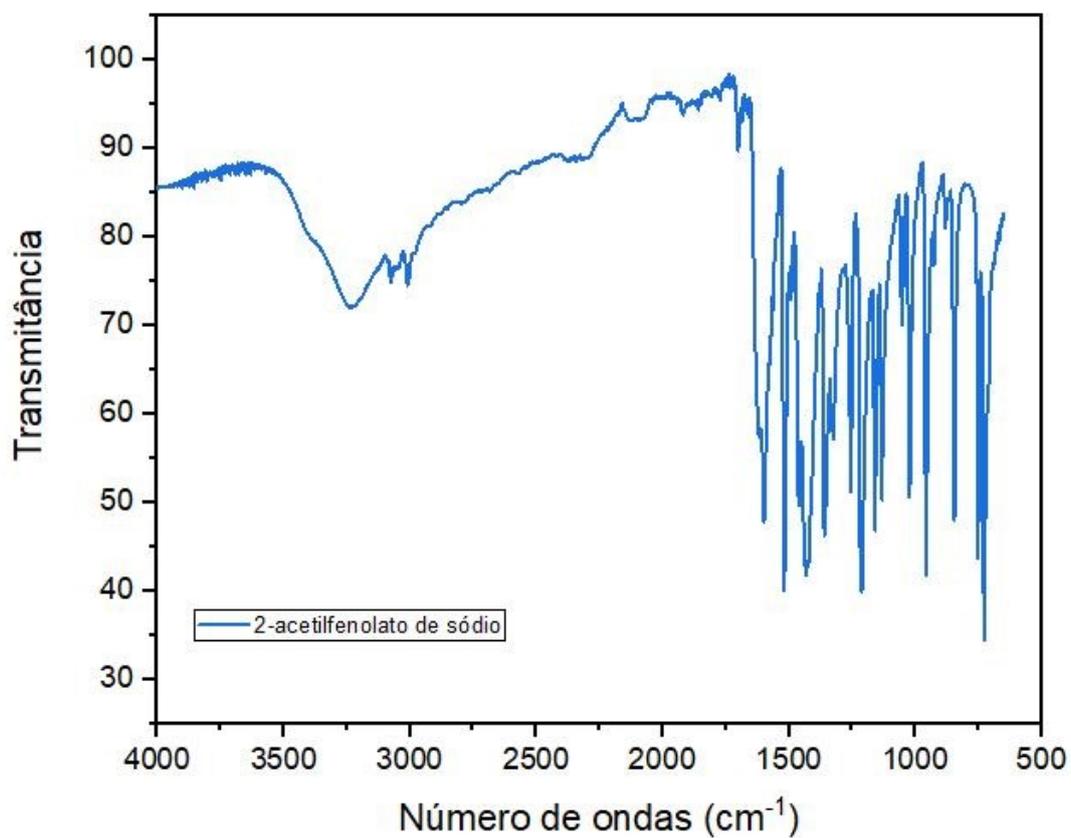
[22] ESTERUELAS, Miguel A; et al. **Propriedades térmicas do polinorborneno (cis- e trans-) e polinorborneno hidrogenado.** Polymer Bulletin. 58 ed, 923-931p, 2007.

[23] FERREIRA, Marcella; PLEPIS, Ana Maria G.; MARTINS, Virginia; LIMA, Benedito Neto. **Análise Térmica e Microestrutural de polinorbornenos obtidos por complexos de Rutênio via Metátese.**

[24] CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros.** (Editora Artliber).

## APÊNDICE A

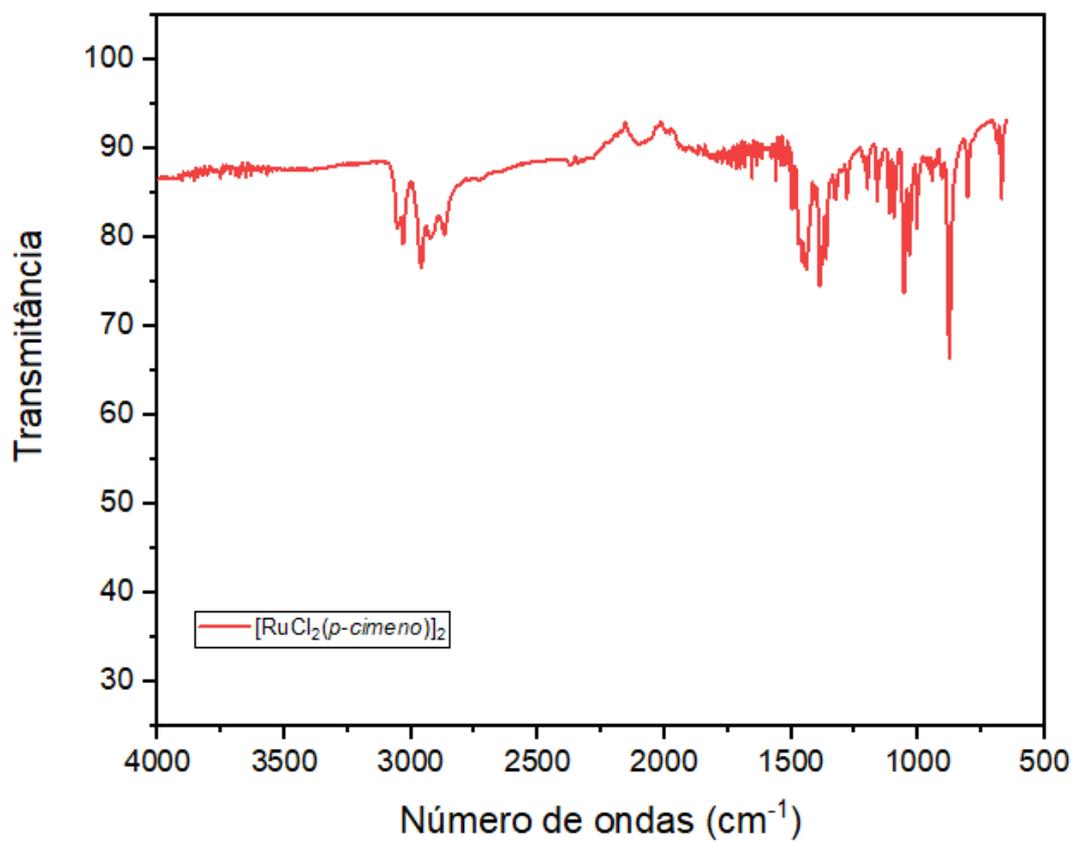
Figura 27--Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho para o ligante 2-acetilfenolato de sódio



Fonte: Dados da pesquisa

## APÊNDICE B

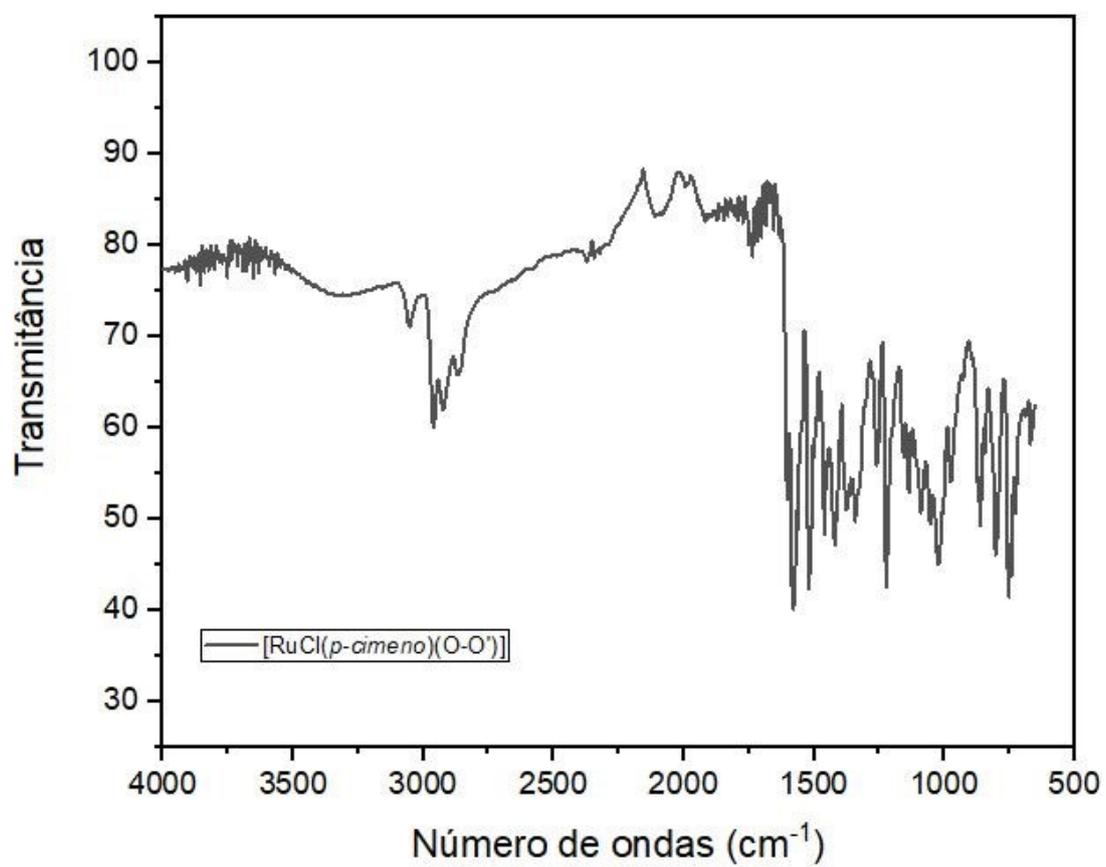
Figura 28-Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com precursor binuclear  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$



Fonte: Dados da pesquisa

## APÊNDICE C

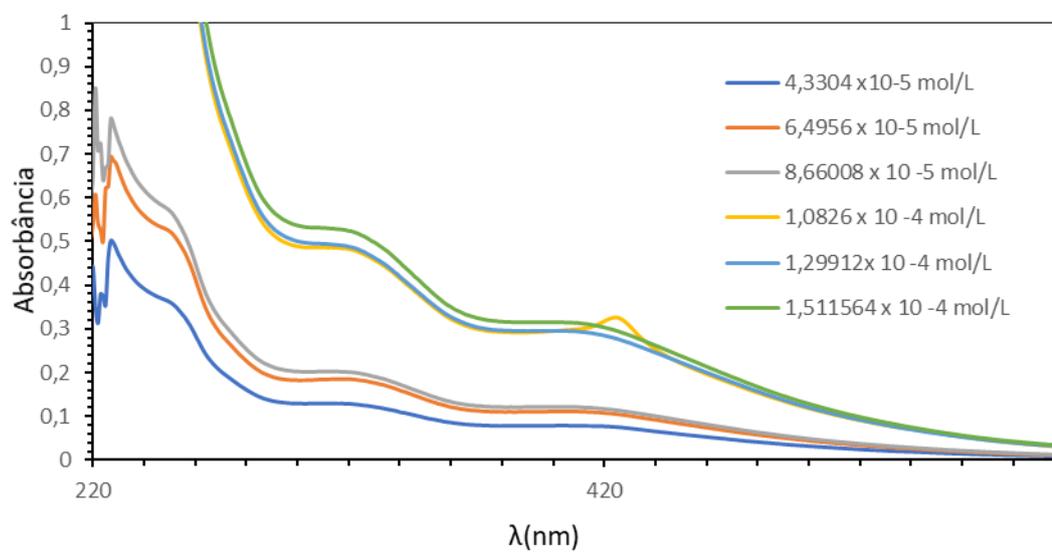
Figura 29- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho do complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')]



Fonte: Dados da pesquisa

## APÊNDICE D

Figura 30- Espectroscopia de absorção da região do UV/Visível para o complexo [RuCl(p-cimeno)(O-O')] em diferentes concentrações



Fonte: Dados da pesquisa