

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do curso de Pós-Graduação em Química



Sâmia Dantas Braga

**Influência do tamanho do grupo pendente dos comonômeros:
copolimerização de NBE com monômeros do tipo NBE-(COOR)₂ e NBE-
(COOH) sintetizados via ROMCP**

Teresina
2018

Sâmia Dantas Braga



**Influência do tamanho do grupo pendente dos comonômeros:
copolimerização de NBE com monômeros do tipo NBE-(COOR)₂ e NBE-
(COOH) sintetizados via ROMCP**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências da Natureza, da Universidade Federal do Piauí, para obtenção do Título de Mestre em Química (Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.

Teresina
2018

B813c Braga, Sâmia Dantas
Copolimerização via ROMCP: método versátil de
obtenção de novos materiais a partir de olefinas cíclicas /
Sâmia Dantas Braga. – 2015.
45 f.

Monografia (graduação) – Universidade Estadual do
Piauí – UESPI, Licenciatura Plena em Química, 2015.
“Orientador Prof. Dr. José Luiz Silva Sá”.

1. Monômeros. 2. Copolímeros. 3. Norborneno.
I. Título.

CDD: 543

**Influência do tamanho do grupo pendente dos comonômeros:
copolimerização de NBE com monômeros do tipo NBE-(COOR)₂ e NBE-
(COOH) sintetizados via ROMCP**

Sâmia Dantas Braga

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química – Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior
(Presidente da Banca - UFPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro interno - UFPI)

Prof. Dr. José Luiz Silva Sá
(Membro externo - UESPI)

Dedicatória

À Deus por me permitir alcançar esta vitória,
aos meus pais Jonas e Fátima e ao meu irmão
Ronyérison por todo apoio, dedicação e carinho
aos quais jamais deixaram faltar.

Agradecimentos

À Deus, pela sabedoria dada em lidar com situações inusitadas, e em meio a estas poder sobressair com grau elevado de motivação; por todo o caminho percorrido com satisfação e orgulho. À Ele toda honra, glória e eterna gratidão.

À minha família, que esteve presente sempre com muito amor. Em especial aos meus pais Jonas e Fátima, pelo apoio, carinho e dedicação em jamais me permitir fraquejar.

Ao meu irmão Ronyérison, pelo carinho, apoio e por ser meu maior exemplo.

Ao meu namorado Sávio, pela paciência, apoio e motivação, além de todo carinho no decorrer desse longo percurso.

À minha cunhada, pelo apoio, carinho e momentos de descontração.

Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo, pela orientação, amizade, incentivo e dedicação.

Ao Prof. Dr. José Luiz por todos os anos de muita paciência, apoio, pela motivação de sempre e amizade, pela confiança e por sempre incentivar a busca de mais conhecimento.

Aos amigos de laboratório, Aline Brandão, Aline Aparecida, Vanessa, Talita, Marcela, Taísa, Dayane, Patrícia, Anna, Mayrla, Afra, Thaís, Cristina, Roberta, João, Denise, Joseíta, Gilson, Tomas, Jefferson, Maciel e Laís pela amizade e incentivo, e todos que participaram direta ou indiretamente dessa caminhada.

Às minhas amigas, por toda paciência, por compreenderem minha ausência, pelo carinho, amizade e incentivo.

Ao Prof. Dr. Benedito pela contribuição nas discussões dos dados obtidos neste trabalho.

Aos professores do curso de graduação e pós-graduação que contribuíram com essa caminhada.

PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DO PERÍODO DO MESTRADO

Publicações em Revistas Científicas

BRAGA, S. D.; VIEIRA, V. B.; NETA, C. V. S.; BATISTA, N. C.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S.; SÁ, J. L. S.; LUZ Jr, G. E. Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere. *J. Braz. Chem. Soc.*, p. 1-5, 2018. doi: 10.21577/0103-5053.20170233

Participação em reuniões científicas

BRAGA, S. D.; VIEIRA, V. B.; NETA, C. V. S.; BATISTA, N. C.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S.; SÁ, J. L. S.; LUZ Jr, G. E. Copolimerização de norborneno com diferentes monômeros mono- ou diésteres de ácido norborneno 2,3- dicarboxílico via ROMP. *I Workshop da Pós-Graduação em Química, "Energia, Cidadania e Sustentabilidade.* Teresina, 2016.

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 Reatividade de metais utilizados como catalisadores em metátese de olefinas. 28

Capítulo 4

Tabela 4.1 Valores referentes ao volume e concentração de NBE:NBE-(COOR)₂, e razão monômero:catalisador utilizados na copolimerização. 36

Tabela 4.2 Valores referentes ao volume e concentração de NBE:NBE-COOH, e razão monômero:catalisador utilizados na copolimerização. 37

Capítulo 5

Tabela 5.1 Proporções em volume de NBE:NBE-(COOR)_x (NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂) e rendimentos dos copolímeros obtidos. 43

Tabela 5.2 Proporções em mol de NBE:NBE-COOH e rendimentos dos copolímeros obtidos. 45

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1. Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock utilizados na metátese 28 de olefinas.

Capítulo 4

Figura 4.1 Representação estrutural dos monômeros e catalisador utilizados na 33 reação de metátese.

Figura 4.2 Representação estrutural dos derivados ésteres sintetizados a partir do 34 NBE-(COOH)₂.

Capítulo 5

Figura 5.1 Análise dos comonômeros ésteres NBE-(COOCH₃)₂ e NBE- 40 (COOCH₂CH₃)₂.

Figura 5.2 Homopolímeros formados a partir dos monômeros (a) NBE e (b) NBE- 41 (COOCH₃)₂

Figura 5.3 Curvas TGA/DTGA para poli(NBE-*co*-NBE-(COOR)_x) com NBE- 49 (COOCH₃)₂ (A, B e C) e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ (D, E e F).

Figura 5.4 Curva de TGA/DTGA na proporção de 1:1 mol para poli(NBE-*co*- 50 NBE-(COOH)) formado à 50 °C, por 48 h.

Figura 5.5 Curvas de TGA/DTGA na proporção de 2:1 (H) e 2:2 (I) mol para 51 poli(NBE-*co*-NBE-COOH) formado à 55 °C, por 24 h.

Figura 5.6 Curvas de TGA/DTGA na proporção de 1:1 (J), 1:2 (K), 2:1 (L) e 2:2 52 (M) mol para poli(NBE-*co*-NBE-COOH) formado à 55 °C, por 24 h, na presença de SnCl₂.

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo 2

- Esquema 2.1** Reação de metátese entre duas olefinas genéricas 20
- Esquema 2.2** Mecanismo “quase-ciclobutano” para reações de ROMP 21
- Esquema 2.3** Ilustração do mecanismo metalociclobutano proposto por Chauvin e Herisson 21
- Esquema 2.4** Tipos de reações de metátese de olefinas 23
- Esquema 2.5** Ilustração das etapas de iniciação e propagação do mecanismo de ROMP 25
- Esquema 2.6** Formação de co-polímero a partir da polimerização do norborneno, seguido da polimerização do *7-oxa-norborneno* 25
- Esquema 2.7** Ilustração da etapa de terminação do mecanismo de ROMP 26

Capítulo 4

- Esquema 4.1** Representação esquematizada da síntese dos *co*-monômeros 34

Capítulo 5

- Esquema 5.1** Reação de copolimerização de NBE-*co*-NBE-(COOR)₂ 44
- Esquema 5.2** Reação de copolimerização de NBE-*co*-NBE-(COOH) 47

Capítulo 7

Esquema 7.1 Reação de síntese do epoxi-NBE e análises de IV e RMN de ^1H e ^{13}C 56

LISTA DE ABREVIATURAS

ROMP (<i>Ring-Opening Metathesis Polymerization</i>) -	Polimerização via Metátese por Abertura do Anel
ROMCP (<i>Ring-Opening Metathesis Copolymerization</i>) -	Copolimerização via Metátese por Abertura do Anel
NBE -	Norborneno
NBD -	Norbornadieno
NBE-(COOR)₂ -	Derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico
NBE-(COOH) -	Ácido 5-norborneno-2-carboxílico
NBE-(COOH)₂ -	Ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico
NBE-(COOCH₃)₂ -	Éster dimetílico do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico
NBE-(COOCH₂CH₃)₂ -	Éster dietílico do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico
RCM (<i>Ring-Closing Metathesis Polymerization</i>) -	Polimerização via metátese por fechamento do anel
ROM (<i>Ring-Opening Metathesis</i>) -	Abertura de anel via metátese
ADMET (<i>Acyclic Diene Metathesis Polymerization</i>) -	Polimerização via metátese em dienos acíclicos
CM (<i>Cross-Metathesis</i>) -	Metátese cruzada
SM (<i>Self-Metathesis</i>) -	Autometátese
G1 -	Catalisador de Grubbs de primeira geração
MeOH -	Álcool metílico
EtOH -	Álcool etílico

RESUMO

BRAGA, S. D. **Influência do tamanho do grupo pendente dos comonômeros: copolimerização de NBE com monômeros do tipo NBE-(COOR)₂ e NBE-(COOH) sintetizados via ROMCP.** 2018. 69p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.

Materiais poliméricos foram sintetizados por copolimerização via metátese por abertura do anel (ROMCP), a partir do monômero norborneno (NBE) com seus derivados ésteres do tipo NBE-(COOR)₂ ou com o ácido 5-norborneno-2-carboxílico (NBE-(COOH)). Os monômeros ésteres foram sintetizados por reações de esterificação do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NBE-(COOH)₂) com metanol ou etanol, catalisado por ácido clorídrico. Os monômeros ésteres foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM). ROMCP de NBE com NBE-(COOR)₂ foi realizada em diferentes proporções de comonômeros à 50 °C, em sistema não inerte com catalisador de Grubbs de primeira geração (G1). Realizou-se também a ROMCP de NBE com NBE-(COOH) seguindo o mesmo método de síntese. Estas sínteses foram realizadas em sistema inerte purgado com N₂ (g). G1 também foi o catalisador, mas diferente das reações com monômeros ésteres, em alguns casos SnCl₂ foi utilizado como co-catalisador. O alongamento do grupo alifático dos ésteres (de metil e etil) favoreceu os rendimentos da copolimerização, alcançando cerca de 40% nas reações com 0,5 mL dos monômeros ésteres. Os copolímeros obtidos foram analisados por TGA/DTGA. Nos copolímeros de poli(NBE-co-NBE-(COOR)₂), foi possível observar três etapas de degradação. Os dois processos principais em cerca de 260 °C e entre 300 a 320 °C podem ser atribuídas à degradação do grupo pendente presente na cadeia polimérica, referente ao diéster e à degradação da cadeia principal do copolímero. Para poli(NBE-co-NBE-(COOH)), as análises apresentaram apenas um processo de degradação térmica, na faixa de 220 °C à 248 °C, referente à degradação do grupo pendente e cadeia principal do copolímero. Houve formação de copolímeros em todas as proporções quando foi adicionado SnCl₂. Os rendimentos foram baixos, mostrando um maior valor, quando a quantidade de NBE foi o dobro da quantidade de NBE-(COOH) na presença de SnCl₂. A razão entre os comonômeros e seu grupo pendente, é importante para direcionar a aplicação nesta classe de monômeros em ROMCP. Além disso, a adição de halogeneto de Sn (II) pode ter um efeito positivo nas reações de ROMCP, favorecendo a formação do copolímero.

Palavras chaves: norborneno, metátese, ROMCP, copolímeros, TGA/DTGA.

ABSTRACT

BRAGA, S. D. **Influence size of the pendant group of the comonomers: copolymerization of NBE with NBE- (COOR)₂ and NBE- (COOH) type monomers synthesized via ROMCP.** 2018. 69p. Dissertation (Master in Chemistry) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.

Polymeric materials were synthesized by ring-opening metathesis (ROMCP) copolymerization, from norbornene monomer (NBE) with ester derivatives NBE- (COOR)₂ or 5-norbornene-2-carboxylic acid (NBE-(COOH)). The ester monomers were synthesized by esterification reactions of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid (NBE-(COOH)₂) with methanol or ethanol, catalyzed by hydrochloric acid. The ester monomers were analyzed by Gas Chromatography coupled to the Mass Spectrometer (GC-MS). ROMCP of NBE with NBE-(COOR)₂ was performed in different proportions of comonomers at 50 °C in a non-inert system with a first-generation Grubbs (G1) catalyst. ROMCP of NBE with NBE-COOH was also performed following the same synthetic method. These syntheses were carried in an inert system purged with N₂ (g). G1 was also the catalyst, but different from the monomer ester reactions, in some cases SnCl₂ was used as a co-catalyst. The elongation aliphatic group of the esters (methyl and ethyl) favored the yields of the copolymerization, reaching about 40% in the reactions with 0.5 mL ester monomers. The obtained copolymers were analyzed by TGA/DTGA. In the poly(NBE-co-NBE-(COOR)₂) copolymers, three degradation steps were observed. The two main processes at about 260 °C and between 300 and 320 °C can be attributed to the degradation of the pendant group present in the polymer chain, relating to the diester and the degradation of the copolymer backbone. For poly(NBE-co-NBE-(COOH)), the analyzes presented only a thermal degradation process, in the range of 220 °C to 248 °C, related to the degradation of the pendant group and main chain of the copolymer. Copolymers were formed in all ratios when SnCl₂ was added. Yields were low, showing a higher value when the amount of NBE was twice the amount of NBE-(COOH) in the presence of SnCl₂. The ratio between the comonomers and their pendant group is important to direct the application in this class of monomers in ROMCP. In addition, Sn (II) halide may have a positive effect on ROMCP reactions, favoring formation of the copolymer.

Keywords: norbornene, metathesis, ROMCP, copolymers, TGA/DTGA.

Sumário

LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE ESQUEMAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
Capítulo 1 – Introdução Geral	15
1.1 Introdução Geral	16
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	19
2.1 Metátese de Olefinas	20
<i>2.1.1 Alguns aspectos sobre a ROMP</i>	24
2.2 Catalisadores para metátese	26
<i>2.2.1 Alguns aspectos sobre catalisadores à base de Ru</i>	29
<i>2.2.2 Influência de aditivos na reatividade em reações de metátese</i>	29
Capítulo 3 – Objetivos	30
Capítulo 4 – Metodologia	32
4.1 Aspectos Gerais	33
4.2 Síntese dos comonômeros	33
<i>4.2.1 Síntese dos ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NBE-(COOR)₂)</i>	33
4.3 Procedimentos de ROMP e ROMCP	34
<i>4.3.1 ROMP dos monômeros de norborneno e dimetil éster do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico</i>	34
<i>4.3.2 Procedimento para ROMCP de norborneno e derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico</i>	35
<i>4.3.3 Procedimento para ROMCP de norborneno e ácido 5-norborneno-2-carboxílico</i>	37
4.4 Instrumentação	38
<i>4.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas</i>	38
<i>4.4.2 Análise Termogravimétrica</i>	38

Capítulo 5 – Resultados e Discussão	39
5.1 Caracterização dos comonômeros	40
5.1.1 <i>Derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico</i>	40
5.2 Homopolimerização	40
5.3 Copolimerização	42
5.3.1 <i>Rendimentos dos copolímeros de NBE-co-NBE-(COOR)₂</i>	42
5.3.2 <i>Rendimentos dos copolímeros de NBE-co-NBE-(COOH)</i>	45
5.3.3 <i>Análises termogravimétricas dos copolímeros (NBE-co-NBE-(COOR)₂)</i>	48
5.3.4 <i>Análises termogravimétricas dos copolímeros (NBE-co-NBE-(COOH))</i>	50
Capítulo 6 – Considerações Finais	53
6. Considerações Finais	54
Capítulo 7 – Sugestão para trabalhos futuros	55
7. Sugestão para trabalhos futuros	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

Capítulo 1 – Introdução Geral

1.1 Introdução Geral

A catálise tem fundamental importância na indústria química, sendo mais que 85% de todos os produtos obtidos através da utilização de algum tipo de processo catalítico. A catálise pode ser dividida em catálise homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador está presente na mesma fase que os reagentes, e tem como características a utilização de condições mais brandas de temperatura e pressão, alta seletividade e otimização do catalisador, neste último caso, a troca de ligantes do catalisador pode alterar sua reatividade, seletividade e estabilidade (SANTOS, 2017).

A metátese de olefinas é um exemplo de catálise homogênea vastamente aplicada para obtenção de polímeros e novas moléculas orgânicas. Esta reação foi descoberta de maneira independente, no final da década de 1950. Esta reação ocorre entre duas olefinas, na qual ocorre a quebra da ligação dupla dando origem a fragmentos alquilidênicos que se recombinam formando novas olefinas. Inicialmente o mecanismo proposto envolvia a troca de alquilidenos em pares por meio de um mecanismo de “quasiciclobutano” no qual duas olefinas coordenadas ao metal e grupos alquilideno eram trocados através de um intermediário simétrico. Com base nisso, um renomado cientista francês, Chauvin, fez uma nova proposta e elucidou o mecanismo para reação de metátese de olefinas, onde foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 2005, juntamente com R. H. Grubbs e R. R. Schrock por contribuírem de forma expressiva no desenvolvimento de catalisadores para este tipo de reação (BUFFON, 2009; GRUBBS, 2004; CHAUVIN, 2006).

A metátese de olefinas permite a formação de ligações carbono-carbono de maneira seletiva e sob condições suaves, tendo como uma de suas vantagens, possibilitar uma rota para obtenção de moléculas insaturadas (difícilmente obtidas por outro método), sendo assim uma reação muito utilizada em sínteses orgânicas, na química medicinal e na química de polímeros. Dentre as reações de metátese, destaca-se a reação de polimerização via metátese por abertura do anel (ROMP) que tem como característica principal a retenção da instauração ao longo da cadeia polimérica, permitindo a obtenção de polímeros com peso molecular controlado, conferindo ao material propriedades mecânicas e eletrônicas inovadoras (HOVEYDA et al., 2007; LEITGEB et al., 2010; SUTTHASUPA et al., 2010; GRUBBS, 2004; CHEN et al., 2018).

A ROMP é uma técnica importante para a obtenção de polímeros não saturados. Além disso, a mistura de diferentes monômeros permite a síntese de vários copolímeros. Norborneno (NBE) é um monômero olefínico clássico amplamente utilizado em ROMP e

quando é misturado com norbornadieno (NBD) (um monômero olefínico com duas ligações duplas), o material resultante apresenta características diferentes das dos homopolímeros, polinorborneno (poliNBE) e polinorbornadieno (poliNBD). A literatura descreve outros exemplos de copolímeros de dois ou mais monômeros via metátese com propriedades importantes para diferentes fins de aplicação industrial (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; GRUBBS, 2004; SÁ et al., 2013; CARVALHO Jr et al., 2012; FERRAZ et al., 2016; CHAVES et al., 2014; RAPTOPOULOS et al., 2017; MIFTAKHOV et al., 2014; YANG et al., 2010).

Ahmed *et al.*, avaliaram a influência de diferentes proporções de NBE e ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NBE-(COOH)₂) e éster bistrimetilsilil do NBE-(COOH)₂ na polidispersão dos respectivos copolímeros. Mais tarde, Vargas *et al.*, estudaram a copolimerização de monômeros amino com NBE e, mais recentemente, Yang *et al.*, apresentaram o estudo da memória de forma de um copolímero de derivado ciano de NBE com derivado NBE ε-caprolactona. Parte desses estudos foi realizado porque, quando o NBE é copolimerizado com outros monômeros com características hidrófilas, pode formar um copolímero importante com propriedades anfifílicas, contendo blocos hidrofóbicos e hidrofílicos (AHMED et al., 2003; VARGAS et al., 2004; YANG et al., 2010; CUMMINS et al., 1992; ALBAGLI et al., 1992; KOMIYA et al., 1992).

NBE-(COOH)₂ e seus ésteres são imensamente utilizados como monômeros nas reações de ROMP. NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ são exemplos de ésteres derivados do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico apresentados na literatura em estudos de polimerização via metátese utilizando diferentes catalisadores de metátese. Demel *et al.*, apresentaram um estudo interessante sobre a influência dos catalisadores de Grubbs na ROMP de (NBE-(COOCH₂CH₃)₂), revelando uma atividade superior do catalisador de segunda de Grubbs e atividade intermediária dos catalisadores de primeira geração. Além disso, Kiselev *et al.*, realizaram recentemente um estudo com outro foco importante: a influência do grupo pendente de derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico em ROMP com catalisador de 2^a geração de Hoveyda-Grubbs (AHMED et al., 2003; VARGAS et al., 2004; CHADLIA et al., 2010; DEMEL et al., 2003; AMIR-EBRAHIMI et al., 1998; KISELEV et al., 2016).

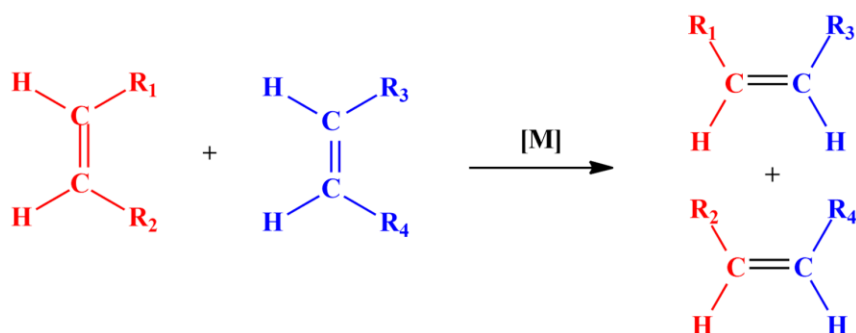
Baseado nisso, nesse trabalho propôs-se estudar a influência dos grupos pendentes presentes na cadeia do copolímero formado a partir de norborneno (NBE) com seus derivados, em diferentes condições reacionais, na presença de catalisador de Grubbs de

primeira geração (G1). Além disso, observar de que forma o aditivo SnCl_2 influencia na formação e estabilidade térmica do copolímero em reações de ROMCP.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Metátese de Olefinas

A palavra metátese é de origem grega e significa “troca de posição”. No sentido químico, a reação de metátese se refere à troca de átomos entre duas moléculas, catalisada por metal de transição. Tratando-se de olefinas, isto ocorre entre átomos de carbono que formam a ligação dupla, onde essas ligações são rearranjadas na presença de um complexo metal-carbeno, dando origem a novas olefinas (Esquema 2.1) (IVIN; MOL, 1997; BLACKWELL et al., 2000; FREDERICO et al., 2005).



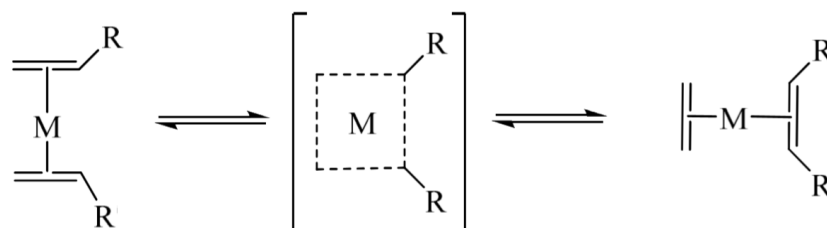
Esquema 2.1 Reação de metátese entre duas olefinas genéricas

A reação de metátese de olefinas foi observada por acidente, inicialmente na década de 1950. O primeiro a relatar os processos que envolvem a metátese de olefinas foi Eleuterio H. S., que descreveu a polimerização por abertura do anel de cicloolefinas por um catalisador $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, e Banks e Bailey, que empregaram vários catalisadores heterogêneos para o desproporcionamento de olefinas a altas temperaturas (CHAUVIN, 2006; ELEUTERIO, 1991; BANKS; BAILEY, 1964; TRNKA, 2001).

Em 1963 e subsequentemente, Natta, et al., relataram o uso de catalisadores homogêneos derivados de MoCl_5 ou WCl_6 e derivados de organoaluminio para a polimerização por abertura do anel de cicloolefinas. No entanto, a comunidade científica tomou conhecimento deste tipo de reação apenas na década de 1960. Observou-se que este tipo de reação exigiria novos intermediários e caminhos mecânicos diferentes dos existentes até então, além disso, proporcionaria o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. O termo “metátese de olefinas” foi introduzido na literatura em 1967 por Nissim Calderon e colaboradores (CALDERON, 1972; GRUBBS, 2004; CALDERON et al., 1967).

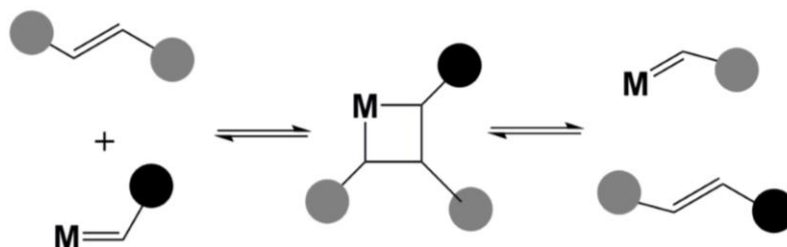
Com base nisso, propôs-se inicialmente um mecanismo entre duas olefinas simultaneamente coordenadas ao metal, onde haveria uma troca dos grupos ligados à olefina,

com formação de um intermediário simétrico “quase-ciclobutano” (Esquema 2.2) (GRUBBS, 2004; GRUBBS, 2006).



Esquema 2.2 Mecanismo “quase-ciclobutano” para reações de ROMP.

Porém, Yves Chauvin e Jean-Louis Herisson contestaram a proposta do átomo metálico no centro do ciclobutano, pois além da formação de produtos originados da junção dos dois grupos da olefina, eram obtidos facilmente produtos cruzados. Então 1971, eles propuseram um mecanismo em que a reação é facilitada e iniciada pela formação de um complexo metal-carbeno (Esquema 2.3), ou seja, um intermediário metalociclobutano é formado, mas o ciclo é rompido e, gera uma nova olefina e um novo complexo metal-carbeno (JEAN-LOUIS HERISSON; CHAUVIN, 1971; CHAUVIN, 2006).

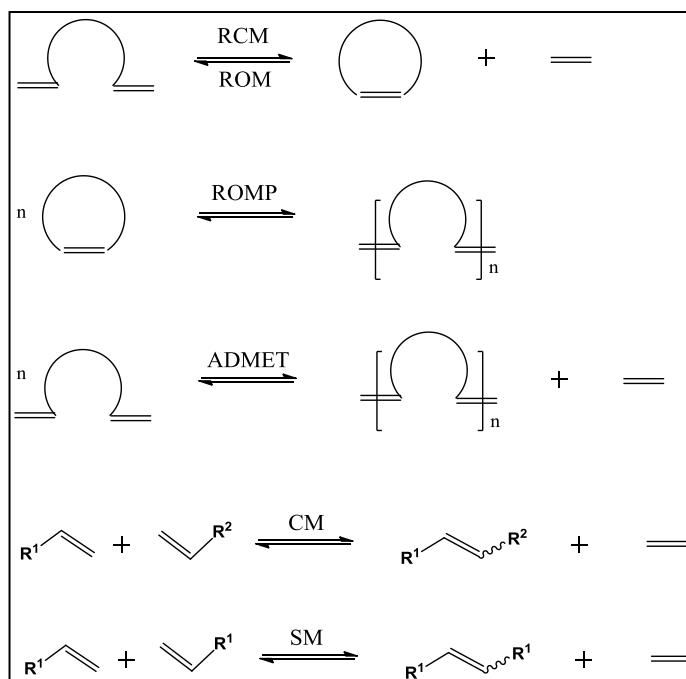


Esquema 2.3 Ilustração do mecanismo metalociclobutano proposto por Chauvin e Herisson.

Um avanço significativo da reação de metátese de olefinas se deu a partir da década de 1990, após a confirmação de que o complexo metal-carbeno funciona como iniciador de reação, onde diversos pesquisadores desenvolveram complexos para atuarem neste tipo de reação. Esses catalisadores foram desenvolvidos principalmente pelos grupos de pesquisa de Schrock e Grubbs. Em 2005, Yves Chauvin (Institut Français Du Petrole, France), Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, USA) e Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, USA) foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química, intitulado

“for development of the metathesis in organic synthesis” (pelo desenvolvimento do método de metátese em síntese orgânica. Chauvin, pela elucidação do mecanismo de reação de metátese de olefinas, utilizando um complexo metal-carbeno. Schrock, pelo desenvolvimento de metalo-carbenos de tungstênio e molibdênio, e Grubbs, pelo desenvolvimento de catalisadores à base de rutênio, mais ativos e tolerantes ao ar, umidade e a presença de grupos funcionais presentes no meio reacional (FREDERICO et al., 2005; CHAUVIN, 2006; SCHROCK, 2006; GRUBBS, 2006).

A reação de metátese é dividida em cinco tipos principais de reações químicas (Esquema 2.4), onde olefinas acíclicas e cíclicas são transformadas em outras olefinas. 1) Metátese por fechamento de anel (RCM, termo do inglês “ring-closing metathesis”), que é a versão intramolecular da metátese cruzada, onde a reação ocorre entre duas ligações duplas na mesma molécula; 2) Abertura de anel via metátese (ROM, termo do inglês “ring-opening metathesis”), onde há formação de dienos não conjugados a partir de olefinas cíclicas; 3) Polimerização via metátese por abertura de anel, (ROMP, termo do inglês “ring opening metathesis polymerization”), reação de polimerização que pode ocorrer em alcenos cíclicos; 4) Polimerização via metátese em dienos acíclicos (ADMET, termo do inglês “acyclic diene metathesis polymerization”); 5) Metátese cruzada (CM, termo do inglês “cross-metathesis”), reação que ocorre entre duas olefinas distintas; 6) Autometátese (SM, termo do inglês “self-metathesis”), reação que ocorre entre duas olefinas iguais (FREDERICO et al., 2005; MATOS et al., 2007; SANTOS, 2017).



Esquema 2.4 Tipos de reações de metátese de olefinas

A grande vantagem dessas reações de metátese é a facilidade na obtenção de moléculas e polímeros difíceis (ou até mesmo inviáveis) de serem obtidos por outro modo. Além disso, é amplamente utilizada como metodologia sintética em vários campos, incluindo química orgânica sintética, química de polímeros, bioquímica e ciência dos materiais (ASTRUC, 2005; NICOLAOU et al., 2005; SZWACZKO et al., 2017).

Neste estudo a ROMCP (Copolimerização via metátese por abertura do anel) é a reação utilizada, a qual é semelhante à reação de ROMP. Este tipo de reação tem como características a obtenção de macromoléculas, com retenção da insaturação (o que a diferencia das demais reações de metátese), que confere ao material polimérico novas características eletrônicas, térmicas e mecânicas. Além disso, não há formação de subprodutos e o metal continua ativo na extremidade da cadeia polimérica, sendo assim uma “polimerização viva”, ou seja, haverá reação de polimerização até que toda espécie monomérica presente no meio reacional seja consumida. Em termos de ROMCP, à medida que forem adicionados diferentes monômeros, estes formaram copolímeros junto às unidades monoméricas já presentes (MATOS et al., 2007).

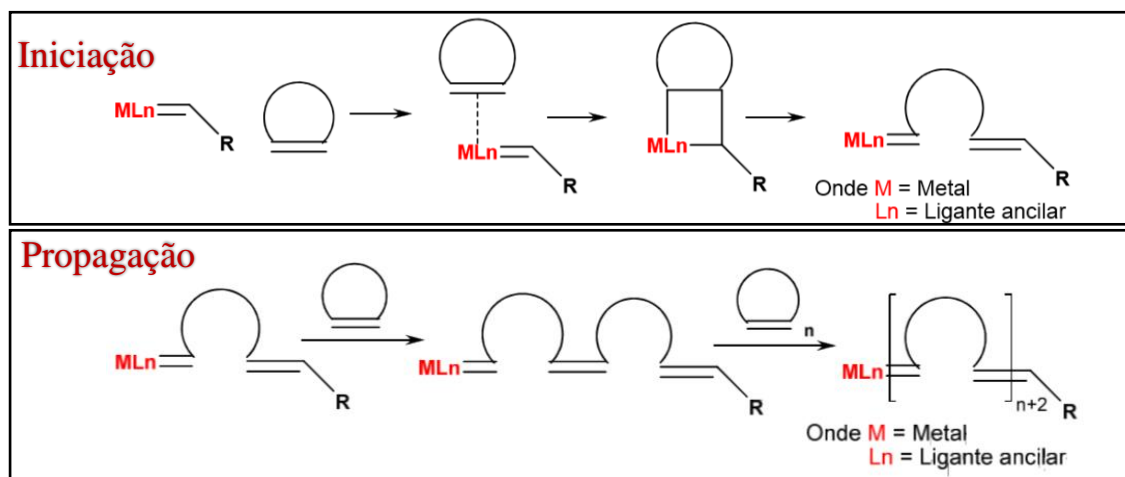
2.1.1 Alguns aspectos sobre a ROMP

Na química de polímeros, a reação ROMP vem se destacando na síntese de materiais macromoleculares, com estereoquímica desejada e funcionalidades para diversas aplicações, sendo empregadas na fabricação de copolímeros que possuam qualidades específicas ou na regeneração de uma matriz polimérica, como também na funcionalização de óleos vegetais (NOVAK et al., 1992; IVIN; MOL, 1997; BUCHMEISER, 2000; ÖZGÜN ÖZTÜRK et al., 2016).

A origem da ROMP se deu por volta de 1950, quando vários metais e reagentes eram misturados para novas transformações e reatividades envolvendo olefinas. A rápida popularidade e utilidade da técnica de polimerização é resultado de um extenso trabalho na identificação e isolamento de intermediários envolvendo reações de metátese de olefinas. Esta técnica de polimerização é utilizada na preparação de polímeros (ROMP) e copolímeros (ROMCP). Um processo de ROMP, a síntese do Norsorex (ou polinorborno), que é um polímero comercial, ganhou destaque na indústria Petroquímica, e tem aplicação como isolante acústico, absorvente de óleos derivados do petróleo, e também como material antivibrante para montagem de máquinas (CHAUVIN, 2006; GRUBBS, 2006; SCHROCK, 2006; ASTRUC, 2005).

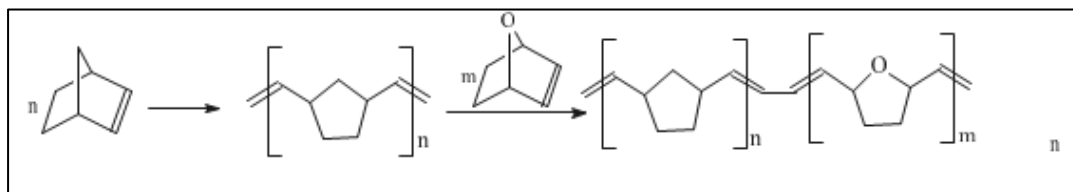
A reação de ROMP é um processo de metátese de olefinas, onde ocorre o crescimento da cadeia quando olefinas cíclicas são convertidas em um material polimérico, tendo como resultado a retenção da instauração do monômero à medida que este é convertido em polímero (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007).

O mecanismo da reação de ROMP divide-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação (Esquema 2.5). Na etapa de iniciação, ocorre à coordenação da olefina ao complexo metal-carbeno, que tem a função de mimetizar uma olefina. Há formação do intermediário metalociclobutano por rearranjo da ligação metal-carbeno e a olefina é obtida via cicloadição [2+2], formando a primeira unidade polimérica. Na etapa de propagação, seguindo a mesma sequência de reações da etapa de iniciação, pode haver coordenação de outro monômero ao metal-carbeno, acarretando em um crescimento da cadeia. Enquanto houver monômero na reação, o processo continuará até que todo o monômero seja consumido, uma vez que o catalisador continua ativo na reação com a ligação metal-carbeno presente.



Esquema 2.5 Ilustração das etapas de iniciação e propagação do mecanismo de ROMP.

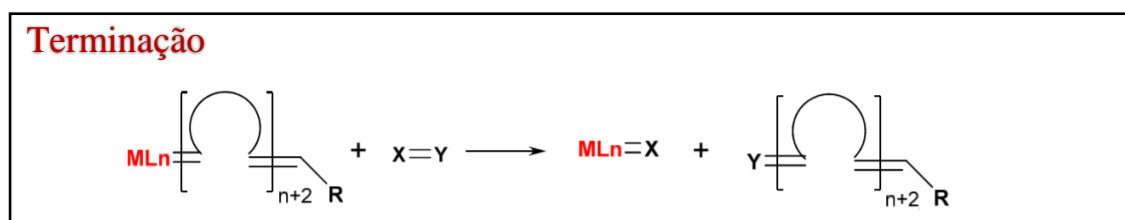
Caso seja adicionado à reação um novo monômero diferente do inicial, ocorrerá a formação de copolímeros (Esquema 2.6), ou seja, uma cadeia polimérica com meros diferentes.



Esquema 2.6 Formação de copolímero a partir da polimerização do norborneno, seguido da polimerização do 7-oxa-norborneno.

A introdução da funcionalidade também é um dos métodos mais importantes que permite o enxerto de outros polímeros com cadeia principal diferente ou a introdução de funcionalidades. O controle preciso de todos os detalhes da estrutura macromolecular e da arquitetura da cadeia permitiu o desenvolvimento de inúmeros materiais poliméricos avançados que são necessários em campos tão diversos como revestimentos e adesivos, eletrônicos, medicamentos e cosméticos, meio ambiente e inúmeros outros (CHEN et al., 2018).

Na etapa de terminação (Esquema 2.7), um agente de terminação ou agente de transferência é adicionado, com a função de mimetizar um olefina, e retirar o metal da cadeia polimérica para cessar a polimerização.



Esquema 2.7 Ilustração da etapa de terminação do mecanismo de ROMP.

Em 1956, Szwarc utilizou a definição “polimerização viva” para uma reação de ROMP que ocorre sem que haja transferência de cadeia e etapa de terminação. Assim, seria facilitada a obtenção de polímeros com distribuições de pesos moleculares estreitos, sendo esta distribuição determinada pela quantificação do índice de polidispersão (IPD) da amostra. Esse índice de polidispersidade deve ser $<1,5$, indicando polímeros monodispersos. Além disso, para uma reação de ROMP ser “viva e controlada” deve ter como características, iniciação rápida e completa e exibir uma relação linear entre o grau de polimerização e consumo do monômero, sendo estas características essenciais na preparação de copolímeros bem definidos, com arquiteturas complexas e funções úteis (SZWARC, 1956; DARLING et al., 2000; FLORY, 1940; WEBSTER, 1991; MATYJASZEWSKI et al., 2007).

Os monômeros mais utilizados em ROMP são olefinas cíclicas que possuem um grau considerável de tensão anelar (>5 kcal/mol), como ciclobuteno, ciclopenteno, cis-cicloocteno, e norborneno (BENSON et al., 1969).

2.2 Catalisadores para metátese

Muitos estudos estão sendo realizados acerca do desenvolvimento de catalisadores mais ativos para reações de metátese. Sendo estes, divididos em duas classes de compostos empregados para a metátese de olefinas. Uma das classes é denominada de catalisadores de “primeira geração”, que possuem a ligação metal-carbeno $\text{M}=\text{CHR}$ gerada *in situ*, ou seja, esses compostos reagem diretamente com a olefina, formando a espécie ativa no meio reacional, formada na etapa de indução, sendo esta favorecida pela adição de etildiazoacetato que funciona como co-catalisador para iniciar a reação. A atividade catalítica dos complexos está diretamente relacionada às características do centro metálico, do tipo de carbeno formado e dos ligantes coordenados ao metal, podendo influenciar nas características eletrônicas e estéricas do complexo (SANFORD et al., 2001; IVIN; MOL, 1997; SÁ, 2011; GRUBBS, 2004).

Tratando-se de reações de ROMP, esses tipos de catalisadores não proporcionam uma etapa de iniciação bem definida, dificultando o estudo dos processos de iniciação e propagação.

A outra classe é denominada de catalisadores de “segunda geração”, que são compostos que tiveram surgimento no meio científico pelo ano de 1980, por exemplo, complexos de Ta, Mo, W, Re e Ru, que possuem a espécie ativa $M=CHR$ na esfera de coordenação formada *ex situ*, ou seja, atuam como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por calor, luz ou co-catalisador. Esses tipos de complexos facilitavam o monitoramento das espécies de iniciação e propagação, e, em alguns casos, o intermediário de reação, metalociclobutano, também pode ser observado (IVIN; MOL, 1997; GRUBBS, 2004; IMAMOGLU et al, 1989).

Em reações de metátese alguns complexos de metais de transição são inapropriados para serem utilizados como catalisadores, pois há afinidade do centro metálico a grupos funcionais do substrato nos quais podem se coordenar fortemente, desativando o catalisador (ASTRUC, 2005; SLUGOVC, 2004).

Na busca de catalisadores para atuarem em reações de metátese de olefinas, sintetizou-se vários complexos, como por exemplo, os de tungstênio e molibdênio, conhecidos como catalisadores de Schrock, que foram os primeiros a serem amplamente utilizados, na década de 1990, por mostrarem alta atividade em reações de metátese de olefinas e tolerância a grupos funcionais tais como, ésteres, cetonas, éteres, epóxidos, acetais, cetonas. No entanto estes complexos apresentavam alguns limites de uso, tais como, sensibilidade ao ar e à umidade, bem como à impurezas presentes em reagentes e solventes, e alguns grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois e aminas primárias. Assim, um ponto importante no desenvolvimento de catalisadores é que eles reajam preferencialmente com a olefina do substrato (SCHWAB et al., 1996; SCHNEIDER et al., 1997; MATOS et al., 2007; SÁ, 2011).

Tendo em vista a importância da reatividade dos catalisadores frente às funções orgânicas/solventes, a literatura apresenta uma correlação (Tabela 2.1), onde, de maneira geral, os catalisadores de metais de transição reagem mais seletivamente com olefinas à medida que o centro metálico varia da esquerda para a direita e de baixo para cima na tabela periódica. A seletividade dos complexos de rutênio para a ligação dupla carbono-carbono coloca esses complexos entre os mais utilizados na reação de metátese de olefinas (NOVAK et al., 1992; TRNKA; GRUBBS, 2001).

W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoóis	Alcoóis	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis
Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Olefinas	Cetonas	Cetonas
Ésteres/Amidas	Ésteres/Amidas	Ésteres/Amidas

Tabela 2.1 Reatividade de metais utilizados como catalisadores em metátese de olefinas.

Na mesma década, 1990, Grubbs e colaboradores desenvolveram complexos de Ru-alquilideno para atuarem como catalisadores em reações de ROMP, estes compostos apresentariam elevada tolerância à grupos funcionais, boa atividade catalítica e seletividade à olefinas. Estes compostos ficaram conhecidos como catalisadores de 1ª geração de Grubbs, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{CHR}]$; os de 2ª geração de Grubbs, que possuem grupamentos N-heterocíclicos, atuando como uma espécie carbeno covalente, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{N-heterocíclico})\text{CHR}]$; os de 3ª geração de Grubbs, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{py})_2(\text{N-heterocíclico})\text{CHR}]$, são hexacoordenados, causando aumento do impedimento estérico e consequentemente labilizando o complexo; e os compostos que atuam como quelantes, os complexos de Hoveyda-Grubbs de 1ª e 2ª geração. Alguns tipos de catalisadores estão representados na Figura 2.1 (HOLDER; BLECHERT, 1996; SCHNEIDER et al., 1997; SCHWAB et al., 1996; WESKAMP et al., 1998; FERREIRA, 2013).

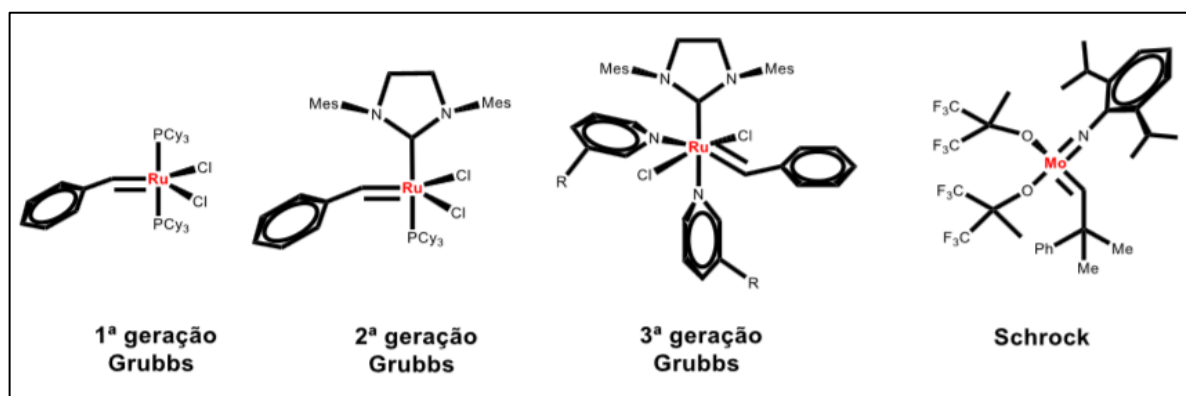


Figura 2.1 Exemplos de catalisadores de Grubbs e Schrock utilizados na metátese de olefinas.

2.2.1 Alguns aspectos sobre catalisadores à base de Ru

O Ru é um metal de transição, pouco abundante, e que de acordo com as suas propriedades periódicas, se encontra localizado na segunda série dos metais de transição, pertencente ao mesmo grupo do Ferro (Grupo 8 ou 8b). Normalmente pode ser encontrado em minas de platina em várias formas, no entanto o $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ são os mais utilizados em sínteses de complexos. Este metal possui configuração eletrônica de estado fundamental $5s^1 4d^7$, se destaca como um elemento de características particulares, e a variedade dos estados de oxidação (+II) e (+III) confere ao rutênio uma fácil conversão entre as configurações eletrônicas d^6 e d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados (SANTOS, 2009).

Na década de 1960 foram utilizados compostos de Ru em reações de metátese, sendo RuCl_3 o complexo utilizado para iniciação da polimerização de diversos derivados de norborneno. A partir dessas reações de polimerização foi possível observar, pela primeira vez, a atividade desses compostos de Ru em relação a sua tolerância a grupos funcionais. No entanto, os mesmos apresentavam longo tempo de iniciação quando a reação ocorria em solventes orgânicos (NGUYEN et al., 1992; SCHERMAN; GRUBBS, 2001).

Com base nisso, foram desenvolvidos novos complexos de Ru bem definidos para atuarem em reações de ROMP, estes que se mostraram ativos na presença de solventes polares ou próticos, ampliando o número de substratos a serem utilizados, estes complexos são os catalisadores de “primeira e segunda geração” de Grubbs. Estes catalisadores destacaram-se no desenvolvimento e controle cinético de reações de ROMP de forma viva, e apresentaram baixa oxofilicidade quando em comparação com os catalisadores à base de W e Mo (GRUBBS, 2004; BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; FÜRSTNER, 2000; COPÉRET, 2004).

Além disso, outras características que ganharam destaque e tornaram os catalisadores de Grubbs mais populares foram: boa estabilidade quando em contato com o ar e umidade, elevada tolerância a grupos funcionais presentes no meio reacional e alta atividade em condições brandas aliada ao controle de polidispersidade ($\text{IPD} < 1,05$) e tamanho de cadeia (GRUBBS, 2004; SÁ, 2011).

2.2.2 Influência de aditivos na reatividade em reações de metátese

Meyer *et al.*, 2006, realizaram um estudo sobre a reatividade dos catalisadores à base de Ru em reações de metátese, quando adicionados halogenetos de ferro (II) ou de estanho

(II). Dentre os resultados, destaca-se a isomerização de 1-octeno é quase completamente suprimida na presença de cloreto de Sn(II) e, bem menos, com brometo de Sn(II). Esse processo de isomerização é suprimido porque os halogênios sequestram as fosfinas do catalisador possibilitando que o processo de metátese seja prioritário à isomerização. Estes aditivos melhoraram a atividade do catalisador de primeira geração de Grubbs (G1) na auto-metátese de 1-octeno. Quando os halogenetos de Sn(II) são comparados com cloreto e brometo de Fe(II) o rendimento do produto da reação, que é 7-tetradeceno, aumenta na ordem: sem aditivo < FeCl₂ < FeBr₂ ≈ SnCl₂ < SnBr₂. Sendo assim, o cloreto de Fe(II) não é tão eficaz na supressão da isomerização quando comparado ao o brometo de Fe(II) ou sais de Sn; o qual é um ácido de Lewis mais forte que os compostos de ferro. Robert Grubbs também observou maiores rendimentos de metátese por um complexo Ru-Sn, na formação de [Ru(PCy₃)-(SnCl₃)Cl(=CHPh)] através da reação de G1 com SnCl₂ em diclorometano (MEYER et al., 2006).

Na metátese catalisada por Ru, sabe-se que a atividade de um complexo depende da cinética de dissociação do ligante ou iniciação, para gerar as primeiras espécies intermediárias do ciclo catalítico, bem como sobre a recoordenação do ligante e coordenação de olefinas. A introdução de um grupo estanato em posição cis para o ligante PCy₃, exibe um efeito eletrônico e um efeito estérico. O efeito eletrônico aumentará a carga local positiva no centro de Ru, diminuirá a dissociação de PCy₃ e aumentará a coordenação de olefinas. O efeito estérico promoverá a dissociação de PCy₃ e retardará sua recoordenação (SANFORD et al., 2001; ROBLES-DUTENHEFNER et al., 2000).

Capítulo 3 – Objetivos

O objetivo geral desse trabalho consiste em investigar a influência na degradação térmica dos copolímeros, formados a partir de NBE e seus derivados, em função do grupo pendente presente na cadeia polimérica, bem como avaliar a influência do aditivo SnCl_2 na reação de ROMCP.

Os objetivos específicos incluem:

- Sintetizar monômeros ésteres a partir do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NBE-(COOH)₂) e analisá-los por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM);
- Sintetizar homopolímeros de NBE e NBE-(COOCH₃)₂ via ROMP utilizando **G1** como catalisador;
- Realizar a ROMCP de NBE com os derivados ésteres sintetizados (NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂), em diferentes proporções, pelo método de síntese *one-pot*, em sistema não inerte, utilizando [RuCl₂(PCy₃)₂CHPh] (**G1**) como catalisador;
- Realizar a ROMCP de NBE com o ácido 5-norborneno-2-carboxílico (NBE-(COOH)), em diferentes proporções, tempo reacional e temperatura, pelo método de síntese *one-pot*, em sistema inerte (N₂), utilizando [RuCl₂(PCy₃)₂CHPh] (**G1**) como catalisador;
- Avaliar a influência de SnCl₂ na ROMCP de poli(NBE-*co*-NBE-(COOH));
- Caracterizar os copolímeros obtidos por TGA/DTGA.

Capítulo 4 – Metodología

4.1 Aspectos Gerais

Norborneno, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido 5-norborneno-2-carboxílico e o catalisador de 1ª geração de Grubbs foram adquiridos pela Aldrich (Figura 4.1). Os solventes orgânicos e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos pela fabricante Dinâmica.

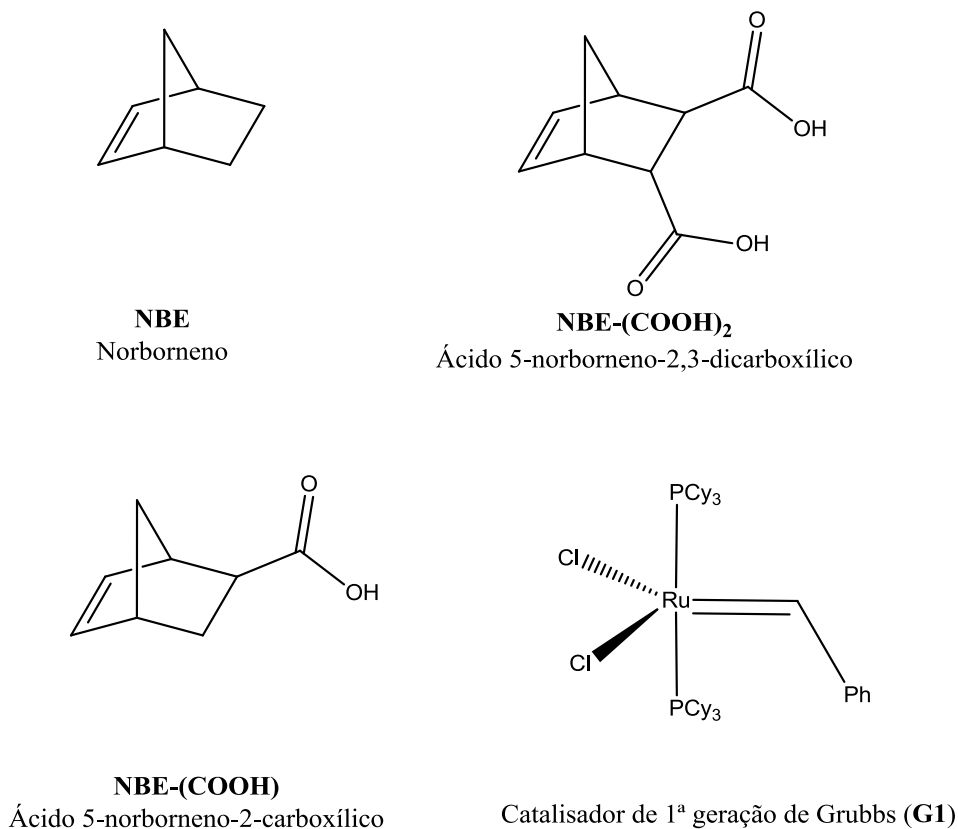


Figura 4.1 Representação estrutural dos monômeros e catalisador utilizados na reação de metátese.

4.2 Síntese dos comonômeros

4.2.1 Síntese dos ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico (NBE-(COOR)₂)

Os monômeros do tipo NBE-(COOR)₂ foram sintetizados ao reagir NBE-(COOH)₂ (1,0 g) com 20 mL do álcool respectivo, metanol (MeOH) ou etanol (EtOH), R= CH₃ ou CH₂CH₃, aquecendo sob refluxo durante 2 h na presença de HCl (10 mL) (Esquema C). Após o tempo de reação, a solução foi evaporada até volume final de ≈ 4 mL. 100 µL foram diluídos em 1 mL de CHCl₃ e depois analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à

Espectrometria de Massas (CG-EM) (Esquema 4.1). As moléculas analisadas apresentaram m/z compatível com os monômeros propostos e as estruturas dos monômeros foram propostas a partir desses dados (Figura 4.2).

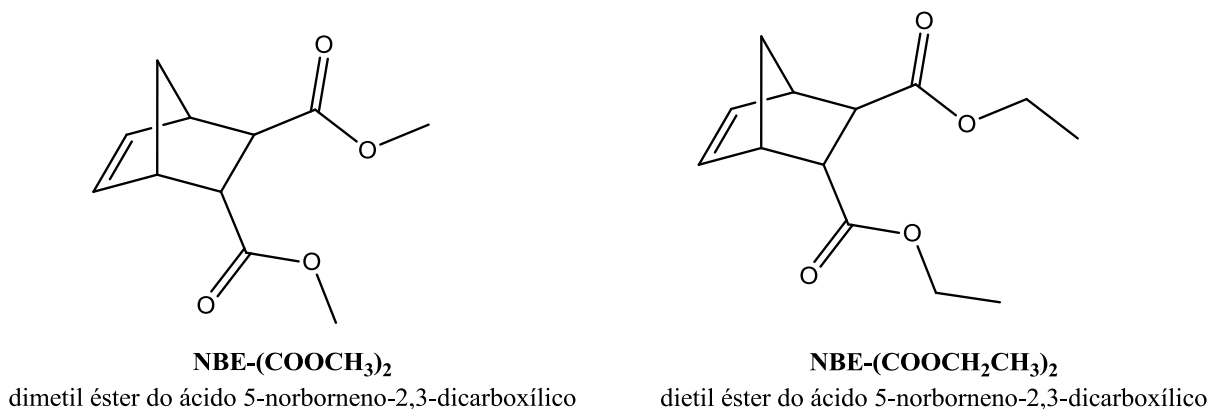
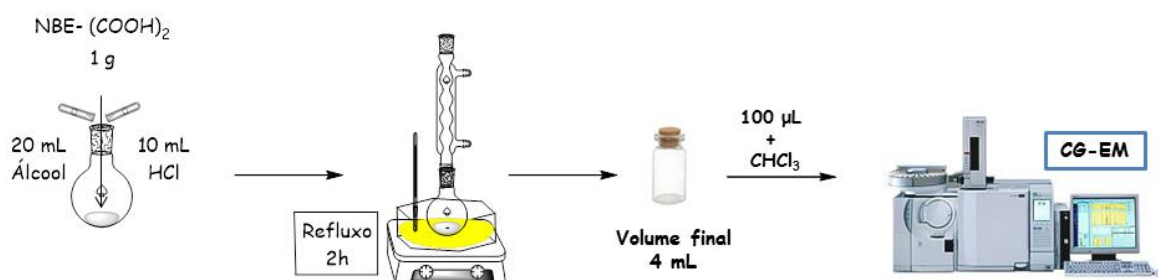


Figura 4.2 Representação estrutural dos derivados ésteres sintetizados a partir do NBE-(COOH)₂.

A literatura apresenta relatórios semelhantes. As soluções do monômero NBE-(COOR)₂ foram utilizadas nas reações de copolimerização. Cada 4 mL da solução continha 5,5 mmol de monômero, porque a reação de síntese dos monômeros é rápida e não há indícios de substratos no meio (CUMMINS et al., 1992; ALBAGLI et al., 1992; KOMIYA et al., 1992).



Esquema 4.1 Representação esquematizada da síntese dos comonômeros.

4.3 Procedimentos de ROMP e ROMCP

4.3.1 ROMP dos monômeros de norborneno e dimetil éster do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico

Para a obtenção do poliNBE-(COOCH₃)₂, 1 mL da solução de NBE-(COOCH₃)₂ foi adicionada em um balão de fundo redondo com posterior adição de 1 mL de CHCl₃ e 1 mg de

catalisador do tipo Grubbs de 1ª geração (G1). Após 24 h, adicionaram-se 3-4 mL de MeOH à mistura para isolamento do polímero. Um procedimento similar foi utilizado para a síntese de polinorborneno (poliNBE). Este procedimento não foi realizado em sistema inerte degaseado com N₂.

4.3.2 Procedimento para ROMCP de norborneno e derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico

Inicialmente, preparou-se uma solução de norborneno (NBE) devido à dificuldade na manipulação deste monômero causada pela volatilidade deste composto que, dentre outros problemas, gerava erros na pesagem além do forte odor do composto. Diante disso, a pesagem só aconteceu uma vez, com uma quantidade maior, o que gerou menos erros na pesagem, e diminuiu o contato direto com o composto no momento da medida. Utilizou-se 27,1786g de NBE dissolvido em 12 mL de CHCl₃ à temperatura ambiente, para obtenção de uma concentração molar: 24,09 mol/L. Em seguida fez-se cálculos para determinar as proporções em volume de 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2 para NBE (solução) e NBE-(COOR)₂ que foram utilizados no processo de copolimerização. Os dados correspondentes à quantidade de monômeros utilizados no processo de ROMCP, bem como suas concentrações, estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores referentes ao volume e concentração de NBE:NBE-(COOR)₂, e razão monômero:catalisador utilizados na copolimerização.

Entrada	Vol. Tot. ^a (NBE:NBE-S) ^b	NBE ^c (Conc.) ^d	NBE-S ^c (Conc.) ^d	Razão ^d NBE:NBE-S	Tot. Mon. ^c (conc.) ^c	Mon:Ru ^e
1	2,0 (0,5:0,5)	11,8 (5,9)	0,687 (0,34)	17,2	12,5 (6,25)	10330,6
2	2,5 (0,5:1,0)	11,8 (4,7)	1,37 (0,55)	8,65	13,2 (5,28)	10909,1
3	3,0 (0,5:1,5)	11,8 (3,9)	2,06 (0,69)	5,75	13,9 (4,63)	11487,6
4	2,5 (1,0:0,5)	23,7 (9,5)	0,687 (0,27)	34,3	24,4 (9,76)	20165,3
5	3,0 (1,0:1,0)	23,7 (7,9)	1,37 (0,45)	17,3	25,1 (8,37)	20743,8
6	3,0 (1,5:0,5)	35,5 (11,8)	0,687 (0,23)	51,5	36,2 (12,1)	29917,3

^aVolumes dos monômeros para proporções de 1 mL de CHCl₃ na reação (mL); ^bS = (COOR) x, relação NBE: NBE-S em volume: volume (mL); ^cQuantidade de monômero (mmol); ^dConcentração (mol.L⁻¹); ^eRazão em mol: mol.

Esta reação ocorreu pela adição inicial de 1 mL de CHCl₃ em um balão volumétrico, seguido da adição de 1 mg de G1 e dos monômeros nas determinadas proporções em volume descritas na Tabela 4.1. A solução foi colocada em um banho de óleo termostaticado a 50 °C, no tempo reacional de 30 min. Para cessar a reação, adicionou-se 3 mL do álcool respectivo (MeOH ou EtOH), o copolímero foi lavado e após seco realizou-se a pesagem para determinação dos rendimentos obtidos e posterior análise de TGA/DTGA.

4.3.3 Procedimento para ROMCP de norborneno e ácido 5-norborneno-2-carboxílico

Em um balão de fundo redondo adicionou-se 1 mL de CHCl_3 sob atmosfera de N_2 , o sistema foi purgado durante 5 min. Em seguida, foi adicionado 1 mg de catalisador de Grubbs de 1^a geração ao balão, sob agitação, para dissolução do mesmo. Paralelo a esse sistema, preparou-se a mistura dos comonômeros nas proporções descritas na Tabela 4.2, a qual foi posteriormente colocada no sistema previamente preparado. A reação aconteceu à temperatura ambiente ou em banho de óleo termostaticado à 50 °C e o tempo reacional foi de 24h ou 48h. Além disso, fez-se copolimerizações com adição de SnCl_2 (0,92 mg), na razão 1:4 de Ru: SnCl_2 . Após o tempo reacional, foi acrescentado ao balão 3 mL de MeOH para cessar a reação.

Tabela 4.2 Valores referentes ao volume e concentração de NBE:NBE-COOH, e razão monômero:catalisador utilizados na copolimerização.

Entrada	Razão mol:mol NBE:NBE-COOH	Razão volume ^a NBE:NBE- COOH	Mon:Ru ^b
1	0,01:0,01	0,5 : 1,20	16460,9
2	0,01:0,02	0,5 : 2,40	24691,3
3	0,02:0,01	1,0 : 1,20	24691,3
4	0,02:0,02	1,0 : 2,40	32921,8

^aRelação NBE: NBE-Mono em volume: volume (mL); ^bRazão em mol: mol.

4.4 Instrumentação

4.4.1 Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

As análises por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM) dos monômeros sintetizados a partir do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico foram conduzidas usando um aparelho GCMS-QP2010, fabricado pela Shimadzu, com detector seletivo de massa EI em uma coluna RTX®-5MS. A temperatura foi mantida a 250 °C durante 40 minutos com fluxo de coluna total de 2,5 mL. min⁻¹ e a razão split de 1,0.

4.4.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas TGA e DTGA dos copolímeros isolados foram realizadas com uma rampa de aquecimento de 25 a 400 °C, a 10 °C. min⁻¹ sob atmosfera de N₂. As curvas foram obtidas em um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 (Shimadzu) e plotadas com porcentagem de massa (%) vs temperatura (°C).

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos comonômeros

5.1.1 Derivados ésteres do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico

NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ foram obtidos em reação conforme o Esquema 4.1 e condições apresentadas no capítulo 4 (seção 4.2.1). A formação dos produtos foi confirmada por análise em CG-EM (Figura 5.1). Para isolamento do produto, o MeOH e HCl residuais foram retirados do sistema por evaporação. A análise por CG apresentou dois sinais, os quais foram aferidos por EM e indicados como isômeros dos compostos.

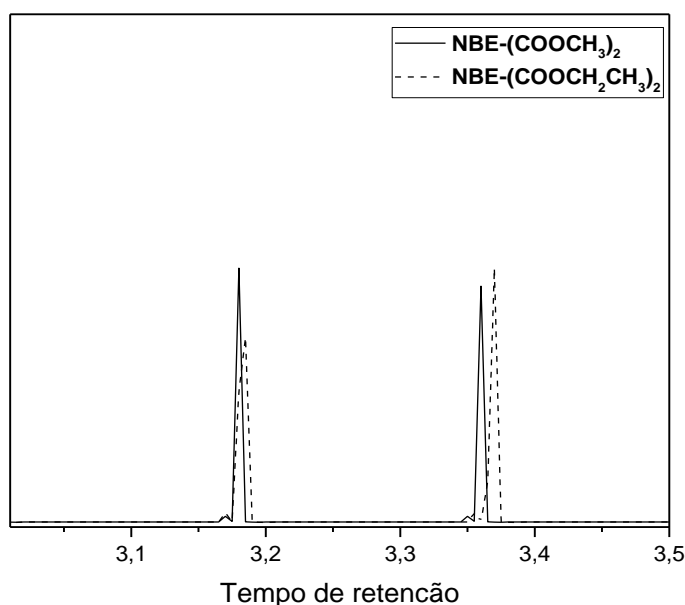


Figura 5.1 Análise dos comonômeros ésteres NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂.

Observam-se isômeros na caracterização dos monômeros em ambos os casos. Os tempos de retenção são similares, mas, NBE-(COOCH₂CH₃)₂ aparecem em maiores tempos de retenção devido a maior massa do grupo pendente.

5.2 Homopolimerização

A homopolimerização realizada tanto para NBE quanto para o NBE-(COOCH₃)₂ (Figura 5.2) geraram polímeros brancos, com um ponto escuro no poliNBE interpretado como concentrado de catalisador residual, e com características termoplásticas; se deformam por

aplicação de uma pequena força mesmo a temperatura ambiente, retornam a condição inicial quando a força é cessada. O homopolímero de NBE apresentou massa de 2,3 g e o de NBE-(COOCH₃)₂, massa de 1,3 g.

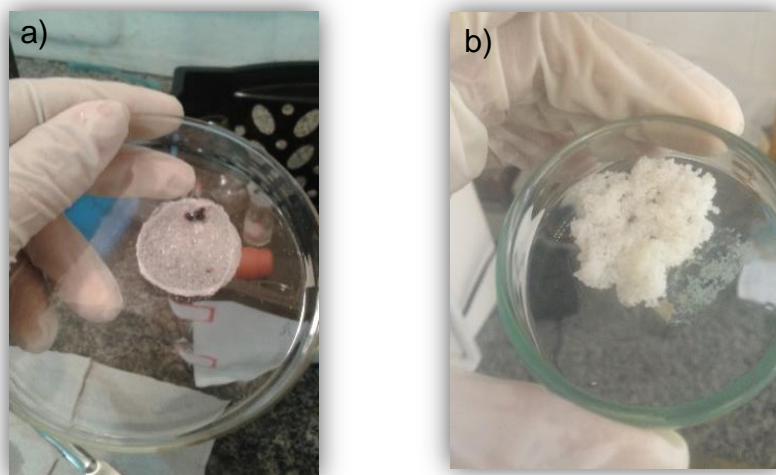


Figura 5.2 Homopolímeros formados a partir dos monômeros (a) NBE e (b) NBE-(COOCH₃)₂.

Um fato importante a ser relatado, é que o solvente de lavagem desta síntese não apresentou coloração ou turbidez, indicando que pouco, ou nenhum, monômero permaneceu em solução. A gelificação rápida da solução é outro indício da eficiência nas etapas da polimerização, especialmente na etapa de propagação.

O ponto escuro observado no poliNBE e interpretado como concentração de catalisador residual é de alguma forma esperado para sínteses de poliNBE catalisado por catalisadores de Grubbs, a rápida gelificação observada em geral para monômeros muito tensionados como o NBE, "prende" parte do catalisador o qual não foi utilizado na polimerização. Apenas algumas unidades ativas de catalisador são necessárias pra o completo consumo do monômero já que esses complexos apresentam características "vivas", propagando a reação em uma reação de cadeia. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de que a falta de mobilidade do catalisador, em determinados sistemas, possa interferir no consumo de todo o monômero. A presença do grupo pendente no monômero NBE-(COOCH₃)₂ desacelerou a reação de polimerização, tanto pela influência na tensão do anel, quanto pelo impedimento estérico gerado pelo grupo pendente. Não se observou aglomerados de catalisadores residuais, o que corrobora com uma gelificação mais lenta do

sistema, assim, possíveis unidades de catalisador residuais foram retirados pelo solvente de lavagem; não gerou turbidez porque a quantidade foi muito pequena em relação a quantidade de solvente de lavagem. As características observadas nos sistemas com NBE-(COOCH₃)₂ são indicativos de uma velocidade de iniciação mais lenta, que no sistema com NBE. De fato, o maior impedimento estérico propiciado pelo grupo pendente do NBE-(COOCH₃)₂ influenciou o sistema. Em outros trabalhos com diferentes monômeros, isto também é discutido. A cadeia formada por grupos com grande impedimento estérico, ou quando monômeros possuem características quelantes, também interpretam-se resultados de baixos rendimentos ou pouca gelificação como etapas de iniciação mais lentas. Quando a ROMP de NBD, um ligante quelato coordena-se ao metal por duas ligações olefínicas, é estudado em presença de pré-catalisadores com o RuCl₂(PPh₃)₂ peridroazepina (pep) ou mesmo catalisadores comerciais como os de Grubbs, pouca gelificação é observada, bem como baixos rendimentos (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; SÁ et al., 2010).

A interpretação das velocidades das diferentes etapas da ROMP a partir dos resultados de rendimento ou IPD, e as observações de gelificação e/ou turbidez do solvente residual é comum e bem aceita na literatura.

5.3 Copolimerização

5.3.1 Rendimentos dos copolímeros de NBE-co-NBE-(COOR)₂

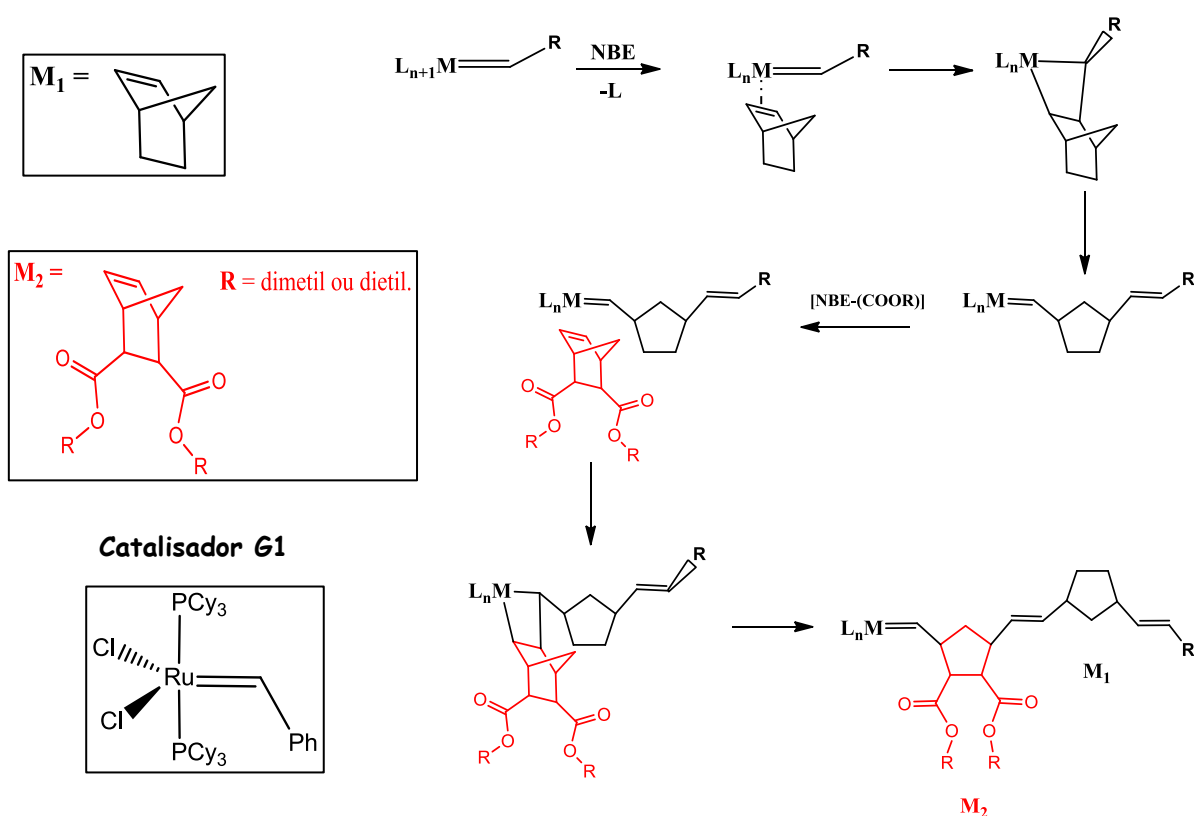
Diferentes volumes de NBE e NBE-(COOR)₂ foram misturados e copolimerizados usando G1 como catalisador a 50° C, por 30 min em sistema não degaseado. Os volumes das soluções de monômeros e os rendimentos dos copolímeros obtidos são apresentados na Tabela 5.1, juntamente com outras informações importantes relacionadas à quantidade de compostos.

Tabela 5.1 Proporções em volume de NBE:NBE-(COOR)_x (NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂) e rendimentos dos copolímeros obtidos.

Entrada	Vol. ^a Tot. (NBE:NBE-S) ^b	Tot. Mon. ^c (conc.) ^c	Mon:Ru ^e	Rendimentos (%)	
				NBE:NBE- (COOCH ₃) ₂	NBE:NBE- (COOCH ₂ CH ₃) ₂
1	2,0 (0,5:0,5)	12,5 (6,25)	10330,6	41,5	25,5
2	2,5 (0,5:1,0)	13,2 (5,28)	10909,1	67,5	28,0
3	3,0 (0,5:1,5)	13,9 (4,63)	11487,6	70,0	26,7
4	2,5 (1,0:0,5)	24,4 (9,76)	20165,3	20,8	34,6
5	3,0 (1,0:1,0)	25,1 (8,37)	20743,8	32,2	22,4
6	3,0 (1,5:0,5)	36,2 (12,1)	29917,3	15,2	34,8

^aVolumes dos monômeros para proporções de 1 mL de CHCl₃ na reação (mL); ^bS = (COOR)₂, relação NBE:NBE-S em volume: volume (mL); ^cQuantidade de monômero (mmol); ^dConcentração (mol.L⁻¹); ^eRazão em mol: mol.

A reação de copolimerização está representada no Esquema 5.1, onde ocorre a coordenação da olefina ao complexo metal-carbeno e posterior formação do intermediário metalociclobutano por rearranjo da ligação metal-carbeno, e a olefina é obtida via cicloadição [2+2], formando a primeira unidade polimérica. Em seguida ocorre a etapa de propagação, seguindo a mesma sequência de reações da etapa de iniciação, onde pode haver coordenação de outro monômero ao metal-carbeno, acarretando em um crescimento da cadeia, ou seja, a formação de copolímeros.



Esquema 5.1 Reação de copolimerização de NBE-co-NBE-(COOR)₂.

O alongamento do grupo R alifático dos ésteres (de metil a etil) influenciou os rendimentos da copolimerização. Os rendimentos diminuíram com o aumento do tamanho de R, isto na presença de 0,5 mL de NBE (Tabela 5.1, entradas 1-3). O acesso das unidades de monômeros ao centro do metal pode ter sido afetado pelo aumento do alongamento do grupo pendente. Um estudo utilizando catalisador de tipo Hoveyda II, que possui um N-quelante como ligante, na ROMP de oito dos ésteres de ácido norborneno-2,3-dicarboxílico, demonstrou que o alongamento do substituinte alifático afetou a reatividade dos ésteres de maneira insignificante. A discordância do catalisador N-Hoveyda II permite uma abordagem rápida para unidades monoméricas independentes, mesmo assim houve dificuldades na polimerização (KISELEV et al., 2016).

As entradas 1, 4 e 6 da Tabela 5.1 mostram os rendimentos quando o volume de NBE-(COOR)₂ é constante e o volume da solução de NBE aumenta. Nessa condição, os rendimentos diminuíram para NBE-(COOCH₃)₂ e aumentaram para NBE-(COOCH₂CH₃)₂.

Variando-se o volume de NBE-(COOR)₂, com o volume da solução de NBE constante, os rendimentos aumentaram ou foram semelhantes. Para NBE-(COOCH₃)₂, com 0,5 ou 1,0 mL da solução de NBE, o rendimento aumentou. Para o NBE-(COOCH₂CH₃)₂,

com 0,5 mL da solução de NBE, os rendimentos foram semelhantes, e com 1,0 mL da solução de NBE, o rendimento diminuiu. Com 1,5 mL da solução de NBE, o rendimento diminuiu para NBE-(COOCH₃)₂ e aumentou para NBE-(COOCH₂CH₃)₂.

Os grupos alifáticos dos monômeros ésteres derivados do ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico influenciaram o rendimento dos copolímeros. Com 0,5 mL de NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ (Tabela 5.1, entrada 1), os rendimentos dos copolímeros foram cerca de 41% com NBE-(COOCH₃)₂ e cerca de 25% com NBE-(COOCH₂CH₃)₂. No entanto, esta tendência não é clara nos volumes de 1,0 e 1,5 mL de NBE com 0,5 mL dos NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂. Para o NBE-(COOCH₃)₂, o rendimento diminuiu ao aumentar o volume de NBE (Tabela 5.1, entradas 1, 4 e 6). Para o NBE-(COOCH₂CH₃)₂, o rendimento aumentou ou permaneceu constante, cerca de 35% (Tabela 5.1, entradas 1, 4 e 6).

Na literatura, relata-se que as diferentes características do anel causam diferença na tensão do anel, o que pode favorecer o processo de polimerização via metátese; quanto maior a tensão do anel, mais favorável é o processo. (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007) No entanto, para os ésteres do norborneno estudados neste trabalho, devem ser observadas duas características: a tensão do anel e o alongamento do grupo alifático. É claro que estas propriedades são equilibradas em função do substituinte de cada éster NBE-dicarboxílico. No entanto, os resultados ao aumentar 1 ou 2 volumes tornam evidente que há predominância do grupo alifático.

5.3.2 Rendimentos dos copolímeros de NBE-co-NBE-(COOH)

Não houve formação de copolímero em temperaturas menores que 50 °C até 48h de reação com NBE-(COOH) como comômero, assim como nos processos de copolimerização de NBE com monômeros do tipo NBE-(COOR)₂. No entanto, para os monômeros ésteres foi possível observar formação de produtos poliméricos a partir de reações não degaseadas, dessa forma podendo-se aproximar a uma condição ótima de menor gasto energético. Porém com o ácido carboxílico, apenas em sistemas degaseados foram observados formação de polímeros, limitando os estudos à presença de N₂. A grande maioria dos trabalhos de ROMP e ROMCP relatados na literatura acontecem em atmosfera degaseada, muito se dá para a “proteção” do centro metálico de Ru(II) que pode oxidar a Ru(III), que é uma espécie com menos densidade eletrônica. Ambos os sistemas, degaseado ou não, tem espaço na literatura de metátese de olefinas. O que, na verdade, é bem estabelecido é a dificuldade em polimerizar ou

copolimerizar certas olefinas cíclicas, sendo o principal fator limitante para o uso ou não de atmosfera degaseada. Por via de regra, adicionam-se gases inertes para purgar o sistema de oxigênio quando não há atividade em atmosfera não-degaseada (GRUBBS, 2004; BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; SANTOS, 2009).

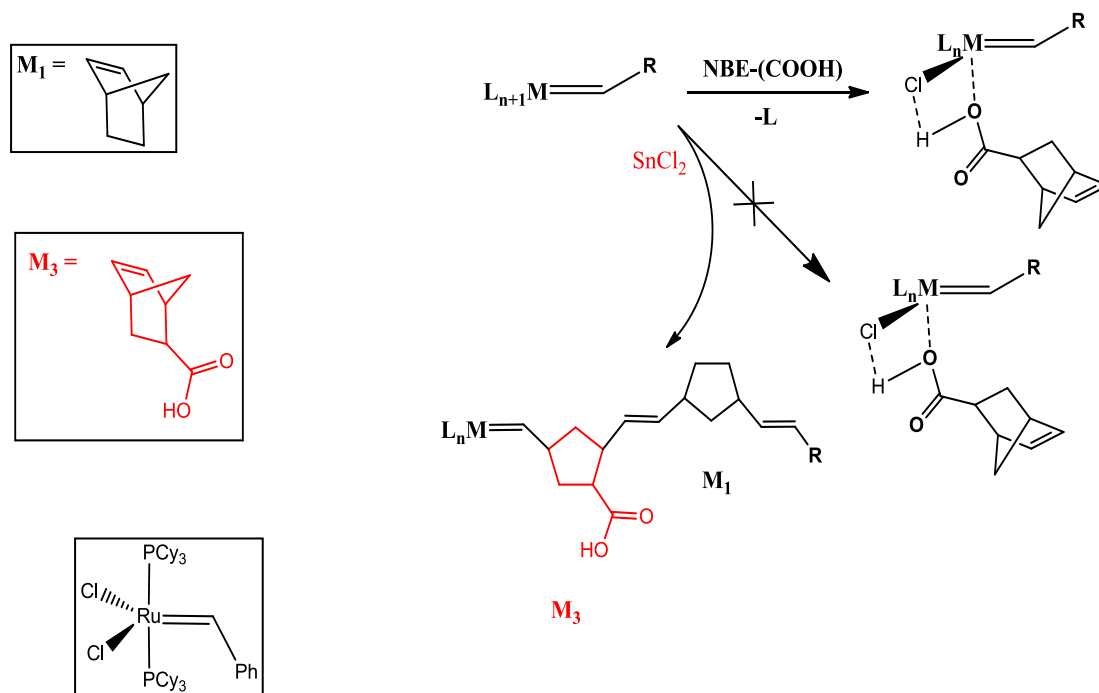
NBE e NBE-(COOH) foram misturados e copolimerizados em diferentes proporções molares, usando G1 como catalisador, a 50 °C, durante diferentes tempos reacionais, em sistema inerte degaseado com N₂. A razão mol:mol de monômeros e os rendimentos dos copolímeros obtidos são apresentados na Tabela 5.2, juntamente com outras informações importantes relacionadas à quantidade de compostos.

Tabela 5.2 Proporções em mol de NBE:NBE-(COOH) e rendimentos dos copolímeros obtidos.

Entrada	Razão mol:mol (NBE:NBE-COOH)	Razão volume (NBE:NBE-COOH) ^a	Mon:Ru ^b	Rendimentos (%)		
				24h à 50°C	48h à 50°C	24h à 50°C (SnCl ₂)
1	0,01 : 0,01	0,5 : 1,20	16460,9	ÑP	<1 %	3 %
2	0,01 : 0,02	0,5 : 2,40	24691,3	ÑP	ÑP	<1 %
3	0,02 : 0,01	1,0 : 1,20	24691,3	2 %	-----	27 %
4	0,02 : 0,02	1,0 : 2,40	32921,8	1 %	-----	2 %

^aRelação NBE: NBE-Mono em volume: volume (mL); ^bRazão em mol: mol; ÑP – não polimerizou.

A reação de copolimerização de NBE com NBE-(COOH) ocorreu de forma semelhante à reação com os derivados ésteres NBE-(COOR)₂, porém, é provável que através da desprotonação do hidrogênio do grupo carboxilato ocorra a formação favorável de uma espécie do tipo {NBE-COO-Ru=carbeno}, anulando o processo catalítico. Como está demonstrado no Esquema 5.2.



Esquema 5.2 Reação de copolimerização de NBE-co-NBE-(COOH).

No tempo reacional de 24 h, a 50 °C, obteve-se copolímeros apenas nas proporções 2:1 e 2:2, porém com rendimentos muito baixos, em cerca de 1-2% (Tabela 5.2, entradas 3 e 4). Na mesma temperatura, aumentando o tempo reacional para 48 h, observou-se a formação de copolímero somente na proporção 1:1, apresentando rendimento inferior à 1% (Tabela 5.2, entrada 1). Portanto, nota-se que a mudança do tempo reacional pouco favorece a formação de copolímero. Entretanto, uma maior quantidade de NBE favorece a formação do copolímero, então, é provável que o grupo carboxílico pendente dificulte o acesso dessa unidade de monômero ao centro metálico.

Um maior rendimento de copolímero foi obtido na proporção 2:1 de NBE:NBE-COOH, no tempo de 24 h, à 50 °C, na presença de $SnCl_2$, sendo este de 27% (Tabela 5.2, entrada 3). Nessas condições com aditivo, em todas as proporções foram obtidos copolímeros (Tabela 5.2, entradas 1-4), estes apresentando resultados similares aos anteriores, onde uma maior quantidade de NBE influencia o processo de copolimerização. De acordo com a literatura, a adição de um halogeneto de Sn(II) pode ter influência eletrônica e estérica, favorecendo o processo de copolimerização (MEYER et al., 2006).

Átomos de oxigênios como $\{COO^-\}$ a partir da desprotonação de grupos carboxilatos podem apresentar-se como ligantes coordenantes em metais como o Ru(II), apesar de serem fracos coordenantes. Monômeros com este tipo de grupos funcionais apresentam, em geral,

dificuldades de polimerização com relação a monômeros similares sem esta função. De fato, a partir de G1, pode-se haver coordenação da olefina na etapa de iniciação da ROMP para então propagar a cadeia. No entanto, no caso para as copolimerizações com NBE-(COOH) realizadas neste trabalho, acredita-se que a desprotonação do hidrogênio do grupo carboxilato torne favorável a formação de uma espécie do tipo {NBE-COO-Ru=carbeno}, provavelmente uma espécie intermediária hexacoordenada que anule o processo catalítico. Com a adição de SnCl₂, um conhecido abstrator de fosfina, a PCy₃ seria descoordenada ao centro metálico rapidamente. Portanto, abrindo uma vacância para a coordenação da primeira unidade monomérica. Claro que o efeito *trans* impediria a coordenação desta unidade monomérica pelo oxigênio, e sim pela olefina. Justificando os rendimento quando o comonômero é o NBE-(COOH) (NGUYEN et al., 1992; MEYER et al., 2006).

5.3.3 Análises termogravimétricas dos copolímeros (NBE-co-NBE-(COOR)₂)

A Figura 5.3 mostra as curvas TGA/DTGA poli(NBE-co-NBE-(COOR)₂) sintetizados nas proporções NBE:NBE-(COOR)₂ 0,5: 0,5, 1,5: 0,5 e 0,5: 1,5 mol:mol. nas quais são vistas três perdas de massa consecutivas. Os processos termogravimétricos que se encontram entre a temperatura ambiente até cerca de 200 °C podem ser atribuídas à evaporação do solvente, monômeros e oligômeros que não reagiram. Para a primeira perda de massa principal, a temperatura em cerca de 260 °C é devido à degradação do grupo pendente presente na cadeia polimérica, referente ao diéster. E por fim a segunda perda principal, variando na temperatura de cerca de 300 a 320 °C, associada à degradação da cadeia principal do copolímero.

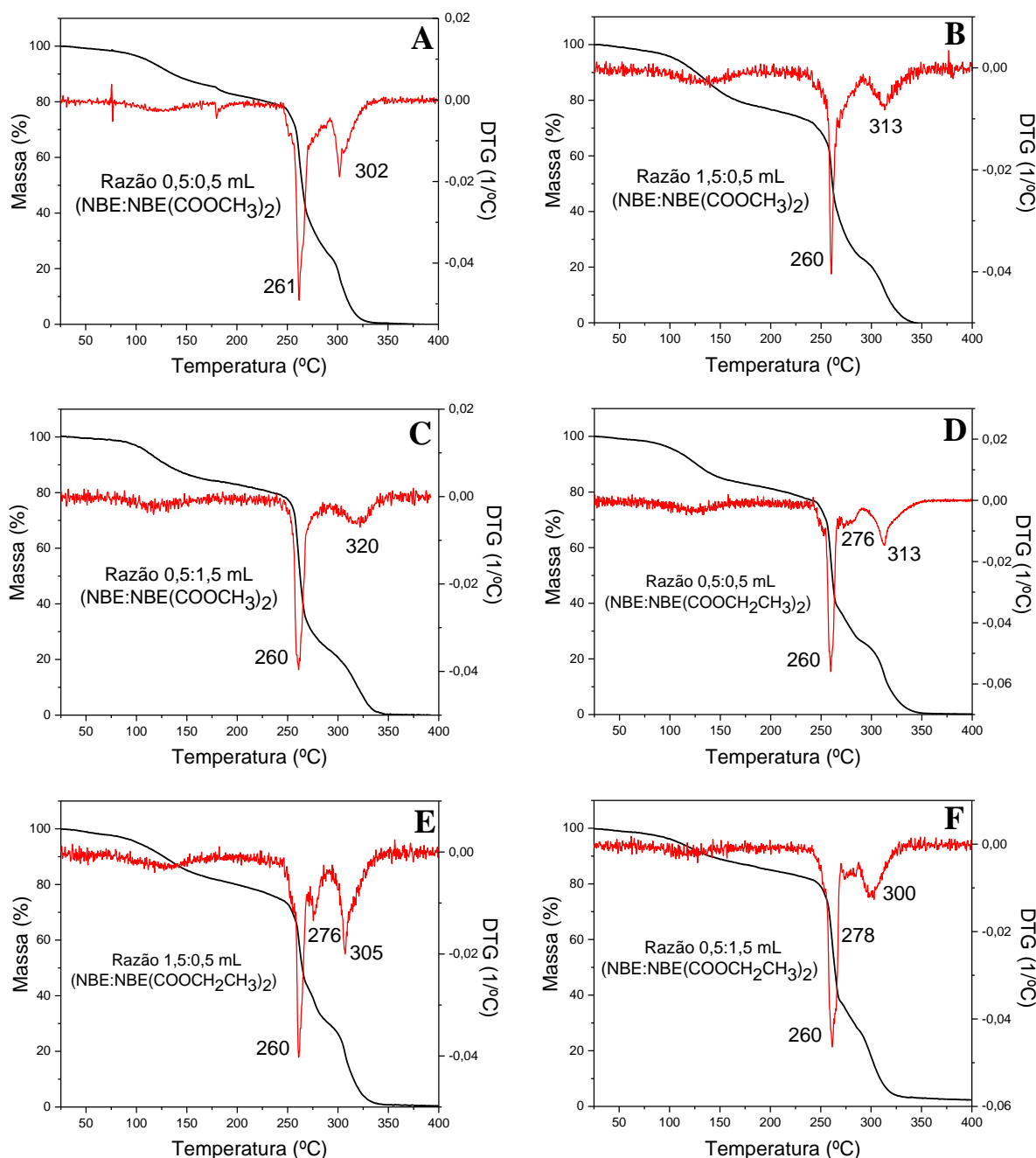


Figura 5.3 Curvas TGA/DTGA para poli(NBE-co-NBE-(COOR)₂) com NBE-(COOCH₃)₂ (A, B e C) e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ (D, E e F).

É importante notar que a degradação térmica de todos os materiais é fortemente influenciada pelo menor empacotamento devido aos grupos pendentes dos comonômeros, uma típica degradação térmica do poli (NBE) é observada em cerca de 475 °C (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; GRUBBS, 2004; SÁ et al., 2013).

Para poli(NBE-co-NBE-(COOR)₂) o primeiro processo em cerca de 260 °C persistiu em todas as proporções, em relação ao grupo pendente, enquanto o segundo processo

principal teve seu valor deslocado em função da relação NBE:NBE-(COOR)₂ (Figuras 5.3a-f). Estes processos de degradação foram muito semelhantes quando os comonômeros eram NBE-(COOCH₃)₂ e NBE-(COOCH₂CH₃)₂ ao comparar as proporções 0,5:0,5 e 1,5:0,5. Por outro lado, na proporção NBE:NBE-(COOR)₂ de 0,5:1,5, observa-se a variação de 20 °C. A menor temperatura de degradação da cadeia principal foi observada quando NBE-(COOCH₂CH₃)₂ está na proporção de 0,5:1,5 (Figura 5.3f), isto pode estar relacionado com o menor empacotamento da cadeia principal.

Outras caracterizações padrão, tais como a cromatografia de permeação em gel (GPC) e a ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, não foram realizadas porque os copolímeros eram insolúveis.

5.3.4 Análises termogravimétricas dos copolímeros (NBE-co-NBE-(COOH))

Os copolímeros sintetizados a partir do monômero de NBE e o comonômero NBE-(COOH), em diferentes condições reacionais de tempo e temperatura, foram analisados por TGA/DTGA. Estas análises apresentaram apenas um processo de degradação térmica referente à degradação do grupo pendente e cadeia principal do copolímero.

Poli(NBE-co-NBE-(COOH)) formado no tempo de 48 h à 50 °C, teve o processo de degradação térmica em torno de 220 °C (Figura 5.4), sendo este copolímero sintetizado na proporção de 1:1 mol de NBE:NBE-(COOH).

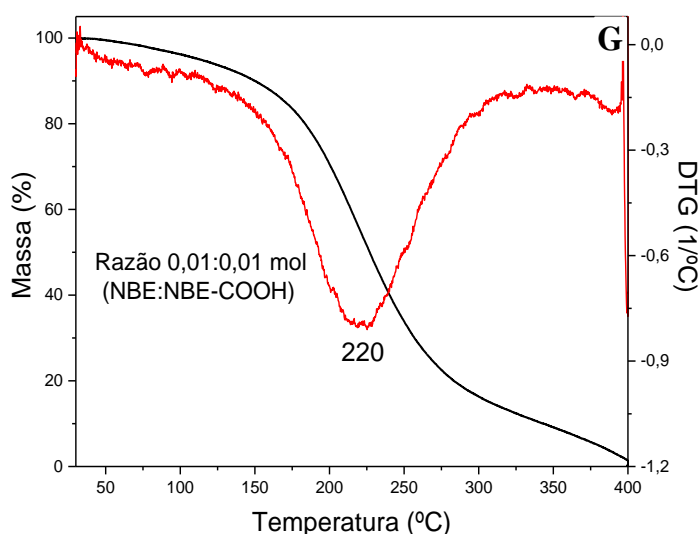


Figura 5.4 Curva de TGA/DTGA na proporção de 1:1 mol para poli(NBE-co-NBE-(COOH)) formado à 50 °C, por 48 h.

A degradação do material ocorreu na faixa de 30 à 220 °C com uma perda de massa de 45%. A funcionalização presente no material pode influenciar na estabilidade térmica do mesmo, tendo em vista que as curvas TGAs dos materiais copolimerizados com diésteres sintetizados a partir do NBE-(COOH)₂, mostraram maior estabilidade térmica, com processos de degradação do grupo pendente, em torno de 260 °C, e da cadeia principal, variando de 300 à 320 °C.

Nas proporções de 2:1 e 2:2 mol:mol de NBE:NBE-(COOH) (Figura 5.5) para os copolímeros formados no tempo de 24 h e à temperatura de 50 °C, foi possível observar processos de degradação semelhantes em torno de 230 °C. No entanto, na proporção 2:1 (Figura 5.5h) notou-se dois processos consecutivos de degradação, o primeiro em torno de 210 °C que pode ser associado ao grupo pendente. Já o segundo processo consecutivo do material, presente nos dois gráficos, é referente à cadeia principal do copolímero.

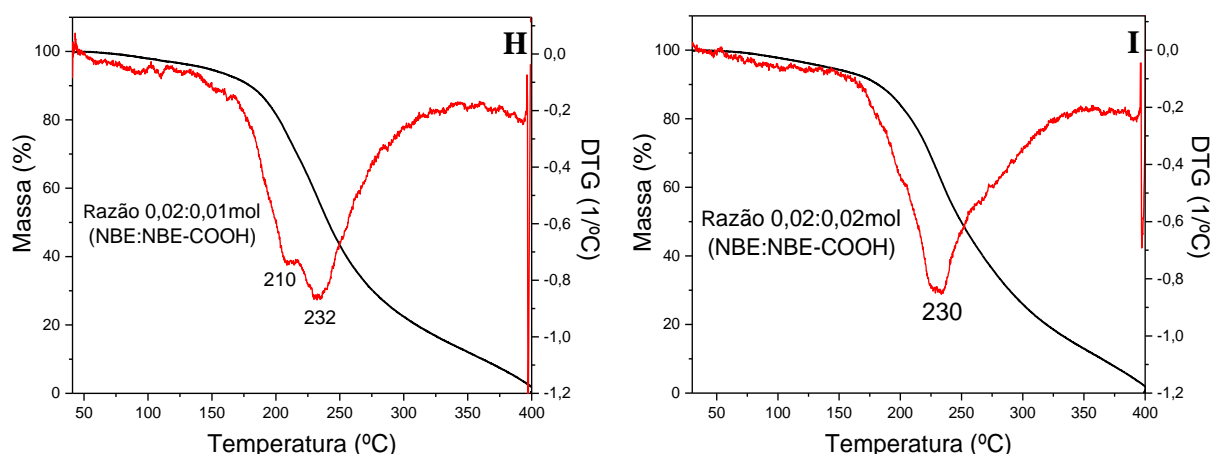


Figura 5.5 Curvas de TGA/DTGA na proporção de 2:1 (H) e 2:2 (I) mol para poli(NBE-co-NBE-COOH) formado à 50 °C, por 24 h.

Como pode ser observado na Figura 5.5, a degradação do material polimérico ocorreu na faixa de 40 à 232 °C com perda de massa de 43% para a proporção de 2:1. Enquanto que, na proporção 2:2 a temperatura de degradação está na faixa de 30 à 230 °C com perda de 36% em massa.

Na Figura 5.6 (J, K, L e M) os processos de degradação térmica referente aos copolímeros formados nas proporções 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2 mol de NBE:NBE-(COOH), à 50 °C, com adição de SnCl₂ na razão 1:4 de Ru:SnCl₂, no tempo reacional de 24 h, apresentaram temperaturas de degradação semelhantes ou superiores aos copolímeros formados sem aditivo.

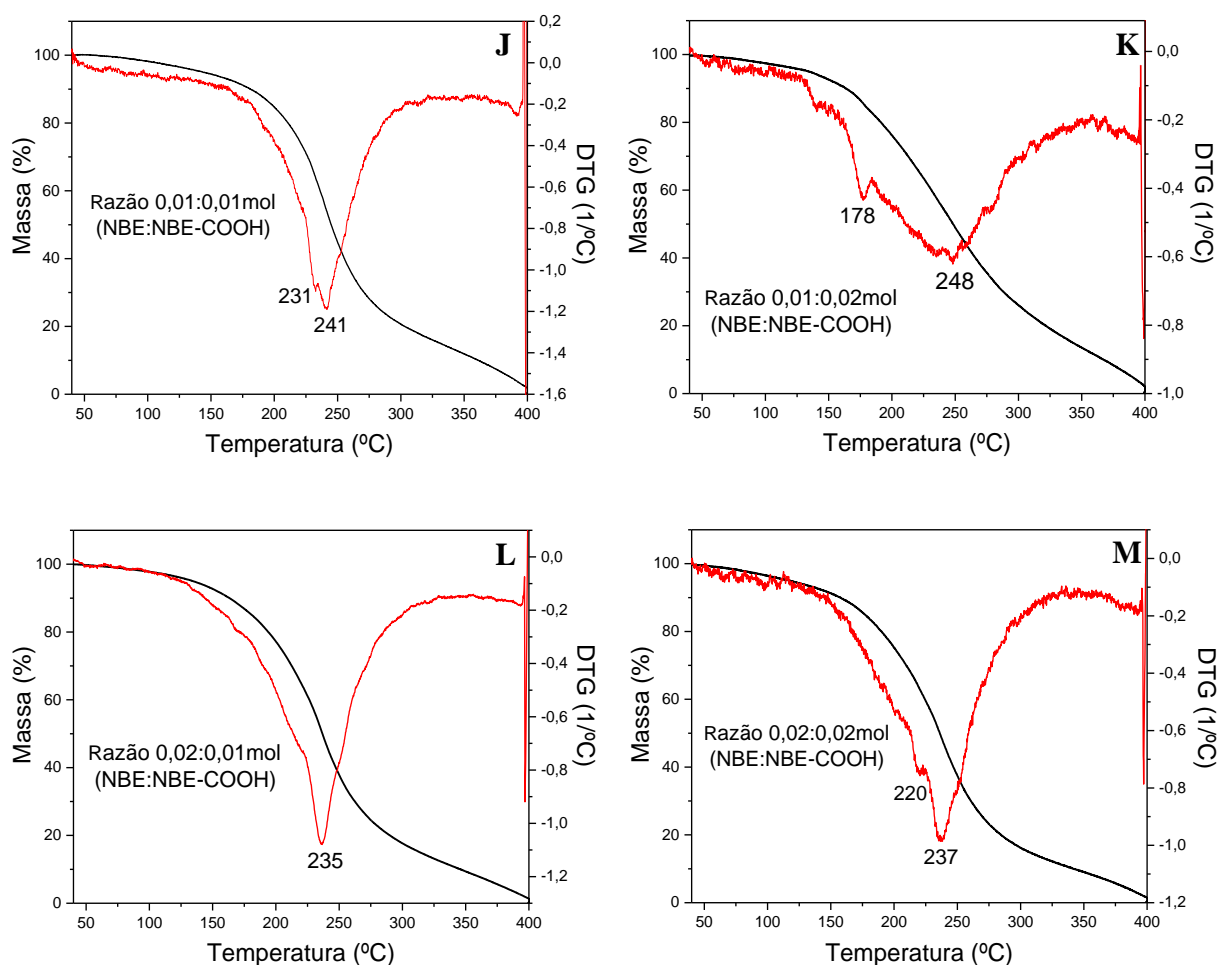


Figura 5.6 Curvas de TGA/DTGA na proporção de 1:1 (J), 1:2 (K), 2:1 (L) e 2:2 (M) mol para poli(NBE-*co*-NBE-COOH) formado à 50 °C, por 24 h, na presença de SnCl₂.

Nas proporções 1:1 e 1:2, observou-se dois processos de degradação consecutivos nas faixas de 231/241 °C e 178/248 °C respectivamente, apresentando uma perda em massa de 47% quando a proporção em mol dos monômeros foi a mesma, e de 50% quando a quantidade em mol de NBE-(COOH) foi maior.

Os copolímeros formados nas proporções 2:1 e 2:2, obtiveram processos de degradação semelhantes, ocorrendo em torno de 235 °C, apresentando uma perda em massa de 49% e 51%.

No gráfico K (Figura 5.6) correspondente à proporção 1:2, foi possível observar uma maior estabilidade do material polimérico, pois a degradação termogravimétrica ocorreu em temperatura mais elevada, quando comparados os gráficos TGA/DTGA dos outros copolímeros de NBE:NBE-(COOH) em diferentes condições. Acredita-se que a estabilidade

térmica do material polimérico tenha sido influenciada pela maior quantidade de NBE-(COOH).

Capítulo 6 – Considerações Finais

6. Considerações Finais

Foram realizadas reações de ROMCP de NBE com derivados ésteres (NBE-(COOR)₂) e com NBE-(COOH) em diferentes proporções e condições reacionais utilizando catalisador de Grubbs de primeira geração (G1). Os copolímeros obtidos foram caracterizados por TGA/DTGA. Os rendimentos dos copolímeros mudam como uma função do tamanho de grupo pendente e a proporção de NBE:NBE-(COOR)₂, onde esses valores aumentam conforme o tamanho do grupo alifático também aumenta, esses efeitos também refletem o comportamento térmico. Os copolímeros NBE-*co*-NBE-(COOH) apresentaram baixos valores de rendimentos, sendo o maior valor de 27% para o copolímero formado com uma maior quantidade de NBE, ao qual foi sintetizado na presença do aditivo SnCl₂.

Os resultados e discussão apresentados nesta dissertação são entendidos como uma contribuição para a literatura e ajudam a compreender a característica de reatividade dos ésteres de 5-norborneno-2,3-dicarboxílico quando misturados e copolimerizados de monômeros com propriedades similares do norborneno. A literatura recente mostra ser importante os estudos de derivados de ésteres de 5-norborneno-2,3-dicarboxílico para o desenvolvimento de novos materiais, é claro quando se observa o número relevante de publicações no último ano, por outro lado, aqui o uso da atmosfera de ar torna o meio mais robusto. A dificuldade na copolimerização de NBE-(COOH) com NBE também foi observada, sendo esta feita em atmosfera degaseada em N₂ (g), onde em alguns casos não ocorreu formação de copolímeros, ou estes apresentaram baixos valores de rendimento. Tendo em vista uma possível coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico, utilizou-se o aditivo SnCl₂ para gerar uma vacância, e facilitar a coordenação através da olefina, favorecendo a ROMCP.

Atividade catalítica de complexos como o G1 podem ser altamente influenciadas por ações de moléculas coordenantes, mesmo sendo caracterizadas como pouco coordenantes. Aqui foram bem observadas as diferentes atividades quando os comonômeros foram NBE-(COOR)₂ ou NBE-(COOH), interpretados que, a partir da espécie {COO⁻} do NBE-(COOH) houve coordenação ao Ru pelo oxigênio.

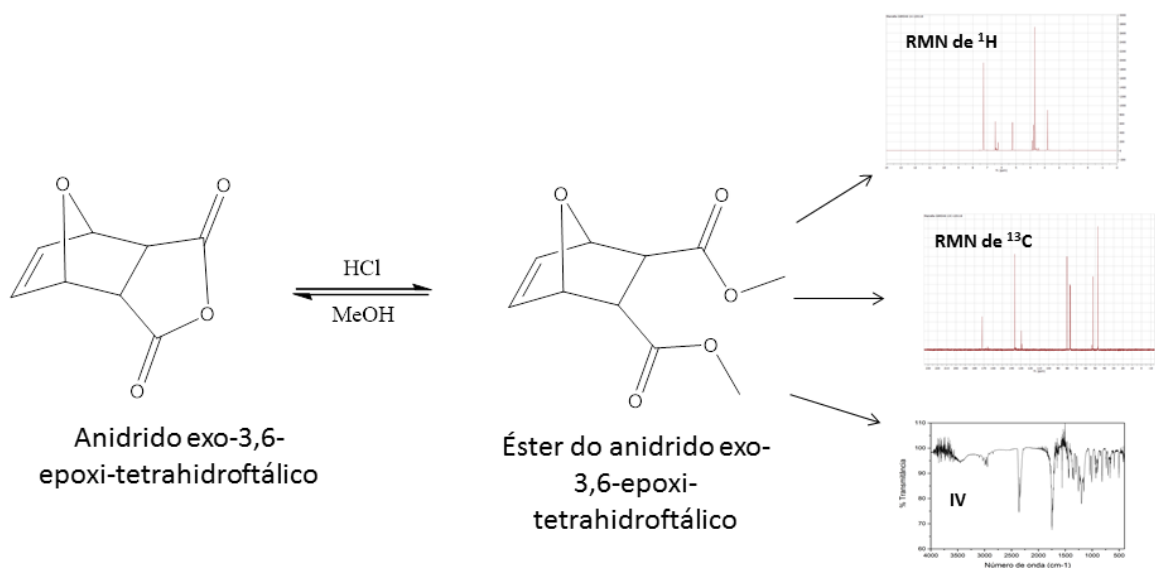
Acreditamos que as variáveis aqui apresentadas, razão entre os comonômeros e seu grupo pendente, são importantes para direcionar a aplicação nesta classe de monômeros em ROMCP. Além disso, as grandes diferenças dos materiais para aplicar as variáveis escolhidas para este trabalho mostram que é necessário um aspecto especial quando a copolimerização

desse tipo é realizada, bem como a importância da utilização de um aditivo, de forma que este facilite a formação do material polimérico.

Capítulo 7 – Sugestão para trabalhos futuros

7. Sugestão para trabalhos futuros

- O anidrido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico (epoxi-NBE) foi fornecido por Aldrich e sintetizado por esterificação utilizando os seguintes parâmetros: foi adicionado num balão de fundo redondo uma massa (2 g) do monômero, seguido de um volume (10 mL) de MeOH e volume (0,8 mL) de HCl, a mistura foi mantida sob agitação à temperatura de refluxo (80°C) durante diferentes tempos reacionais. O sistema foi preparado usando um condensador ligado a um balão contendo agitador magnético, imerso em banho de óleo termostaticado. A solução foi deixada em repouso em um refrigerador. O precipitado foi lavado com MeOH gelado, filtrou-se o monômero, e após seco foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .
- O produto da síntese foi analisado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e também foi analisado por Infravermelho (IV), onde foi possível observar a formação do produto esperado.



Esquema 7.1 Reação de síntese do epoxi-NBE e análises de RMN de ^1H e ^{13}C e de infravermelho (IV).

As sugestões para continuidade deste trabalho incluem:

- Copolimerizar NBE com éster derivado do anidrido exo-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico pelo mesmo método de síntese utilizado neste trabalho, utilizando catalisador de Grubbs de primeira geração (G1).
- Realizar estudos mais aprofundados sobre a atuação do SnCl_2 em reações de ROMCP, bem como a adição de outros aditivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S. R.; BULLOCK, S. E.; CRESCE, A. V.; KOFINAS, P. Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers.

Polymer, v. 44, p. 4943–4948, 2003.

ALBAGLI, D.; BAZAN, G.; WRIGHTON, M. S.; SCHROCK, R. R. Well-defined redox-active polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 4150–4158, 1992.

AMIR-EBRAHIMI, V.; CORRY, D. A. K.; HAMILTON, J. G.; ROONEY, J. J. Determination of the tacticities of ring-opened metathesis polymers of symmetrical 5,6-disubstituted derivatives of norbornene and norbornadiene from the ^{13}C NMR spectra of their hydrogenated derivatives. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 133, p. 115–122, 1998.

ASTRUC, D., The metathesis reactions: From a historical perspective to recent developments. **New Journal of Chemistry**. v. 29, p. 42-56, 2005.

BANKS, R. L.; BAILEY, G. C. Olefin Disproportionation. A new catalytic process. **Industrial e Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 3, p. 170–173, 1964.

BENSON, S.W.; CRUICKSHANK, F.R.; GOLDEN, D.M.; HAUGEN, G.R.; O'NEAL, H.E.; RODGERS, A.S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. **Chemical Reviews**, v. 69, p. 279-324, 1969.

BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress Polymer Science**, v. 32, p. 1–29, 2007.

BLACKWELL, H.E.; O'LEARY J.D.; CHATTERJEE, A.K.; WASHENFELDER, R.A.; BUSSMANN, D.A.; GRUBBS, R.H., New approaches to olefin cross-metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 58-71, 2000.

BUCHMEISER, M. R. Homogenous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1565–604, 2000.

BUFFON, R.; Catálise por Compostos de Coordenação. **Chemkeys**, v. 1, p. 1-42, 2009.

CALDERON, N. The Olefin Metathesis Reaction. **Accounts of Chemical Research**, v. 5, p. 127-132, 1972.

CALDERON, N.; CHEN, H. Y.; SCOTT, K. W. Olefin Metathesis, a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. **Tetrahedron Letters**, v. 34, p. 3327-3329, 1967.

CARVALHO Jr, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained *via* ROMP with alternative amine Ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 341-349, 2012.

CARVALHO Jr, V. P.; FERRAZ, C. P.; SÁ, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 35, n. 04, p. 791-801, 2012.

CHADLIA, A.; FAROUK, M. M. Chemical modification of Posidonia with cyclic anhydrides: effect on thermal stability. **Carbohydrate Research**, v. 345, p. 264–269, 2010.

CHAVES, H. K.; FERRAZ, C. P.; CARVALHO Jr., V. P.; LIMA-NETO, B. S. Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, p. 46-53, 2014.

CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006.

CHEN, Y.; ABDELLATIF, M. M.; NOMURA, K. Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET). **Tetrahedron**, v. 74, p. 619-643, 2018.

COPÉRET, C. Molecular design of heterogeneous catalysts: the case of olefin metathesis. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1-10, 2004.

CUMMINS, C. C.; SCHROCK, R. R.; COHEN, R. E. Synthesis of zinc sulfide and cadmium sulfide within ROMP block copolymer microdomains. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 27–30, 1992.

DARLING, T. R.; DAVIS, T. P.; FRYD, M.; GRIDNEC, A. A.; HADDLETON, D. M.; ITTEL, S. D.; MATHESON Jr, R. R.; MOAD, G.; RIZZARDO, E. Living polymerization: rationale for uniform terminology. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, p. 1706-1708, 2000.

DEMEL, S.; SCHOEFBERGER, W.; SLUGOVIC, C.; STELZER, F. Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornenedicarboxylic acid ester. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 200, p. 11–19, 2003.

ELEUTERIO, H. S. Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 65, p. 55-61, 1991.

FERRAZ, C. P.; FONSECA, L. R.; TOMAZETTI, V.; SILVA, F. C. S.; LIMA-NETO, B. S.; CARVALHO Jr, V. P. Copolymers from norbornene and norbornadiene with organized morphologies and high T_g values obtained via ROMP with highly reactive $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ complex. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 9424-9431, 2016.

FERREIRA, M. S. **Desenvolvimento de catalisadores de rutênio coordenados a toluilfosfinas para polimerização via metátese**. 2013. 78f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica e Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FLORY, P. J. Molecular size distribution in ethylene oxide polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1561-1565, 1940.

FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 28, p. 692-702, 2005.

FÜRSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, p. 3013-3043, 2000.

GRUBBS, R. H. Olefin Metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.

GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.

HOLDER, S.; BLECHERT, S. Concise synthesis of coronafacic acid via ring closing olefin metathesis. **Accounts and Rapid Communications in Synthetic Organic Chemistry**, v. 6, p. 505-506, 1996.

HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. **Nature**, v. 450, p. 243-251, 2007.

IMAMOGLU, Y.; KARAN, B. Z.; AMASS, A. J. **Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts: synthesis, mechanism and utilization**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1989. p. 237.

IVIN, K. J.; MOL, J. C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. New York: **Academic Press**, 1997.

JEAN-LOUIS HÉRISSON, P.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinas acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, n. 1, p. 161-176, 1971.

KISELEV, S. A.; LENEV, D. A.; LYAPKOV, A. A.; SEMAKIN, S. V.; BOZHENKOVA, G.; VERPOORT, F.; ASHIROV, R. V. A Reactivity of norbornene esters in ring-opening

metathesis polymerization initiated by a N-chelating Hoveyda II type catalyst. **RSC Advances**, v. 6, p. 5177-5183, 2016.

KOMIYA, Z.; PUGH, C.; SCHROCK, R. R. Synthesis of side-chain liquid crystal polymers by living ring-opening metathesis polymerization. 2. Influence of molecular weight, polydispersity, and flexible spacer length ($n = 9-12$) on the thermotropic behavior of the resulting polymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 6586–6592, 1992.

LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, C. The ROMP toolbox upgraded. **Polymer**, v. 51, p. 2927-2946, 2010.

MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: -“BRAZIL IS ROMPING IT!”’. **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.

MATYJASZEWSKI, K.; GNANOU, Y.; LEIBLER, L. Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications. **Weinheim, germany: Wiley-VCH**, p. 1-2, 2007.

MEYER, W. H.; McCONNELL, A. E.; FORMAN, G. S.; DWYER, C. L.; KIRK, M. M.; NGIDI, E. L.; BLIGNAUT, A.; SAKU, D.; SLAWIN, A. M. Z. Tin and iron halogenides as additives in ruthenium-catalyzed olefin metathesis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 2910-2917, 2006.

MIFTAKHOV, M. S.; MIKHEEV, V. V.; TOROSYAN, S. A.; BIGLOVA, Y. N.; GIMALOVA, F. A.; MENSHOV, V. M.; MUSTAFIN A. G. Fullerene containing norbornenes: synthesis and ring-opening metathesis polymerization. **Tetrahedron**, v. 70, p. 8040-8046, 2014.

NGUYEN, S. T.; JOHNSON, L. K.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 3974–3975, 1992.

NICOLAOU, K.C.; BULGER, P.G.; SARLAH, D. Metathesis reactions in total synthesis. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 44, p. 4490-4527, 2005.

NOVAK, B.M.; RISSE, W.; GRUBBS, R.H. The development of well-defined catalysts for ring-opening olefin metathesis polymerization (ROMP). **Advances in Polymer Science**, v. 102, p. 47-71, 1992.

ÖZGÜN ÖZTÜRK, B.; SARIASLAN, B.; ŞEHİTOĞLU, S. K. Tuning the molecular weight of ROMP polymers by using Grubbs type catalysts and terminal alkynes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 822, p. 13-19, 2016.

RAPTOPOULOS, G.; KYRIAKOU, K.; MALI, G.; SCARPELLINI, A.; ANYFANTIS, G. C.; MAVROMOUSTAKOS, T.; PITSIKALIS, M.; PARASKEVOPOULOU, P. Copolymerization of Norbornene and Norbornadiene Using a *cis*-Selective Bimetallic W-Based Catalytic System. **Polymers**, v. 9, p. 141, 2017.

ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.; MOURA, E. M.; GAMA, G. J.; SIEBALD, H. G. L.; GUSEVSKAYA, E. V. Synthesis of methyl acetate from methanol catalyzed by $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{phosphine})_2\text{RuX}]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{phosphine})_2\text{Ru}(\text{SnX}_3)]$ (X=F, Cl, Br): ligand effect. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 164, p. 39-47, 2000.

SÁ, J. L.S. **Efeitos eletrônicos e estéricos de Ligantes Ancilares: Relação Estrutura-Reatividade em Complexos do Tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x(\text{amina})_y]$ para Polimerização de Olefinas via Metátese**. 2011. 105f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SÁ, J. L. S.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 3578-3585, 2013.

SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6543-6554, 2001.

SANTOS, A. G. **Produtos da química fina através da metátese de propenilbenzenos de origem vegetal empregando catalisadores rutênio-alkilideno**. 2017. 183 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SANTOS, E. D. A. **Sínteses de monômeros derivatizados com 3-aminopiridina contendo complexos polipiridínicos de Ru(II) do tipo cis-(RuCl₂(α -diimina)] onde α -diimina: 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina e 5-Cl-1,10-fenantrolina**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SCHERMAN, O. A.; GRUBBS, R. H. Polycyclooctatetraene (polyacetylene) produced with a ruthenium olefin metathesis catalyst. **Synthetic Metals**, v. 124, p. 431–434, 2001.

SCHNEIDER, M. F.; LUCAS, N.; VELDER, J.; BLECHERT, S. Selective ring opening olefin metathesis of functionalized monosubstituted olefins. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 36, p. 257–259, 1997.

SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.

SCHWAB, P.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Synthesis and application of RuCl₂(CHR)(PR₃)₂: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 100-110, 1996.

SLUGOVIC, C., The Ring Opening Metathesis Polymerisation Toolbox. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 25, p. 1283-1297, 2004.

SUTTHASUPA, S.; SHIOTSUKI, M.; SANDA, F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. **Polymer Journal**, v. 42, p. 905-915, 2010.

SZWACZKO, K.; CZELUŚNIAK, I.; GRELA, K. A partially serendipitous discovery of thermo-switchable ruthenium olefin metathesis initiator that seem to be well suited for ROMP of monomers bearing vinyl pendant groups. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 847, p. 146-153, 2017.

SZWARC, M. 'Living' polymers. **Nature**, v. 178, p. 1168-1169, 1956.

TRNKA, T.M.; GRUBBS, R. H., The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v.34, p. 18-19, 2001.

VARGAS, J.; COLIN, E. S.; TLENKOPATCHEV, M. A. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of N-cycloalkyl-7-oxanorbornene dicarboximides by well-defined ruthenium initiators. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1325–1335, 2004.

WEBSTER, O. W. Living polymerization methods. **Science**, v. 251, p. 887-893, 1991.

WESKAMP, T.; SCHATTENMANN, W. C.; SPIEGLER, M.; HERRMANN, W. A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, p. 2490–2492, 1998.

YANG, D.; HUANG, W.; YU, J.; JIANG, J.; ZHANG, L.; XIE, M. A novel shape memory polynorbornene functionalized with poly(ϵ -caprolactone) side chain and cyano group through ring-opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 51, p. 5100-5106, 2010.