



ISAIAS BARBOSA ARAGÃO

**INFLUÊNCIA DO AMBIENTE LOCAL NO DESEMPENHO DO CATALISADOR
DE GRUBBS**

**CAMPINAS
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ISAIAS BARBOSA ARAGÃO

**INFLUÊNCIA DO AMBIENTE LOCAL NO DESEMPENHO DO CATALISADOR
DE GRUBBS**

**ORIENTADORA: PROFa. DRa. DANIELA ZANCHET
CO-ORIENTADORA: PROFa. DRa. REGINA BUFFON**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR ISAIAS BARBOSA ARAGÃO, E ORIENTADA PELO PROFa. DRa. DANIELA ZANCHET.**

Assinatura da Orientadora

**CAMPINAS
2014**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

Ar12i Aragão, Isaias Barbosa, 1990-
Influência do ambiente local no desempenho do catalisador de Grubbs / Isaias
Barbosa Aragão. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Daniela Zanchet.
Coorientador: Regina Buffon.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Nanopartículas de ouro. 2. Nanopartículas raiadas. 3. Metátese de olefinas.
4. Catalisador de Grubbs. I. Zanchet, Daniela. II. Buffon, Regina. III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Effluence of the local environment on the activity of Grubbs catalysts

Palavras-chave em inglês:

Gold nanoparticles

Striped nanoparticles

Olefin metathesis

Grubbs catalyst

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Daniela Zanchet [Orientador]

Laudemir Carlos Varanda

Igor Dias Jurberg

Data de defesa: 17-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

Aos meus pais.

"I long so much to make beautiful things.
But beautiful things require effort
– and disappointment and perseverance."

- Vincent van Gogh, 1882

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a minha família, pelo apoio. Em especial, meus pais e meu irmão, cujo amor e auxílio foram essenciais para essa etapa da minha vida, e para sempre serão fundamentais e bem-vindos. Tudo que conquistei em minha vida, é devido a vocês. Amo vocês.

Às professoras Daniela Zanchet e Regina Buffon, minha profunda gratidão. Agradeço o suporte de vocês, mesmo nos momentos em que estive desesperado e naqueles em que não cumpri as expectativas. Também sou grato pelas oportunidades que me ofereceram e ao conhecimento e experiência que compartilhamos.

Aos meus amigos. Em especial, à Gabriella “Gabi” Ferreira, grande amiga, por ser companheira e sofrer ao meu lado. Agradeço por todos os telefonemas, todas as broncas e palavras de carinho.

Devo gratidão ao Luelc “Lulu” Souza, pelas análises de TEM e pelo companheirismo, e também aos outros membros do grupo, Tathiana Midori, Débora Meira, Priscila Destro, Felipe Moreira Pinto, Diego Carvalho, Monique Ottman, Daniel Cantane, Ana Carmem, Henrique Trevisan. Também agradeço aos colegas de trabalho do outro grupo, Renan Zorzatto, Rafael Lisandro, Danielle Gonçalves e Stephanie Fulaz. Agradeço a todos pela companhia, pelos sorrisos nas horas de felicidade, pelos ombros nas horas de desespero, às discussões e aos estudos; grande parte do meu próprio crescimento vem de vocês. Muito Obrigado.

Sou grato:

À minha melhor amiga paquistanesa, Suryyia “do céu” Manzoor, por escutar meu lamurio e me apoiar durante todo o processo, mesmo quando 8 horas de fuso horário nos separam e seu próprio projeto estava difícil. Sou grato por tudo, e espero um dia poder retribuir todo o favor que você me fez.

Ao Professor Simon Cammerer, Jackson Megiatto e Igor Dias Juberg, pelas discussões produtivas e pelas dicas em síntese orgânica. Também agradeço ao professor Benedito dos Santos Lima Neto, e suas duas alunas, Marcella de Sousa Ferreira e Mayara Conrado Sartori, por me receberem em seu laboratório e permitirem que eu aprendesse um pouco do que vocês fazem.

Aos técnicos do Laboratório de RMN, Anderson Pedrosa, Paula Pilli, Sonia Fanelli e Gustavo Shimamoto, pela grande ajuda e pelos diversos experimentos e discussões feitos em conjunto. Ao Caio Oliveira, então aluno de doutorado do Professor Carlos Roque, e à Marília, então aluna de doutorado do professor Fernando Coelho, pela atenção e tempo de bancada que me cederam.

Ao Professor Fabrício Machado, da Universidade de Brasília, pela amizade, apoio quando decidi peregrinar para São Paulo, e por cuidar do que me é muito precioso enquanto estou fora.

Agradeço a contribuição financeira da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (**FAPESP, Projeto 2012/09314-5**), que possibilitou a execução deste trabalho, ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, pelo acesso ao microscópio eletrônico, e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ-UNICAMP), pelo espaço e diversos consumíveis

Curriculum Vitae

Formação acadêmica/titulação

- 2012 - 2014** Mestrado em Química Inorgânica.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Orientador: Daniela Zanchet
Co-orientador: Regina Buffon
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 2008 - 2012** Graduação em Química (Bacharelado).
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

Formação complementar

- 2013 - 2013** Curso de curta duração *Understanding NMR Spectroscopy*.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
- 2011 - 2011** Curso de curta duração em Caracterização de Nanomateriais.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil
- 2010 - 2010** Extensão universitária em Técnicas de Engenharia para Pesquisa em Química Tecnológica.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 2009 - 2009** Extensão universitária em Óleos e Gorduras: Extração e Fabricação de Biodiesel.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil

Produção bibliográfica

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

- 1. ARAGÃO, I. B. ; FILHO, A. O. F. ; LIMA, Patrícia Moreira**
Síntese e Caracterização da Zeólita ZSM-5: Influência do Teor de Al na Dimensão dos Cristais. Em: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara.
Resumo do **X Encontro Regional de Catálise, 2012.**
- 2. ARAGÃO, I. B. ; LIMA, Patrícia Moreira.**
Síntese da Zeólita ZSM-5 Nanocristalina Para Produção de Hidrocarbonetos Leves a Partir do Craqueamento de Óleos e Gorduras. Em: 8º Encontro de Catálise - Regional 1, 2010, Natal.
8º Encontro de Catálise - Regional 1, 2010.

Resumos publicados em anais de congressos

1. **ARAGÃO, I. B.**, BUFFON, R., ZANCHET, Daniela .
Influence of thiol protected gold nanoparticles on the catalytic activity of the first generation Grubbs catalyst. Em: 247th ACS National Meeting, 2014, Dallas - EUA.
247th ACS National Meeting, 2014
2. **ARAGÃO, I. B.**, BUFFON, R., ZANCHET, Daniela
Reações de metátese de olefinas catalisadas por rutênio na presença de nanopartículas de ouro Em: 36º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- 36º RASBQ, 2013, Águas de Lindóia.
36º RASBQ- Química sem Fronteiras, 2013
3. **ARAGÃO, I. B.**, FILHO, A. O. F., LIMA, Patrícia Moreira
Influência do teor de Al na dimensão dos cristais e na acidez da zeólita ZSM-5 Em: XXIII Congresso Iberoamericano de Catálise - XXIII CICAT, 2012, Santa Fé - Argentina.
XXIII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2012.
4. **ARAGÃO, I. B.**, LIMA, Patrícia Moreira
Influência da razão Si/Al na síntese da zeólita ZSM-5 nanocristalina Em: 16º Congresso Brasileiro de Catálise - 16º CBCat, 2011, Campos do Jordão.
16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.
5. **ARAGÃO, I. B.**, LIMA, Patrícia Moreira
Síntese de zeólitas nanocristalinas para produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de óleos e gorduras Em: 8º Congresso de Iniciação Científica do DF e XVII Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília, 2011, Brasília.
8º Congresso de Iniciação Científica do DF e XVII Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília, 2011.
6. **ARAGÃO, I. B.**, LIMA, Patrícia Moreira
Síntese de zeólitas nanocristalinas para produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de óleos e gorduras Em: 34º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- 34º RASBQ, 2011, Florianópolis.
34º RASBQ - Química para um mundo melhor - Ano internacional da Química 2011, 2011.

Participação em Congressos

- 34º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 34º RASBQ**, Florianópolis, 2011.
- 8º Congresso de Iniciação Científica do DF e XVII Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília**, Brasília, 2011.
- 36º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 36º RASBQ**, 2013, Águas de Lindóia. **36º RASBQ - Química sem Fronteiras**, 2013.
- 247th ACS National Meeting**, Dallas – EUA, 2014.

Resumo

Nanopartículas (NPs) e os ligantes em sua superfície vêm ganhando espaço como meio suporte devido a suas propriedades que aliam o comportamento da catálise homogênea com a heterogênea. Em longo prazo, imagina-se que o controle do ambiente local de espécies ancoradas na superfície destas NPs possa mimetizar o sítio catalítico de enzimas. Visando explorar a influência do ambiente local, foi avaliado o desempenho do catalisador de Grubbs de primeira geração em duas condições: encapsulado em matriz de sílica e na presença de NPs de ouro (NPs-Au). Apesar das reações de encapsulamento pelo método sol-gel serem rotas bastante exploradas, os resultados não foram encorajadores devido à desativação do complexo de rutênio nas condições de formação do gel, tanto pela via hidrolítica quanto não-hidrolítica. Com relação às NPs-Au, elas foram sintetizadas com misturas de ligantes (1-octanotiol e ácido 3-mercaptopropiônico), mostrando separação de fases dos ligantes, com a formação de domínios (raias). Nos estudos com catalisador de Grubbs em reações de metátese (autometátese do 1-hexeno e polimerização por abertura de anel do 1,5-ciclooctadieno), tanto a presença das NPs-Au como a de tiol livre tiveram influência negativa, levando a sua desativação prematura. Na presença de NPs-Au, houve queda da atividade, chegando a conversões nulas para razões mássicas maiores de que 1 mg de ouro/10 mg de catalisador, estando possivelmente associado à complexação das mercaptanas das NPs-Au com o complexo de rutênio. Buscando viabilizar o ancoramento do catalisador nas NPs-Au, sintetizou-se um ligante carbeno NHC com a funcionalização do esqueleto carbônico posterior do anel com um grupamento alil, que representa a primeira etapa para introdução de grupos funcionais e ancoramento em NPs.

Abstract

The use of nanoparticles (NPs) and their protecting layer as support in catalysis start to be exploited, due to their unique characteristics at the interface of homogeneous and heterogeneous catalysts. At long term, the tuning of the local environment of catalytic species anchored on the surface of NPs may be a way to mimic the active site of enzymes. Aiming to explore the influence of the local environment, we evaluated the activity of the first generation Grubbs catalyst under two conditions: encapsulating it in a silica matrix and in the presence of gold NPs (NPs-Au). Although the heterogenization via the sol-gel method is a well-known and well-explored route, we could not obtain good results due to catalyst deactivation under gel formation in both hydrolytic and non-hydrolytic (nonaqueous) conditions. Considering the NPs-Au, they were synthesized with success using a mixture of ligands (1-octanethiol and 3-mercaptopropionic acid) that showed phase segregation and formation of stripes. The evaluation of the Grubbs catalyst on metathesis reactions (self-metathesis of 1-hexene and ring opening polymerization of 1,5-ciclooctadiene) showed premature deactivation in the presence of both NPs-Au and free thiol. In the presence of NPs-Au, the catalytic activity decreased, achieving null results when weight ratios bigger than 1mg of NPs-Au to 10 mg of catalyst were used, possibly associated to the interaction between the mercaptans and the ruthenium catalyst. To make possible the catalyst anchoring on the NPs-Au surface, a NHC carbene with an allyl group on its carbon backbone was synthesized, corresponding to the first step to introduce functional groups to the catalyst.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	xx
LISTA DE TABELAS	xxiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xxvi
1. INTRODUÇÃO	1
1. 1. Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos	3
1. 1. 1. Encapsulamento	5
1. 1. 2. Ancoramento em Nanopartículas de Ouro	6
1. 2. Nanociência e o Estado da Arte na Heterogeneização.....	9
1. 3. Catalisador de Grubbs, Metátese de Olefinas e Heterogeneização	12
2. OBJETIVOS.....	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
Materiais e Métodos.....	23
3. 1. Encapsulamento do Catalisador.....	23
3. 2. Nanopartículas de Ouro	24
3. 3. Técnicas de Caracterização.....	26
3. 4. Testes Catalíticos.	29
3. 5. Síntese do Ligante.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4. 1. Encapsulamento.	39
4. 1. 1. Sol-gel hidrolítico	40
4. 1. 2. Sol-gel não-hidrolítico	43
4. 2. Nanopartículas de Ouro.....	44
4. 2. 1. Distribuição de Tamanho.....	44
4. 2. 3. Caracterização por RMN de ¹ H	48

4. 3. Testes Catalíticos	52
4. 3. 1. Autometátese do 1-hexeno.....	53
4. 3. 2. Polimerização por metátese com abertura de anel COD	56
4. 4. Síntese do Ligante.	61
4. 4. 1. Síntese do N,N'-dimesitil-1,4-diazabuta-1,3-dieno (DBD)	62
4. 4. 2. Síntese do N, N'-dimesitil-pent-4-eno-1,2-diamina (ADA).....	63
4. 4. 3. Cloreto de 4-alil-1,3-dimesitil-dihidroimidazólio (Alil-H ₂ IMes) ..	64
4. 4. 4. Funcionalização do Alil-H ₂ IMes	68
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
8. ANEXOS	85
8. 1. Anexo I.....	87
8. 2. Anexo II	91
8. 3. Anexo III	94
8. 4. Anexo IV	99
8. 5. Anexo V	102
8. 6. Anexo VI.....	104
8. 7. Anexo VII.....	108

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação de um catalisador a) encapsulado e b) ancorado, em que [M] representa o catalisador.	4
Figura 2 - Exemplos de ancoramento de catalisadores, em que [M] representa o catalisador ancorado.	5
Figura 3 – a) Representação de catálise homogênea, heterogênea e enzimática e b) ancoramento do catalisador [M] na superfície de NPs-Au. Imagem adaptada ¹⁹	7
Figura 4 - a) Organocatalisador ancorado em NPs-Au e reação ilustrada de redução da imina utilizada ²² ; e b) Complexo de rutênio ancorado em NPs-Au ²³	8
Figura 5 - Catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração ancorado em NPs-Au, utilizados para a reação ilustrada. ²⁴	9
Figura 6 - a) NPs-Au raiadas, em que o ancoramento de dois tipos de ligantes leva à formação de domínios alternados, ou raias, na superfície das NPs; b) aumento da entropia interfacial em partículas raiadas. Imagem adaptada ³¹	11
Figura 7 – NPs de Janus, imagem adaptada ³¹	11
Figura 8 - Reações de metátese de olefinas, em que: RCM é metátese com fechamento de anel, do inglês, <i>Ring Closing Metathesis</i> ; ROMP é polimerização por metátese com abertura de anel, do inglês, <i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i> ; ROM é metátese com abertura de anel, do inglês, <i>Ring Opening Metathesis</i> ; CM é metátese cruzada, do inglês, <i>Cross Metathesis</i> ; e ADMET é metátese de dienos acíclicos, do inglês, <i>Acyclic Diene METathesis</i>	12
Figura 9 - Catalisadores de Grubbs a) primeira, b) segunda e c) terceira geração; e catalisadores de Hoveyda-Grubbs de a) primeira e b) segunda geração, em que Cy = ciclohexil e Mes = 2,4,6-trimetilfenil.	13
Figura 10 - Ciclo catalítico genérico para metátese de olefinas catalisada por alquilidenos de rutênio. ⁴²	15
Figura 11 - Complexo de rutênio modificado.	31
Figura 12 - Visão geral da estratégia de síntese das NPs-Au funcionalizadas.	32
Figura 13 - Síntese do diazabutadieno (DBD)	32
Figura 14 - Síntese da alildiamina (ADA)	33

Figura 15 - Síntese do Cloreto de Alil-Dihidroimidazólio (Alil-H ₂ IMes).....	34
Figura 16 - Esquema para obtenção de HCl em THF seco*, em que utilizaram-se borbulhadores preenchidos com H ₂ SO ₄ para secagem do gás.	35
Figura 17 – Mecanismo sol-gel hidrolítico. ⁵⁰	40
Figura 18 – a) Encapsulamento hidrolítico: espectro de RMN ²⁹ Si, ¹ H/ ²⁹ Si CPMAS, 15 kHz; e b) Encapsulamento não hidrolítico: RMN de ²⁹ Si, ¹ H/ ²⁹ Si CPMAS, 10 kHz.....	42
Figura 19 – Representação de algumas espécies de silício encontradas em um espectro de RMN de ²⁹ Si.....	42
Figura 20 – Mecanismo sol-gel não-hidrolítico, onde M= Si. ⁵²	43
Figura 21 – a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e a respectiva distribuições de tamanho NPs-Au protegidas por octanotiol; b) replicata da mesma síntese para atestar reprodutibilidade.	45
Figura 22 - Espectro de IV do OT e de NPs-Au recobertas por OT, linha de base corrigida.	46
Figura 23 - a) Imagem adaptada da literatura ⁵⁵ exemplificando a distribuição raiada e a influência no deslocamento da banda ν CH ₂ simétrico e b) deslocamento da banda simétrica do estiramento metilênico das NPs-Au 0%, 50% e 80% MPA.....	47
Figura 24 - Espectros de RMN de ¹ H em C ₆ D ₆ , 250 MHz, de uma NPs-Au 0% MPA/OT (em cima) e do octanotiol puro (embaixo).....	50
Figura 25 - Espectro de RMN de ¹ H em C ₆ D ₆ , 250 MHz, de soluções com razões molares [Ru]:[OT] de a) 1:200, b) 1:1, c) 1:0,5, d) 1:0,1 e e) 1:0.	50
Figura 26 - Metátese de olefinas, ciclo catalítico simplificado, com hidrogênio do carbono alfa do alquilideno em destaque.	51
Figura 27 - Possível rota de decomposição do catalisador na presença de tióis livres.	52
Figura 28 - Reação de autometátese do 1-hexeno.....	53
Figura 29 - Conversão das reações de autometátese do 1-hexeno com razão molar de 1:100, [Ru]:[1-hexeno], na ausência e na presença de NPs-Au.	54
Figura 30 - Espectros de RMN de ³¹ P: a) Grubbs 1 ^a geração em C ₆ D ₆ / 250 MHz e pós-autometátese na b) presença e c) ausência de NPs-Au em THF com capilar de D ₂ O / 250 MHz.....	55

Figura 31 - Reação de polimerização por metátese com abertura de anel do COD com os respectivos deslocamentos químicos apontados nas estruturas.	56
Figura 32 - Conversão das reações na ausência e na presença de NPs-Au.	57
Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 , 400 MHz, de 5 mg do complexo de Grubbs na presença de 6 mg de NP-Au. A seta indica o hidrogênio do carbono alfa do alquilideno. Para melhorar a estatística e confirmar o desaparecimento do pico a última aquisição foi feita com 4 vezes mais varreduras do que as demais, ou seja, 64 varreduras.	58
Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 , 400 MHz, de 5 mg do complexo de Grubbs na ausência de NP-Au.....	59
Figura 35 - RMN de ^1H <i>in situ</i> das reações de ROMP do COD na presença (acima) e na ausência (abaixo) de NPs-Au. As setas indicam a evolução temporal dos picos.....	60
Figura 36 - Curvas de conversão na ROMP do COD obtidas por RMN de ^1H <i>in situ</i>	60
Figura 37 - Representação do produto diazabutatieno (DBD).....	62
Figura 38 - Estrutura da alildiamina (ADA).	63
Figura 39 - Estrutura base de algumas substâncias sintetizadas. As estruturas de interesse são: metil- H_2I onde, $\text{R} = \text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{isopropil}$ e dimetil- H_2I , em que, $\text{R} = \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{metil}$	65
Figura 40 - Estrutura do Alil- H_2IMes	66
Figura 41 – Estrutura de Newman para a espécie metil- H_2I (esquerda) e representação do impedimento estérico do grupo mesitol no substituinte alílico do anel imidazólico (direita).	67
Figura 42 – Possíveis rotas de funcionalização do Alil- H_2IMes : a) epoxidação, b) hidratação ou c) hidrossililação da dupla ligação.	69
Figura 43 – Esquema de funcionalização da L-prolina com um grupamento tiol.....	75
Figura A 1- Isotermas de Adsorção e Desorção do sólido obtido pelo método sol-gel não-hidrolítico.	93
Figura A 2 – Esquema das reações realizadas nos testes de funcionalização do ligante Alil- H_2IMes . Reação 1, Adição radicalar de ácido tioacético; Reação 2, Metátese cruzada; e Reação 3, Ozonólise.	94

Figura A 3 – Aparato de Ozonólise.....	96
Figura A 4 – Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 250 MHz do AcS-Alil.	97
Figura A 5 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 250 MHz do AcS-Alil.	98
Figura A6 - RMN de ^1H , C_6D_6 , -400 MHz, ROMP do COD na ausência (em cima) e na presença (embaixo) de NPs-Au. Espectros normalizados pelo pico em 5,58 ppm, para melhor visualização.....	99
Figura A7 - RMN de ^1H , C_6D_6 , -400 MHz, ROMP do COD, exemplo do espectro completo. Neste espectro observam-se os picos referentes ao COD, ao poly(COD), ao catalisador de Grubbs de primeira geração e resíduos do solvente deuterado.....	100
Figura A8 - RMN de ^{31}P , C_6D_6 , 250 MHz, ROMP do COD na presença de NPs-Au.	101
Figura A9- RMN de ^1H do composto representado, CDCl_3 , 400 MHz.....	102
Figura A10 - RMN de ^{13}C do composto representado, CDCl_3 , 400 MHz.....	103
Figura A11 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto ADA:	104
Figura A12 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do composto ADA: ...	105
Figura A13 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C DEPT 135 do composto ADA:	106
Figura A14 - Espectro no IV do ADA, filme líquido em NaCl.....	107
Figura A15 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto Alil- H_2IMes :	108
Figura A16 - COSY, CDCl_3 , 600 MHz do composto Alil- H_2IMes	109
Figura A17 - HSQC, CDCl_3 , ^1H -600 MHz do composto Alil- H_2IMes	110
Figura A18 - RMN de ^{13}C e DEPT 135°, CDCl_3 , ^1H -600 MHz do composto Alil- H_2IMes	111

Lista de Tabelas

- Tabela 1 – Sumário dos espectros de RMN de ^1H , 250 MHz com identidades sugeridas através de dados tabelados⁶⁴ e integração dos picos, onde, s= singlete, m = multipeto e dd= duplo dupleto.64
- Tabela 2 – Sumário dos espectros de RMN de ^{13}C {H} e DEPT 135°, 250 MHz em CDCl_3 com identidades sugeridas considerando dados tabelados⁶⁴, em que C_{qt} , $\text{C}_{\text{ímp}}$ e C_{par} são, respectivamente, carbonos quaternários, carbonos com números de hidrogênios ímpar, ou seja, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}$, e carbonos com números pares de hidrogênios, ou seja, $-\text{CH}_2$64
- Tabela 3 - Atribuições do RMN de ^{13}C , DEPT 135° e HSQC, em que os símbolos (+), (-), e (0) são, respectivamente, picos positivos, negativos e ausentes no espectro e as siglas *orto-CH₃*, *para-CH₃* e *meta-CH* representam, respectivamente, os carbonos metílicos do grupo mesitol em *orto* e *para* e o carbono *meta* do anel aromático, já as siglas, *ipso-Cqt*, *orto-Cqt*, *meta-Cqt* e *para-Cqt* referem-se aos respectivos carbonos quaternários. Em caso de representação com vários carbonos, o carbono atribuído destaca-se em vermelho e, nos casos em que o campo atribuição é preenchido por um deslocamento químico entre parênteses, este representa o pico no RMN de ^1H com que este carbono acopla.....67

Lista de Abreviaturas

[Ru]	Complexo de Rutênio
ADA	N, N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)pent-4-eno-1,2-diamina
AIBN	Azobisisobutironitrila
Alil-H₂IMes	Cloreto de 4-allil-1,3-dimesitil-dihidroimidazólio
^tBuOK	Tert-butóxido de potássio
BET	Teoria de Brunauer–Emmett–Teller
COD	1,5-Cicloocadieno
COSY	Espectroscopia de Correlação
CM	Metátese cruzada
CPMAS	Somatório dos experimentos: polarização cruzada e ângulo mágico de spin
Cy	Ciclohexil
DBD	N,N'-bis(trimetilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadieno
DEPT	do inglês, <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
Dimetil-H₂I	4,4-dimetil-1,3-dimesitil-dihidroimidazólio
EtOH	Etanol
FID	Detector de ionização em chama
GC-FID	Cromatografia/Cromatógrafo a Gás acoplado ao detector FID
HPDEC	do inglês, <i>High Power DECoupling pulse program</i>
HSQC	Espectroscopia de correlação heteronuclear single-quantum
IV	Infravermelho

KHMDS	Hexametildisilazano de potássio
MeOH	Metanol
Mesitil	2,4,6-Trimetilfenil
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
Mes-NH₂	2,4,6-trimetilfenilamina ou mesitilamina
Metil-H₂I	4-metil-1,3-diisopropil-dihidroimidazólio
Norborneno	Biciclo[2.2.1]hept-2-eno
NPs	Nanopartículas
NPs-Au	Nanopartículas de Ouro
OT	1-Octanotiol
PCy₃	Triciclohexilfosfina
Poli(COD)	Produto obtido pela polimerização do ciclooctadieno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROMP	Polimerização por metátese de abertura de anel
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS	Tetraetilortossilicato
TON	do inglês, <i>turnover number</i>
TOF	do inglês, <i>turnover frequency</i>
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

1. Introdução

1. 1. Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos

Em geral, catalisadores homogêneos são complexos metálicos mononucleares solúveis, como por exemplo, alquilidenos de rutênio para metátese de olefinas¹, ou moléculas orgânicas como a L-prolina em reações aldol². Estes catalisadores têm sítios ativos bem definidos e são compostos por moléculas discretas, cuja própria natureza facilita a sua modificação e ajuste de seletividade e atividade. Além disso, raramente observam-se desafios referentes à transferência de massa e calor neste tipo de sistema monofásico.³

Por sua vez, catalisadores heterogêneos são compostos por metais, normalmente suportados, ou por óxidos, como por exemplo, nanopartículas de ouro para oxidação de CO⁴ e zeólitas para o craqueamento catalítico⁵. Estes materiais costumam ser mais baratos devido à sua alta reciclabilidade e facilidade de separação, de maneira que suas vantagens sobrepõem as suas limitações, que incluem problemas difusionais, de transferência de calor e dificuldade de estudo do mecanismo de reação.³ Isso tem reflexo direto na utilização industrial dos catalisadores, onde catalisadores heterogêneos são mais frequentemente utilizados^{6,7}, pois a separação dos complexos homogêneos (se possível) aumenta o número de operações unitárias e torna o processo mais oneroso.

Surge, assim, uma tendência de fixação, ou imobilização, de catalisadores homogêneos por técnicas de heterogeneização. Essa técnica planeja facilitar a separação do catalisador do meio reacional, evitando a contaminação do produto final e facilitando sua purificação, unindo a catálise homogênea e a heterogênea.

Duas das principais técnicas de heterogeneização de catalisadores são: o encapsulamento e o ancoramento em sólidos. O encapsulamento, também chamado de imobilização, envolve a oclusão de um catalisador em uma matriz porosa, de modo que o substrato possa permear o suporte ao encontro do sítio ativo e o produto possa permear em sentido inverso. Isto pode ser feito, por exemplo, através do crescimento de uma

matriz polimérica ou de sílica em torno do catalisador homogêneo (Figura 1a). A espécie ancorada permanece no suporte como um “navio em uma garrafa”, e a lixiviação é evitada porque os poros e cavidades não são grandes o suficiente para a saída do catalisador. A principal vantagem deste tipo de estratégia está ligada a sua considerável simplicidade, pois não são necessárias modificações na estrutura do catalisador, e as condições de formação da matriz suporte podem ser relativamente brandas.

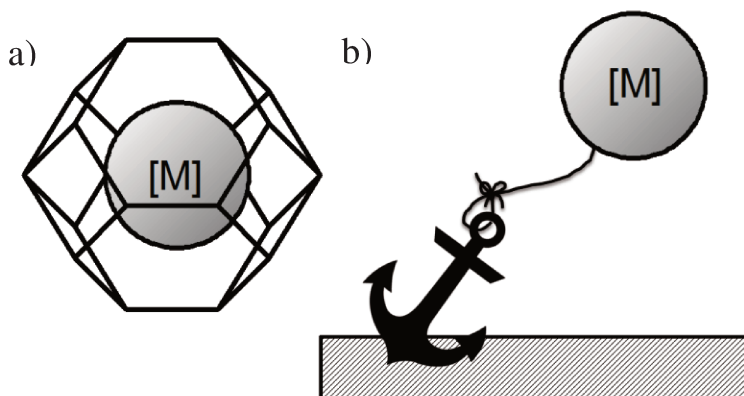


Figura 1 - Representação de um catalisador a) encapsulado e b) ancorado, em que [M] representa o catalisador.

Analogamente, o ancoramento de um catalisador envolve a ligação deste a um suporte através de um grupo funcional introduzido no catalisador (Figura 1b), de maneira que o ancoramento pode ser feito através da utilização de ligantes modificados que interagem com a matriz suporte através de ligações covalentes, ligação de hidrogênio ou atração eletrostática (Figura 2). Neste caso, o catalisador mantém-se ligado ao sólido, superfície ou matriz através de uma interação direta, tendo como maior vantagem uma maior exposição do sítio ativo, com menores restrições difusivas e menor restrição estérica de substratos e produtos.

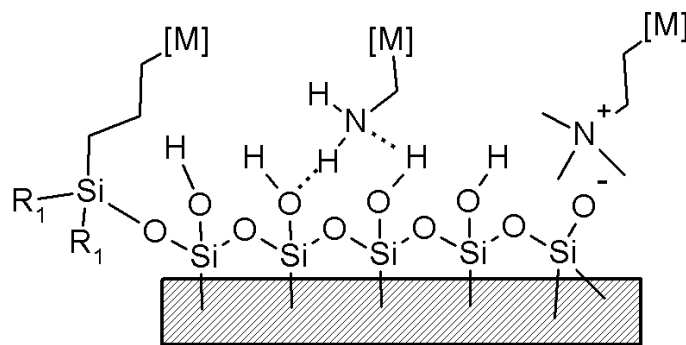


Figura 2 - Exemplos de ancoramento de catalisadores, em que [M] representa o catalisador ancorado.

1. 1. 1. Encapsulamento

Dentre as diversas técnicas de encapsulamento em diferentes matrizes, destaca-se o encapsulamento em matriz de sílica pelo método do sol-gel, sendo mais comum o chamado de método hidrolítico⁸⁻¹⁰ em que utilizam-se moléculas de água para hidrolisar um precursor de silício. Outro método, chamado de método não-hidrolítico ou não-aquoso¹¹⁻¹⁴, ocorre na ausência de água e a condensação é efetuada pela reação direta entre precursores de silício (um tetra-halogenado e o outro tetraalquilortossilicato). Em ambos obtém-se o material heterogeneizado pela formação do sol-gel na presença do catalisador em solução, de modo que parte das espécies em solução ficarão oclusas no sólido e, se a estrutura do sólido formada for porosa e com canais de interligação pelos quais os reagentes e os produtos possam difundir, obtém-se um sólido com atividade catalítica.

Por exemplo, Teixeira e colaboradores⁸, em 2002, heterogeneizaram o complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ pelo método sol-gel em matrizes de sílica e matrizes híbridas orgânico-inorgânico. Utilizaram o método hidrolítico com tetraetilortossilicato como fonte de silício e catálise ácida/básica para formação das matrizes, obtendo catalisadores ativos na epoxidação do cis-cicloocteno com resultados semelhantes à reação em fase homogênea (*turnover number*, TON, em torno de 70 h^{-1} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e proporção molar de

[Mo]:[Peróxido]:[olefina] = 1:80:1000). O catalisador pôde ser utilizado por duas corridas sem queda drástica de atividade, entretanto, devido à sua lixiviação as reações seguintes tivera, decréscimos significativos na atividade. Já Fisch e colaboradores¹⁴, em 2009, imobilizaram o complexo metalocênico Cp_2ZrCl_2 em uma matriz de óxido misto SiO_2-TiO_2 pelo método não-hidrolítico. Curiosamente, o suporte/matriz, composto de um óxido redutível, interagiu com o catalisador e auxiliou na polimerização do etileno.

1. 1. 2. Ancoramento em Nanopartículas de Ouro

A heterogeneização de catalisadores homogêneos através do seu ancoramento na superfície de NPs-Au é um tema atual que tem despertado interesse pela possibilidade de buscar o controle do ambiente químico local próximo à espécie ancorada¹⁵⁻¹⁷. NPs-Au recobertas por alcanotióis com tamanhos controlados e alta estabilidade podem ser sintetizadas pelo método de Brust e Schiffrin¹⁸ (ver item 1.2). A escolha do agente protetor permite o ajuste fino da polaridade da partícula e determina as propriedades do meio em torno do catalisador ancorado, mimetizando assim o sítio ativo de enzimas. Ao mesmo tempo, possibilita a reciclagem do catalisador pela precipitação das NPs e centrifugação, aliando, assim, as características da catálise homogênea, heterogênea e enzimática (Figura 3).

Alguns relatos interessantes podem ser encontrados na literatura sobre o ancoramento de complexos metálicos e de organocatalisadores na superfície das NPs-Au^{16,20,21}. Por exemplo, Malkov e colaboradores²², em 2009, heterogeneizaram um organocatalisador para redução de iminas (Figura 4a) através da modificação de um catalisador homogêneo quiral com ácido lipóico. O ancoramento possibilitou a separação do catalisador ancorado por centrifugação, e a partir do quarto ciclo observou-se uma queda do excesso enantiomérico; entretanto, observou-se uma

conversão de 90% e excesso enantiomérico de 80% no produto formado, que se assemelha aos resultados obtidos em fase homogênea com um catalisador similar (85% de conversão e 91% de excesso enantiomérico).²²

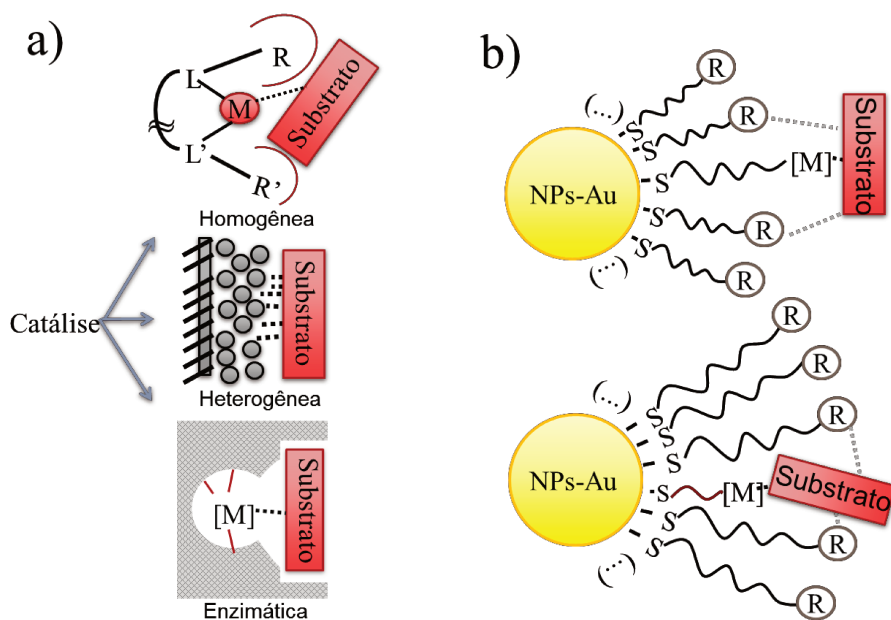


Figura 3 – a) Representação de catálise homogênea, heterogênea e enzimática e b) ancoramento do catalisador [M] na superfície de NPs-Au. Imagem adaptada¹⁹.

Dentre os primeiros trabalhos publicados neste tópico, destaca-se o trabalho de Bartz e colaboradores²³, em 1998, que sugere o ancoramento de um complexo dinuclear de rutênio através de um ligante hexadieno (Figura 4b). O estudo de Bartz na polimerização por abertura de anel do norborneno apresentou TOF* (*turnover frequency*) de 15000 h⁻¹ (conversão de 60% em 60 minutos) e 2990 h⁻¹ (conversão de 30% em 5 minutos) para o catalisador ligado ao colóide e para o catalisador livre em solução, respectivamente. Desta maneira, apesar dos TOFs terem sido obtidos em condições experimentais completamente diferentes, tendo também sido considerado que todo o catalisador adicionado estava disponível para a reação em fase heterogênea, ou

* - Detalhes sobre conceitos em catálise podem ser encontrados no Anexo I

semi-heterogênea, este estudo pioneiro mostrou que catalisadores ancorados podem ter atividade semelhantes, ou até maiores, quando comparados às espécies em fase homogênea.

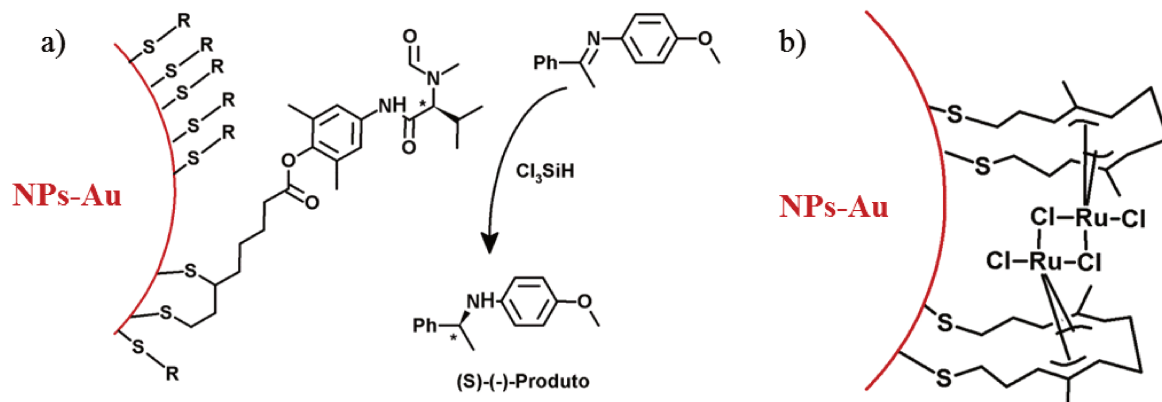


Figura 4 - a) Organocatalisador ancorado em NPs-Au e reação ilustrada de redução da imina utilizada²²; e b) Complexo de rutênio ancorado em NPs-Au²³.

Um outro exemplo recente de ancoramento de catalisadores para metátese de olefinas em NPs-Au foi realizado com o catalisador *bumerangue* representado na Figura 5.²⁴ O catalisador suportado apresentou conversões na reação de fechamento de anel semelhante aos do catalisador em fase homogênea, com a vantagem de poder ser isolado e re-utilizado. Somente após 6 ciclos foram observadas perdas de atividade, sendo atribuída à lixiviação durante a separação e precipitação das NPs após e durante a reação. Esses resultados ilustram o grande potencial das NPs-Au protegidas por uma monocamada de ligantes como suporte.

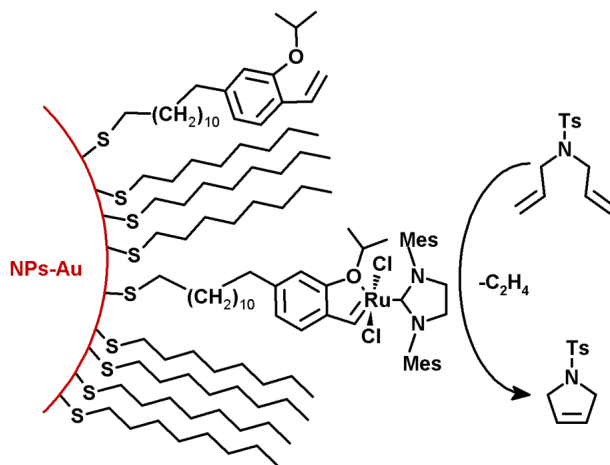


Figura 5 - Catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração ancorado em NPs-Au, utilizados para a reação ilustrada.²⁴

1. 2. Nanociência e o Estado da Arte na Heterogeneização

Apesar dos relatos da utilização das NPs no século IV, em Roma, e nos anos 1680, na Alemanha, foram os trabalhos de Faraday com NPs-Au que marcaram o início da química moderna de colóides e a nanociência.²⁵ A nanociência e a nanotecnologia são termos comumente utilizados e fazem referência a compreensão exploração racional das propriedades dos nanomateriais, e, devido à sua popularização, vêm sendo definidos pelas entidades internacionais de padronização. Simplificadamente, define-se um nanomaterial (ou nano-objeto) como aquele em que uma ou mais de suas dimensões estão na nanoescala (em torno de 1 a 100 nm), de modo que suas propriedades podem (ou não) ser dependentes do tamanho.^{26,27}

Durante os anos 1990, com a evolução dos métodos sintéticos e de caracterização, as NPs-Au foram popularizadas, ganhando, assim, ainda mais espaço em diversas áreas no meio acadêmico: bioquímica²⁸, ciência de materiais e catálise são alguns exemplos²⁹. Dentre os métodos sintéticos em destaque na década de 1990 estão os trabalhos de Brust e Schiffrin¹⁸. Este método envolve a redução do íon

tetracloroaurato(III) na presença de alcanotióis, tendo grande semelhança ao sistema bifásico de Faraday²⁹. Por esta rota produzem-se NPs-Au protegidas por alcanotióis com alta estabilidade, estreita distribuição de tamanhos e morfologia definida, devido à forte interação ouro-enxofre, que tende à covalência, pois é fruto de uma interação entre dois átomos moles (escala de acidez e basicidade de Pearson).

Como é de se esperar, a presença dos tióis ligados à superfície das NPs-Au pode modificar diversas das suas características. A interação das cadeias laterais do agente protetor e seu poder de recobrimento podem estabilizar as NPs, podendo modificar a polaridade da partícula e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade dos colóides em solventes de diferentes polaridades. Além disso, a utilização de uma mistura de ligantes como agente protetor dá origem a uma série de novos materiais com propriedades únicas e inovadoras.³⁰

Os estudos publicados pelo grupo do Professor Francesco Stelacci, *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, Suíça, revelaram que o ancoramento de dois diferentes ligantes na superfície das NPs-Au pode levar à formação de domínios alternados (Figura 6a).³⁰ Essa separação de fases e formação de raias é um arranjo no equilíbrio termodinâmico, onde um balanço entre contribuições entrópicas e entálpicas determinam a conformação dos ligantes na superfície.

O fator de entalpia é função do empacotamento entre as cadeias de ligantes e, na maioria dos casos, favorece a interação entre moléculas semelhantes e promove a separação de fases; o fator entrópico é influenciado pela maior liberdade rotacional derivada da diferença de tamanho entre as cadeias dos ligantes e do ângulo de curvatura da partícula (Figura 6b) o que favorece a interação entre cadeias diferentes.³¹ Se o fator entrópico for muito maior, o arranjo dos ligantes na superfície será uma distribuição homogênea, se o termo entálpico for maior, ocorre a separação de fase, que se for

completa leva a formação de NPs de Janus³¹ (Figura 7). O balanço entre os dois termos pode dar origem à NPs raiadas.

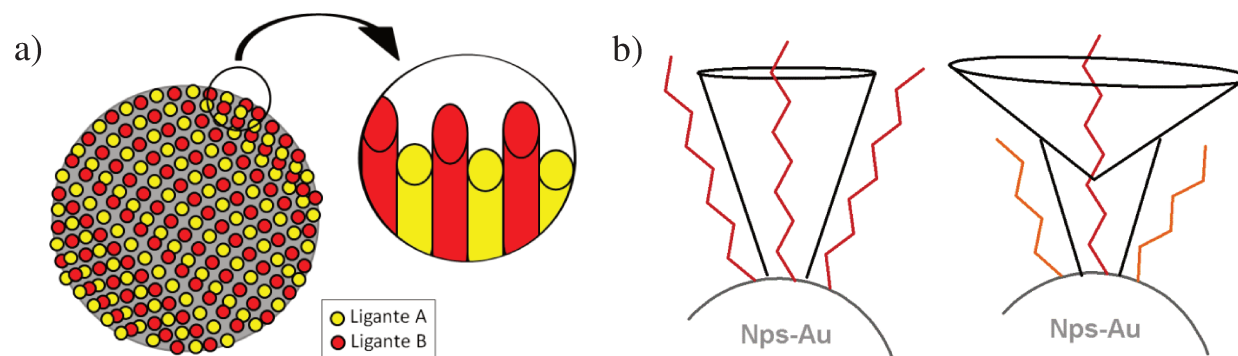


Figura 6 - a) NPs-Au raiadas, em que o ancoramento de dois tipos de ligantes leva à formação de domínios alternados, ou raias, na superfície das NPs; b) aumento da entropia interfacial em partículas raiadas. Imagem adaptada³¹.

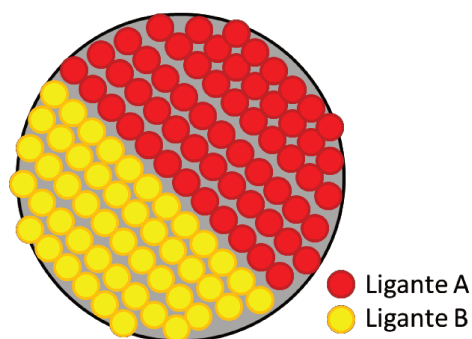


Figura 7 – NPs de Janus, imagem adaptada³¹.

Se os diferentes ligantes na superfície das NPs-Au raiadas possuírem propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas distintas e um tiol ω -funcionalizado for utilizado para ancorar o catalisador na superfície dessas NPs, pode-se mimetizar o ambiente local dos sítios ativos de enzimas, podendo haver o controle do substrato que tem acesso ao sítio. Isso amplia enormemente o estudo e exploração do ancoramento de catalisadores homogêneos, podendo levar a resultados inovadores.

1. 3. Catalisador de Grubbs, Metátese de Olefinas e Heterogeneização

Quando se tem em vista o mercado de síntese, química fina e farmacologia, as reações de metátese de olefinas são ferramentas interessantes e, muitas vezes, imprescindíveis. Isto é devido sua capacidade de formar eficientemente ligações carbono-carbono em polímeros, moléculas pequenas e macromoléculas.³² Genericamente, a metátese de olefinas envolve o intercâmbio dos grupamentos substituintes em dois alcenos, o que possibilita a formação de diversos subtipos de metátese de olefinas, como ilustrado na Figura 8.

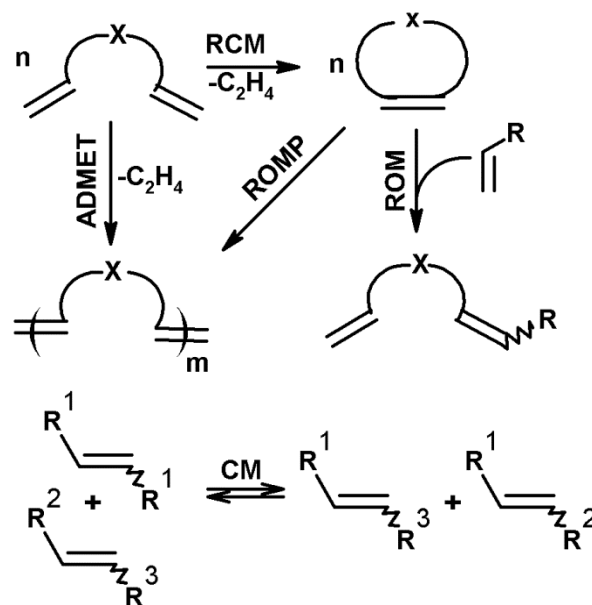


Figura 8 - Reações de metátese de olefinas, em que: RCM é metátese com fechamento de anel, do inglês, *Ring Closing Metathesis*; ROMP é polimerização por metátese com abertura de anel, do inglês, *Ring Opening Metathesis Polimerization*; ROM é metátese com abertura de anel, do inglês, *Ring Opening Metathesis*; CM é metátese cruzada, do inglês, *Cross Metathesis*; e ADMET é metátese de dienos acíclicos, do inglês, *Acyclic Diene METathesis*.

Desde seu início, com seus primeiros registros datando da metade dos anos 1950³³, esta reação apresentou grande importância comercial visto o baixo custo e a facilidade de preparação dos primeiros catalisadores. Estes eram à base de metais em alto estado de oxidação, caracterizados por uma alta acidez de Lewis, por exemplo, WCl_6/Bu_4Sn e $WOCl_4/EtAlCl_2$, que deram origem aos alquilidenos de Schrock, primeiros catalisadores de metátese de olefinas bem definidos. Entretanto, por serem extremamente oxofílicos a utilização destes em olefinas funcionalizadas era limitada³².

Em 1992, o grupo de pesquisa do Professor Robert H. Grubbs, CALTECH (*California Institute of Technology*), reportou, pela primeira vez, a utilização eficiente de um catalisador de rutênio contendo um ligante alquilideno em reações de metátese de olefinas.³⁴ Este complexo (Figura 9a) foi batizado de catalisador de Grubbs de primeira geração e, como seria de se esperar, impulsionou ainda mais as pesquisas nesta área devido ao seu grande potencial para uso industrial.

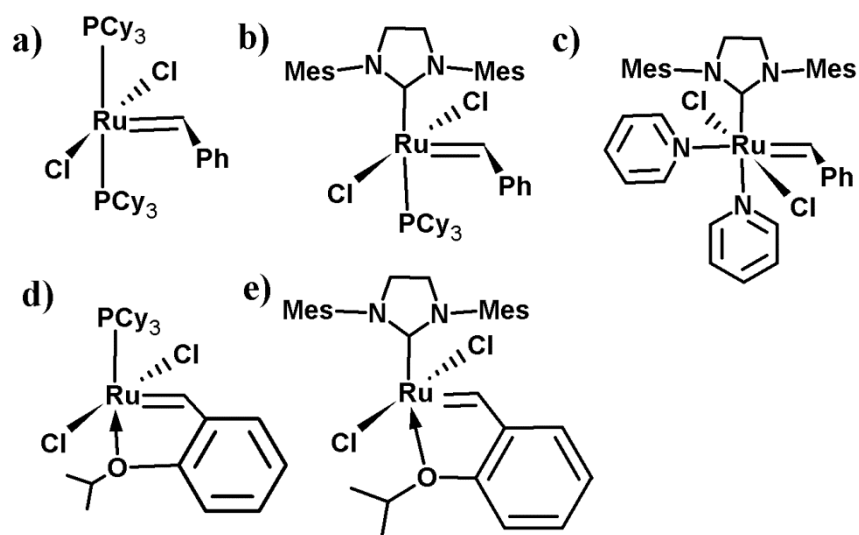


Figura 9 - Catalisadores de Grubbs a) primeira, b) segunda e c) terceira geração; e catalisadores de Hoveyda-Grubbs de a) primeira e b) segunda geração, em que Cy = ciclohexil e Mes = 2,4,6-trimetilfenil.

Alguns dos catalisadores que surgiram nos últimos anos são mostrados na Figura 9. De um modo geral, a presença de um ligante carbeno NHC caracteriza um catalisador de segunda geração, e a substituição das fosfinas por um o-isopropoxifenilmetileno ou uma piridina caracterizam os catalisadores de Hoveyda-Grubbs e Grubbs de terceira geração, respectivamente.

As fronteiras de utilização dos catalisadores de Grubbs vão se expandindo cada vez mais e, paralelamente, desafios também surgem. A indústria farmacêutica e a toxicidade à vida marinha e contaminação do solo provocados por metais pesados, como o rutênio, ainda são um desafio, pois, ainda que em pequenas quantidades estes podem acarretar problemas ambientais e, mesmo em concentração a nível de traço, podem gerar problemas de saúde quando se trata da síntese de fármacos. Algumas alternativas já foram estudadas e entre elas está o ancoramento do catalisador em sólidos inorgânicos, como sílica³⁵⁻³⁹, em polímeros, como poliestireno⁴⁰, e sua utilização em meios alternativos, como em líquidos iônicos imidazólicos⁴¹.

Além destas necessidades, tem-se que essas reações de metátese catalisadas por complexos de rutênio, devido à natureza de seu ciclo catalítico (Figura 10) são extremamente dependentes das características do meio reacional.

A liberação de um sítio de coordenação pela dissociação de uma fosfina, por exemplo, e a consequente coordenação de um alceno são etapas fundamentais para que uma ciclometalação ocorra e o produto seja formado. O ambiente químico local em que o catalisador está inserido influencia fortemente as suas propriedades, pois pode propiciar a descoordenação e oferecer um ambiente livre de competição para a coordenação do substrato, favorecendo a catálise.

Nesse contexto se insere esse projeto, que tem como motivação a busca por propriedades diferenciadas e inovadoras de catalisadores homogêneos pelo seu ancoramento e controle do ambiente local.

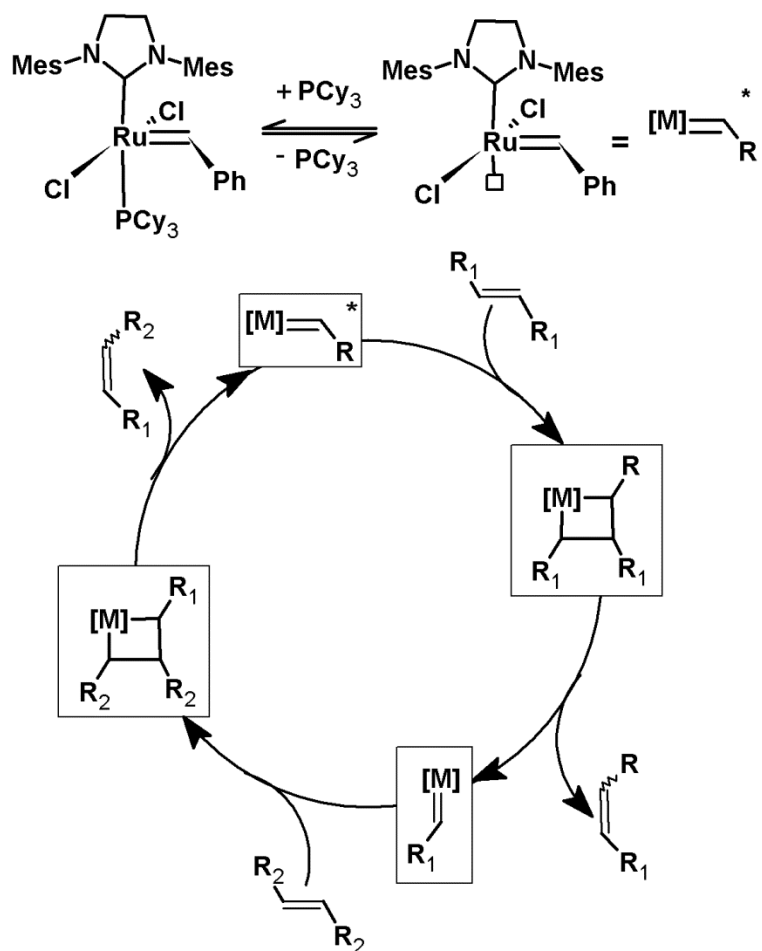


Figura 10 - Ciclo catalítico genérico para metátese de olefinas catalisada por alquilidenos de rutênio.⁴²

2. Objetivos

Este é o primeiro trabalho de uma linha de pesquisa que está sendo implementada no grupo, com o objetivo geral de explorar a imobilização de catalisadores homogêneos e o impacto da imobilização em suas propriedades. Os estudos a longo prazo preveem o estudo da influência da formação de raias em NPs-Au protegidas por uma mistura de ligantes e das propriedades do ambiente local próximo ao catalisador, o que visa mimetizar o sítio ativo de enzimas pelo controle das propriedades hidrolíticas e hidrofóbicas dos ligantes. Neste trabalho de mestrado, o objetivo foi avaliar o desempenho do catalisador de Grubbs de primeira geração em reações de metátese de olefina em duas condições: encapsulado em matriz de sílica e na presença de NPs de ouro (NPs-Au). Especificamente:

- imobilização do catalisador de Grubbs por encapsulamento em sílica pelo método hidrolítico e não-hidrolítico;
- síntese de NPs de Au raiadas e caracterização;
- aplicação do catalisador de Grubbs encapsulado e na presença de NPs de Au em reações de metátese (autometátese do 1-hexeno e polimerização por abertura de anel do 1,5-ciclooctadieno);
- síntese de um ligante carbeno NHC com a funcionalização do esqueleto carbônico posterior do anel com um grupamento alil (primeira etapa para introdução de grupos funcionais no catalisador de Grubbs e seu ancoramento em NPs).

3. Parte Experimental

Materiais e Métodos

3. 1. Encapsulamento do Catalisador

A formação de uma matriz de sílica em torno do catalisador pelo método sol-gel é um método eficiente e rápido para heterogeneização de catalisadores homogêneos. Neste não há a necessidade de modificação do complexo, ou de seus ligantes, o que evita a modificação de suas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, não altera sua estabilidade e atividade.

A formação desta matriz pode ser dada por métodos na presença de água ou não, dependendo apenas da estabilidade da espécie química nas condições de formação do gel.

3. 1. 1a. Encapsulamento hidrolítico

As tentativas de encapsulamento por esta técnica basearam-se em diversos trabalhos já publicados^{8,36,43}. Os testes executados não forneceram encorajadores (alguns exemplos são descritos no Anexo II), porém, pode-se exemplificar as tentativas da seguinte forma:

° *Método 1*, utilizando tetraetilortossilicato (TEOS), EtOH e $(\text{AcO})_2\text{Sn}(\text{Bu})_2$

Adicionaram-se TEOS (fonte de silício), água, etanol (para facilitar a homogeneização do sistema) e o complexo de rutênio dissolvido em uma pequena quantidade de tetrahidrofurano (THF) a um Schlenk, seguido pela adição de $(\text{AcO})_2\text{Sn}(\text{Bu})_2$, utilizado como catalisador de condensação. Após a gelificação, procedeu-se com a lavagem do sólido em Soxhlet. A lavagem foi feita com THF e foi

interrompida somente duas horas após o solvente de lavagem não apresentar coloração, garantindo que todo o rutênio não encapsulado fosse eliminado.

Seguindo esse procedimento, foram feitas duas reações, uma com a razão molar 1 [Ru] : 8950 TEOS : 43000 EtOH : 56000 H₂O e a outra com 10 vezes mais rutênio, 1 [Ru] : 895 TEOS : 4300 EtOH : 5600 H₂O.

3. 1. 1b. Encapsulamento não-hidrolítico

O teste executado com o método sol-gel não-hidrolítico foi baseado em metodologias da literatura^{14,44}. Como não foram encontradas informações sobre as propriedades texturais do sólido formado e, sabendo do impacto destas nas propriedades catalíticas, executou-se uma síntese ‘branco’, na ausência do catalisador a ser encapsulado (catalisador de Grubbs). Nesta síntese utilizou-se cloreto de ferro(III) anidro como catalisador de condensação, dissolvido em tolueno seco e adicionaram-se as fontes de silício, SiCl₄ e TEOS, para condensação e formação da rede polimerizada pela eliminação de cloreto de etila (método da eliminação de haletos de alquila). A temperatura de reação foi de 70 °C, que foi mantido até a gelificação e, então, procedeu-se com a lavagem por extração Soxhlet, para eliminação dos cloretos de etila e do catalisador de condensação. A confirmação da condensação pôde ser dada por RMN de ²⁹Si no estado sólido.

3. 2. Nanopartículas de Ouro

Podem ser encontradas na literatura diversos métodos de síntese de NPs-Au⁴⁵, como por exemplo, o método bifásico de Brust e Schiffrin.⁴⁶ Neste método utiliza-se um sistema bifásico água-tolueno, onde o ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) é transferido da

fase aquosa à orgânica com o auxílio de um catalisador de transferência de fase, normalmente um sal de amônio de cadeia longa, e boroidreto de sódio, é utilizado como agente redutor. Com a adição do agente redutor, a reação se dá na interface dos líquidos e o Au(III) é reduzido a Au(0) na presença de alcanotióis, que formam NPs-Au altamente estáveis na fase apolar e com estreita distribuição de tamanho. Uma das desvantagens deste método, quando se trata de um recobrimento das partículas com uma mistura de ligantes é a dificuldade do controle preciso da concentração dos ligantes em cada uma das fases, pois estas dependem do coeficiente de partição de cada uma das espécies no meio. Além disso, exige a presença de um agente de transferência de fase que pode atuar também como ligante. Desta maneira, neste trabalho, as NPs-Au foram sintetizadas segundo um método monofásico descrito na literatura⁴⁷, priorizando o controle de concentrações e composição dos ligantes ao controle da distribuição de tamanhos. Para a síntese das NPs-Au foram utilizados os ligantes 1-octanotiol (OT) e ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), mantendo-se constante o número de mols de ligante utilizado ($n_{OT} + n_{MPA} = 0,35 \text{ mmol}$) variando a concentração de MPA na amostra em 0%, 50% e 80%, segundo a equação: $\%MPA = \frac{n_{MPA}}{n_{MPA} + n_{OT}} \cdot 100$.

Em um experimento típico, adicionou-se o agente protetor, 51,40 mg (0,346 mmol, 60,7 μ L) de OT, a uma solução de 123 mg (0,35 mmol) de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 80 mL de etanol em banho de gelo, sob agitação. Após 5 minutos, adicionaram-se, gota a gota, durante 200 minutos, uma solução de 390,5 mg (10,28 mmol) de NaBH_4 em 80 mL de etanol frio com o auxílio de uma bomba infusora (Cole-Parmer 74900 series) mantendo-se a agitação. Logo após, deixou-se a solução em repouso na geladeira por 36 horas. Finalmente, as NPs foram filtradas em membrana (Millipore GVWP 025, poros de 0,22 μ m) e em sequência lavadas com 2x25 mL de acetona e 3x20 mL de etanol quando, então, foram estocadas em 10 mL de hexano.

3. 3. Técnicas de Caracterização

3. 3. 1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de RMN foi extensamente utilizada nesse trabalho, usufruindo dos equipamentos disponíveis no Instituto de Química da UNICAMP.

O RMN no estado sólido no núcleo de ^{29}Si foi utilizado para avaliar a condensação da matriz de sílica nos sólidos obtidos pelo encapsulamento hidrolítico e não-hidrolítico utilizando um equipamento Bruker Avance II+ 400MHz WideBore, utilizando os programas de pulsos $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CPMAS (rotação de entre 10 e 15 kHz, tempo de intervalo entre amostras de 1,0 s e tempo de contato de 5 ms). Neste mesmo equipamento foram feitos os espectros de RMN no estado sólido no núcleo de ^{31}P utilizando o programa de pulsos HPDEC (rotação entre 10 e 15 kHz, tempo de intervalo entre amostras de 5 s e tempo de contato de 10 ms).

Partindo deste mesmo princípio, o RMN em solução no núcleo de ^{31}P foi utilizado para avaliar a degradação do catalisador no pós-reação de metátese de olefinas (autometátese do 1-hexeno e polimerização por metátese de abertura de anel do ciclooctadieno) utilizando capilar de D_2O , em um Bruker Avance de 250 MHz.

Com relação ao espectro de RMN em solução no núcleo de ^1H , este foi utilizado para diversas amostras e análises, em 3 equipamentos diferentes: um Bruker Avance de 250 MHz, um Bruker Avance III de 400 MHz e um Bruker Avance III de 600 MHz. Os espectros de RMN foram utilizados para analisar a presença de tióis livres nas NPs-Au; para caracterizar os compostos orgânicos sintetizados; para os estudos *in situ* (modificação com o tempo, na mesma amostra) e *ex situ* (modificação em função da concentração, em amostras diferentes) da estabilidade do catalisador de Grubbs na presença de NPs-Au e tióis livres; e para os testes catalíticos *in situ* na reação de ROMP do COD. Nas análises de RMN de ^1H *in situ*, foram feitas 16 varreduras por espectro,

com o auxílio do próprio software de aquisição do equipamento para automação das medidas e *auto-shimming*.

Além dos espectros de RMN de ^1H , também utilizou-se os espectros de RMN de ^{13}C para a caracterização e confirmação da estrutura dos compostos orgânicos sintetizados. As técnicas de caracterização incluem o espectro de ^{13}C desacoplado, o DEPT 135°, os experimentos COSY e HSQC. O espectro de ^{13}C desacoplado e o de ^1H são experimentos que fornecem informações sobre o deslocamento químico de todos os carbonos e hidrogênios presentes na molécula. Já o DEPT (do inglês, *distortionless enhancement by polarization transfer*) é uma técnica que pode determinar a quantidade de hidrogênios ligado a cada carbono. Isso é feito por uma série de pulsos e, dependendo do ângulo aplicado no pulso do núcleo de ^1H , obtêm-se diferentes informações, por exemplo, no experimento de 135° têm-se os picos de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}$ em fase oposta aos $-\text{CH}_2$. As técnicas bidimensionais COSY (espectroscopia de correlação homonuclear) e HSQC (espectroscopia de correlação heteronuclear *single-quantum*) utilizam a interação homonuclear ou heteronuclear, $\text{H} \rightarrow \text{H}$ ou $\text{H} \rightarrow \text{X}$, fornecendo espectros em que é possível obter o acoplamento entre diferentes átomos. O COSY mostra o acoplamento entre átomos de hidrogênio, enquanto que o experimento heteronuclear HSQC mostra as relações entre os hidrogênios e os carbonos ou heteroátomo (por exemplo, nitrogênio). E, de uma maneira geral este conjunto de experimentos fornece dados para a construção da estrutura das substâncias analisadas.

3. 3. 2. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a partir de qual calculou-se a área superficial do sólido obtido pela técnica não-hidrolítica pela teoria BET foi obtida em um equipamento Nova Station A disponível no IQ-Unicamp. O tratamento térmico

foi feito em condições brandas, 25 °C por 24 horas, para evitar decomposição do complexo ancorado.

3. 3. 3. Espectroscopia no UV-Vis e Infravermelho

Foram coletados espectros no ultravioleta e visível (UV-VIS) de todas as NPs-Au sintetizadas, dispersas em hexano ou tolueno, em um espectrômetro Agilent 8453 89090a disponível no nosso laboratório.

Os espectros no infravermelho (IV) foram coletados em um espectrômetro ABB-Bomem MB Series disponível no IQ-Unicamp para a análise da conformação dos ligantes na superfície das NPs-Au, e para os compostos orgânicos sintetizados, além do reagente 1-octanotiol.

Com relação a análise da formação de raias, os espectros das NPs-Au foram adquiridos com 256 varreduras e resolução de 1 cm^{-1} , obtendo-se espectros para três pastilhas da mesma amostra para eliminar influências referentes a concentração, espessura da pastilha e variações do equipamento. O valor dos estiramentos foi obtido sem a correção da linha de base e a barra de erros calculada pelo desvio padrão da média para cada amostra.

A análise dos outros compostos foi feita da seguinte forma: quando sólidos, os espectros foram obtidos à partir de uma pastilha de KBr com concentração de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr, com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} ; e quando líquidos, foram obtidos em filme líquido em janela de NaCl, também com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3. 3. 4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A distribuição de tamanhos foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando microscópio TEM-MSJ JEOL 2100 200kV, no Laboratório de

Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As imagens de TEM foram obtidas pelo aluno de doutorado Luelc Souza da Costa. O preparo da amostra foi feito pelo gotejamento de uma dispersão das NPs-Au em uma grade de cobre recoberta por carbono, seguido por sua secagem a temperatura ambiente; a contagem de partículas foi executada manualmente utilizando-se o diâmetro de Feret obtido no programa ImageJ®.

3. 4. Testes Catalíticos.

Em um experimento de autometátese do 1-hexeno adicionaram-se 30 mg (0,030 mmol) do catalisador de rutênio e 5 mL de THF seco a um balão de 100 mL, sob atmosfera inerte. Em seguida, adicionaram-se 100 µL de decaidronaftaleno e 388 µL (3,03 mmol, 262 mg), de 1-hexeno (razão 1:100, [Ru]:1-hexeno). No caso das reações na presença das NPs-Au, adicionou-se uma pequena quantidade de NPs-Au, inferior a 10 mg. A reação foi acompanhada por um total de 60 minutos por cromatografia em fase gasosa (GC-FID) em um equipamento Agilent 7890A equipado com uma coluna capilar HP5 (*Crosslinked 5% PHME Siloxano*) acoplado a um detector por ionização em chama (FID, do inglês, *Flame ionization detector*). As conversões foram calculadas através de uma curva de calibração construída a partir da razão de áreas do produto e padrão interno, decaidronaftaleno.

Já para a polimerização por metátese de abertura de anel (ROMP, do inglês *ring opening metathesis polymerization*) do 1,5-ciclooctadieno (COD), adicionaram-se 20 mg (23,58 mmol) do complexo de Grubbs, seguido por 10 mL de cloreto de metileno seco (refluxado sobre CaH₂) e 0,3 mL de metilciclohexano como padrão interno em um balão Schlenk de 100 mL. Então, dividiu-se a solução anterior entre dois balões e adicionou-se 0,289 mL (2,36 mmol, 0,255 g) de COD em uma razão 1:200 de [Ru]:[COD] em cada.

Nas reações executadas na presença de NPs-Au, adicionou-se a quantidade desejada no balão inicial e secou-se o solvente sob vácuo por 2 horas antes da reação.

Analisou-se a reação de 30 em 30 minutos por CG-FID. As conversões para a reação são obtidas através da razão de áreas dos picos do reagente e do padrão, pois o polímero resultante não é observado no cromatograma, e a reprodutibilidade foi atestada através da execução de duplicatas, exceto quando indicado o contrário.

A ROMP do COD *in situ* foi executada em tubo de quartzo e acompanhada por RMN de ^1H . Em um procedimento típico, adicionou-se a quantidade desejada das NPs-Au suspensas em C_6D_6 , 5 μL de COD e, momentos antes da inserção no espectrômetro, adicionaram-se cerca de 2 mg do catalisador de Grubbs (razão 1:10, [Ru]:COD). Os espectros foram obtidos de 10 em 10 minutos (com exceção do primeiro ponto, informando-se explicitamente seu tempo de reação), e a conversão foi obtida comparando a área dos picos no RMN referentes ao poli(COD) e COD (multiplete em 5,45 ppm dividido pela soma das áreas dos picos em 5,45 e 5,58 ppm).

Em alguns casos executou-se um teste rápido, a ROMP do biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norborneno). A abertura de anel deste alceno cíclico, em um anel tenso de 5 membros, fornece uma informação rápida sobre o estado do catalisador de rutênio, pois o polímero é instantaneamente formado em condições homogêneas em razões de [catalisador]:[substrato] iguais a 1:10000. Sendo assim, se o aumento da viscosidade da solução for observada atesta-se a atividade do catalisador, no caso negativo, atesta-se a sua decomposição.

3. 5. Síntese do Ligante.

Para o ancoramento do catalisador de Grubbs na superfície das NPs-Au se faz necessário a introdução de um grupo tiol, que pode ser feito através da modificação do

esqueleto carbônico posterior do ligante imidazólio, na posição 4, pela inserção de uma cadeia carbônica de tamanho n contendo um grupo terminal tiol, como pode ser visto na Figura 11.

Após a funcionalização do ligante NHC, ainda são neccessárias as etapas de coordenação do ligante no catalisador e nas NPs-Au, não necessariamente nesta ordem. A formação do carbeno e coordenação ao rutênio pode ser feito através da desprotonação do carbono mais ácido com uma base forte não nucleofílica, por exemplo, ^tBuOK ou KHMDS (hexametildisilazano de potássio) na presença do catalisador de Grubbs de 1ª geração. Já a coordenação às NPs pode ser feita através de uma troca de ligantes com a partícula já sintetizada ou a adição do tiol funcionalizado (com ou sem rutênio) na síntese das NPs-Au.

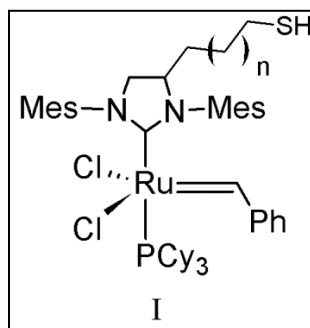


Figura 11 - Complexo de rutênio modificado.

A síntese do ligante modificado envolve várias etapas (Figura 12) e uma das estratégias consiste na funcionalização prévia com um grupamento alil (etapas 1, 2 e 3) seguindo um método bem estabelecido na literatura⁴⁸. As etapas são: **1**) a formação de um 1,4-diazabuta-1,3-dieno (DBD) através da reação do glioxal com dois equivalentes de 2,4,6-trimetilanilina (Mes-NH₂), seguido pela **2**) adição de um grupo alil na posição 2 com um reagente de Grignard e **3**) uma ciclização catalisada por ácido desta diamina com HC(OEt)₃. A funcionalização alílica para inserção de um grupo tiol pode ser, a

princípio, feita por várias rotas e resultados preliminares sobre essas etapas de funcionalização são discutidas na Sessão 4. 4. 4. e os detalhes podem ser encontrados no Anexo III. De uma maneira sucinta, os testes de funcionalização alílica envolveram testes pela adição radicalar do ácido tioacético iniciada por AIBN (do inglês, *azobisisobutyronitrile*), a metátese cruzada (do inglês, *cross metathesis*) com um tio-éster alílico ($\text{AcSCH}_2\text{CHCH}_2$) e, por último, uma ozonólise, onde nos dois primeiros métodos pretende-se obter um tiol protegido na forma de tio éster e o último com a obtenção de um aldeído para posterior funcionalização com tiol. Além disso, também se pode recorrer a outras alternativas para a adição do tiol à cadeia adjacente do imidazólio; entretanto, a adição anti-Markovnikov (isto é, a adição ao carbono menos substituído) não é favorecido por outras rotas.⁴⁹

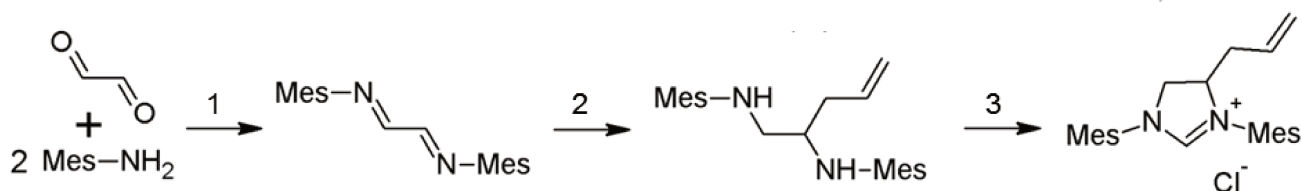


Figura 12 - Visão geral da estratégia de síntese das NPs-Au funcionalizadas.

As etapas para obtenção do ligante contendo a dupla ligação são descritos abaixo.

Síntese do N,N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,4-diazabuta-1,3-dieno (DBD).

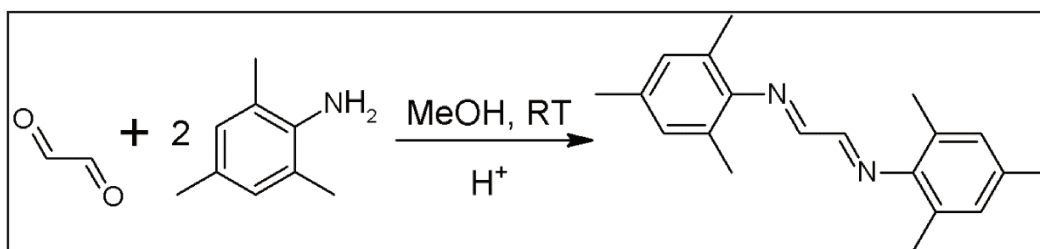


Figura 13 - Síntese do diazabutadieno (DBD)

A partir de um método já descrito na literatura⁴⁸, adicionaram-se as quantidades estequiométricas dos reagentes, 213 mg (3,67 mmol) de glicoxal com 103,8 µL (7,39 mmol, 1 g) de mesitilamina em um balão de 50 mL com algumas gotas de ácido fórmico, à temperatura ambiente e durante 3 horas. Após o término da reação, filtrou-se, lavou-se abundantemente com metanol gelado e secou-se o produto a vácuo. Após a secagem, obtiveram-se cristais puros pela recristalização do DBD em metanol quente, pela adição de hexano, gota à gota.

Síntese do N, N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)pent-4-eno-1,2-diamina (ADA).

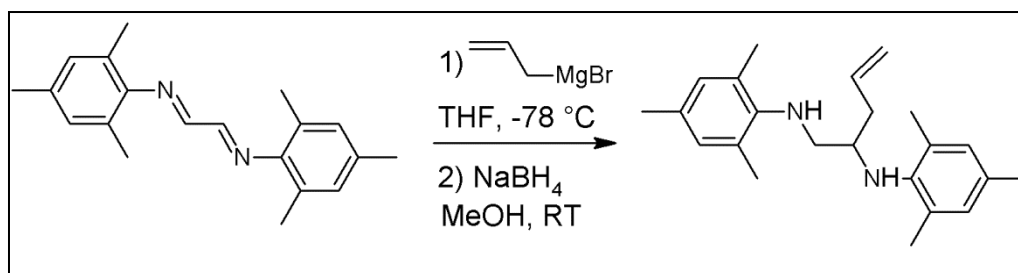


Figura 14 - Síntese da alildiamina (ADA)

Seguindo um procedimento da literatura³⁷, a um balão de 500 mL previamente seco (uma noite a 120 °C) e em banho de gelo seco/acetona (-78 °C), adicionaram-se 90 mL de THF e 900 mg (0,31 mmol) do DBD. Em seguida, lentamente, foram adicionados 3 mL de uma solução 1 mol·L⁻¹ do brometo de alilmagnésio em éter etílico e, após 1 hora de agitação, adicionaram-se 90 mL de MeOH seguido por 400 mg de NaBH₄ em duas porções iguais, uma 30 minutos depois da outra. Ao fim de 2,5 horas, adicionou-se uma solução concentrada de NH₄Cl.

A purificação envolveu a extração da fase orgânica com 3 alíquotas de 45 mL de Et₂O, a lavagem com água, salmoura (solução de NaCl(aq) saturada) e secagem sobre Na₂SO₄. Posteriormente, concentrou-se a amostra e purificou-se por cromatografia *flash*, com Sílica Gel 60 e eluente hexano:Et₂O 20:1.

Síntese do Cloreto de 4-allil-1,3-dimesitil-dihidroimidazólio (Alil-H₂IMes)

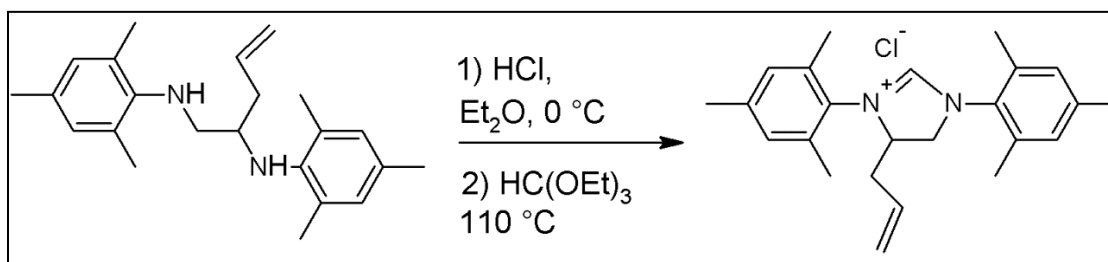


Figura 15 - Síntese do Cloreto de Alil-Dihidroimidazólio (Alil-H₂IMes)

Seguindo um procedimento da literatura³⁷, sob atmosfera de argônio adicionaram-se 0,2 g (0,59 mmol) de ADA e 10 mL de Et₂O seco (refluxado sobre Na_(s) na presença de benzofenona) em um balão Schlenk de 100 mL. Então, em banho de gelo adicionaram-se 6 equivalentes de HCl em THF (0,6 mL de HCl 5,8 ± 0,1 mol.L⁻¹, 3,48 mmol), sintetizado pelo borbulhamento de HCl em THF seco (submetido a um procedimento semelhante ao de secagem do Et₂O*) e posteriormente titulado com carbonato de sódio (Figura 16). Após 10 minutos, retirou-se o banho e evacuou-se o sistema para retirada de HCl não reagido e secagem do sal de amônio resultante. Por fim, 5 mL (4,46 g; 30 mol; 1:50 ADA:trietilortoformato) de trietilortoformato foram adicionados e o sistema foi aquecido à temperatura de refluxo, em torno de 110 °C, por 24 horas. Finalmente, o sólido foi evacuado e lavado abundantemente com Et₂O.

* Sob atmosfera de argônio, adicionou-se, gota à gota, H₂SO₄ concentrado à solução comercial de HCl, sob agitação vigorosa, e de imediato observou-se a evolução de gases e o respectivo borbulhamento nas *traps* e no THF, após algumas adições titulou-se o THF e observou-se uma concentração de 5,8 ± 0,1 mol.L⁻¹.

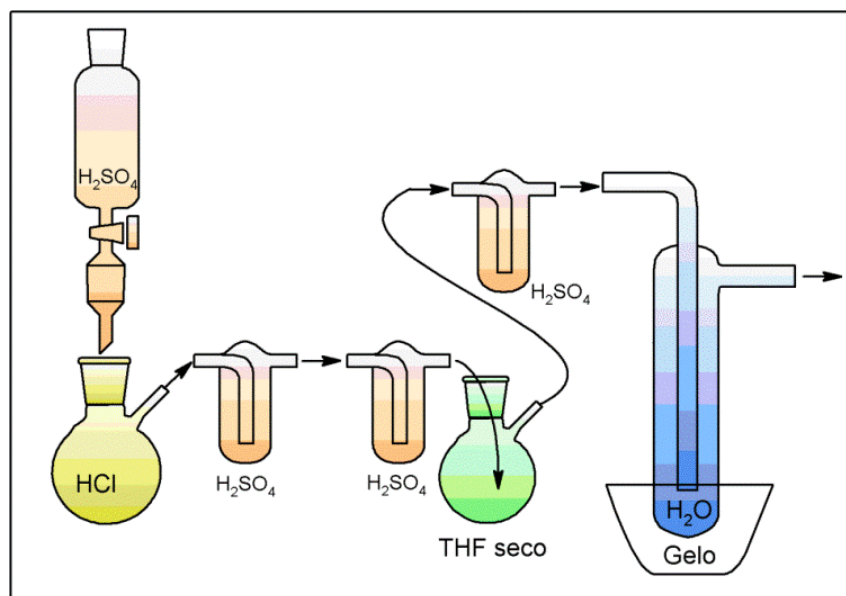


Figura 16 - Esquema para obtenção de HCl em THF seco*, em que utilizaram-se borbulhadores preenchidos com H_2SO_4 para secagem do gás.

* Sob atmosfera de argônio, adicionou-se, gota à gota, H_2SO_4 concentrado à solução comercial de HCl, sob agitação vigorosa, e de imediato observou-se a evolução de gases e o respectivo borbulhamento nas *traps* e no THF, após algumas adições titulou-se o THF e observou-se uma concentração de $5,8 \pm 0,1\ molL^{-1}$.

4. Resultados e Discussão

Nesta sessão são apresentados a discussão dos resultados obtidos nos testes de encapsulamento do catalisador de Grubbs por ambas as técnicas hidrolíticas e não-hidrolíticas, assim como a caracterização das NPs-Au sintetizadas; os testes catalíticos e avaliação da estabilidade do catalisador de Grubbs nas condições de reação. Por fim, são relatados os resultados da síntese do ligante modificado.

4. 1. Encapsulamento.

A presença de fosfinas sensíveis e a alta reatividade do benzilideno do catalisador de Grubbs geram desafios perante a estratégia de encapsulamento pelo processo sol-gel úmido, ou hidrolítico. Diversas estratégias de encapsulamento do catalisador foram investigadas, pois, apesar de suas vantagens, a presença de água, necessária para a hidrólise das ligações Si-OR, favorece a degradação do catalisador.

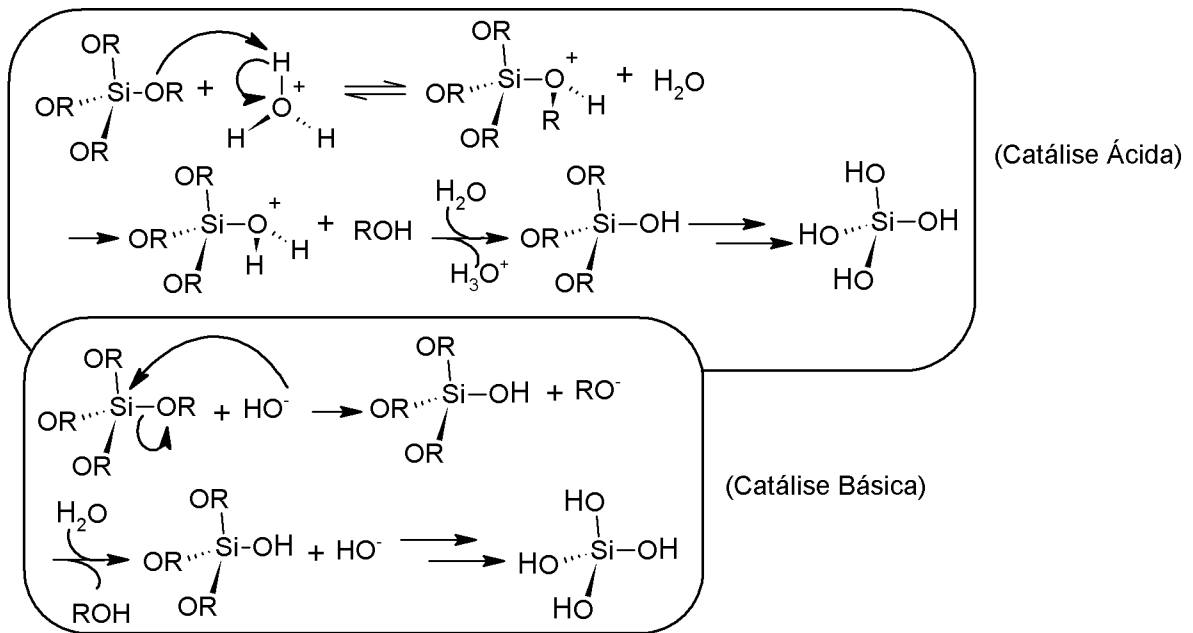
Outras metodologias encontradas, referente aos processos sol-gel na ausência de água, ou seja não-hidrolíticos, utilizam reagentes ainda mais agressivos e condições mais drásticas de síntese que, de uma maneira ou de outra, também podem favorecer a desativação do catalisador de Grubbs.

Porém, mesmo com esse grau de dificuldade, ambas as estratégias foram investigadas. É importante notar que a coloração marrom-rósea do catalisador de Grubbs de 1ª geração na fase sólida é característica, pois é fruto de transições eletrônicas que dependem diretamente das propriedades eletrônicas do complexo e de sua esfera de coordenação. Portanto, a mudança de cor indica mudança das propriedades dos ligantes coordenados ao rutênio, servindo como um indicador qualitativo caso ocorra degradação da espécie cataliticamente ativa.

4. 1. 1. Sol-gel hidrolítico

De uma maneira geral, nas reações realizadas por este método observou-se a modificação prematura da coloração ou então não se observou a formação do gel. Como pode ser visto na Figura 17, a primeira etapa de formação do sólido dá-se pela hidrólise parcial (ou completa) do precursor de silício, normalmente um orto-silicato, por exemplo, o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametilortossilicato.

1. Hidrólise



2. Condensação

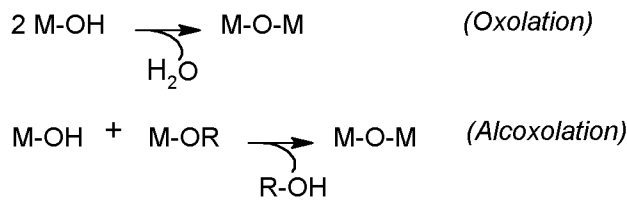


Figura 17 – Mecanismo sol-gel hidrolítico.⁵⁰

Os catalisadores, normalmente ácidos e bases de Brönsted ou ácidos de Lewis, atuam nas etapas de hidrólise e condensação pela ativação da ligação Si-O ou gerando bases fortes, facilitando o ataque nucleofílico da água ou de espécies de silício para condensação. A condensação, e conseqüente formação da estrutura do sólido, se dá pela reação entre duas espécies hidrolisadas ou parcialmente hidrolisadas do tipo $\equiv\text{Si-OH}$, gerando $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. A condensação também pode se dar pela reação entre espécies hidrolisadas ($\equiv\text{Si-OH}$) e não-hidrolisadas ($\equiv\text{Si-OR}$), também formando espécies $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Estas etapas de condensação são chamadas de *oxolation* e *alcoxolation*, em inglês, respectivamente.⁵⁰

Sendo assim, devido à presença obrigatória de água sugere-se que, se as moléculas de água presentes no meio não estão comprometidas com a hidrólise, há a possibilidade de interação com o rutênio e as fosfinas, observando-se, assim, a decomposição das fosfinas e/ou do catalisador em si através da modificação de coloração.

O método que levou aos melhores resultados utilizou $(\text{AcO})_2\text{SnBu}_2$, que promove a formação do gel em curtos períodos. Por ser rápida, esperava-se que o catalisador não ficasse tempo suficiente em solução e não se degradasse. Esta expectativa pareceu se confirmar quando não se observou a modificação prematura da coloração da solução.

A coloração marrom do sólido indicava que o encapsulamento possivelmente não afetara o catalisador. Entretanto, o desempenho catalítico do sólido em uma reação de ROMP do norborneno não resultou na formação do polímero. Nesta amostra, analisou-se o material por RMN de sólido nos núcleos de ^{29}Si (Figura 18a) e de ^{31}P (não apresentado). No espectro de ^{29}Si , observam-se os picos referentes ao Q2, Q3 e Q4, referentes aos diferentes átomos de silício: onde Q2 e Q3 são parcialmente condensados, $\text{EtSi}(\text{OSi}\equiv)_3$; e $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2$, respectivamente; já as espécies Q4 são completamente condensados, $\text{Si}(\text{O-Si}\equiv)_4$, e a presença destes confirmam a condensação e formação da

sílica (Figura 19).⁹ No espectro de ^{31}P , entretanto, não se observaram picos referentes à fosfina livre (em torno de 10 ppm)⁵¹ ou fosfina ligada ao rutênio. Este resultado em conjunto com a inabilidade de catalisar a reação de ROMP do norborneno, indicou que apesar da rápida formação do gel e coloração característica, ainda ocorreu a degradação do catalisador. Essa degradação pode ser fruto da interação com a água ou pelo próprio catalisador de condensação.

Após as diversas tentativas infrutíferas de encapsulamento, viu-se necessária a utilização de métodos não-hidrolíticos para tentar o encapsulamento.

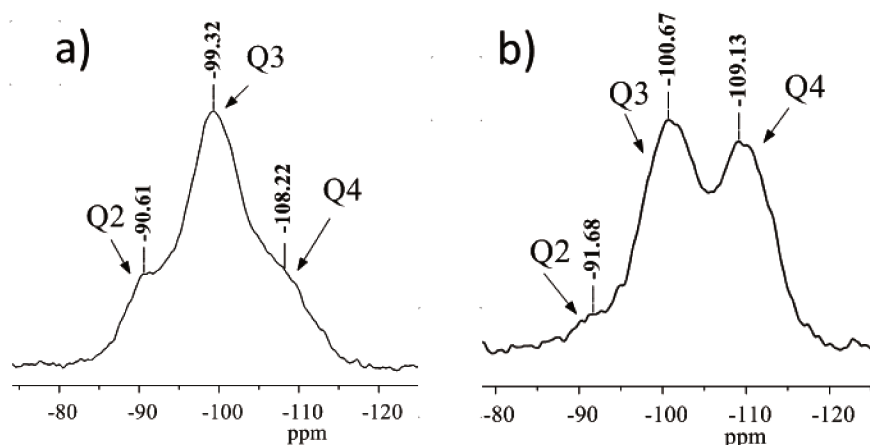


Figura 18 – a) Encapsulamento hidrolítico: espectro de RMN ^{29}Si , $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CPMAS, 15 kHz; e b) Encapsulamento não hidrolítico: RMN de ^{29}Si , $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CPMAS, 10 kHz.

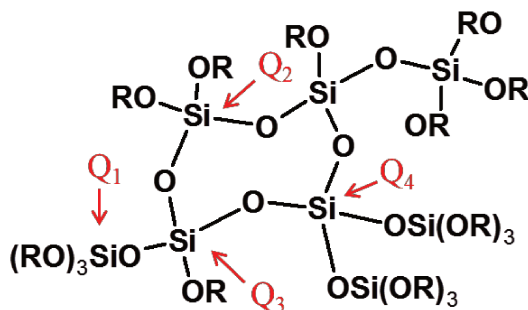


Figura 19 – Representação de algumas espécies de silício encontradas em um espectro de RMN de ^{29}Si .

4. 1. 2. Sol-gel não-hidrolítico

Neste método, a formação do gel não envolve uma etapa de hidrólise, de maneira que a formação do sólido dá-se por dois métodos principais: um pela eliminação de éter, pela reação direta de duas moléculas de $\equiv\text{Si-OR}$, e outra pela eliminação de haleto de alquila, pela reação entre $\equiv\text{Si-OR}$ e $\equiv\text{Si-Cl}$ (Figura 20). Os catalisadores para este tipo de reação são ácidos de Lewis, que interagem com os haletos ativando a ligação Si-Cl e facilitando o ataque nucleofílico ou a formação do cátion (o mecanismo pode ser semelhante a uma Sn1 ou Sn2).

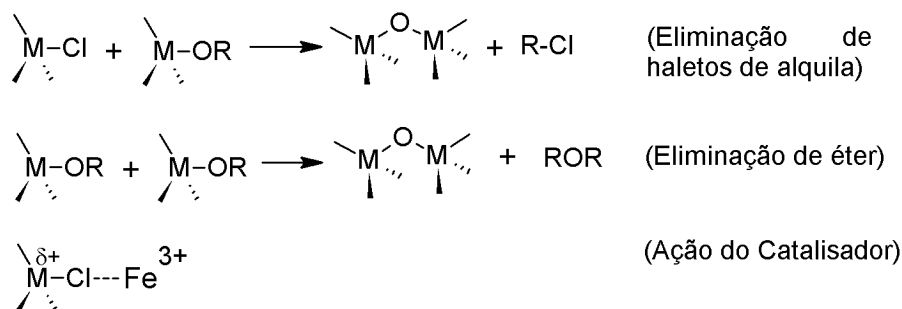


Figura 20 – Mecanismo sol-gel não-hidrolítico, onde M= Si.⁵²

A gelificação na ausência de água completou-se após uma noite de reação e o sólido formado apresentou coloração preta após secagem a vácuo devido à presença do catalisador de condensação, FeCl_3 . A retirada deste é de suma importância, visto que a contaminação por outros metais pode ser um problema para o catalisador a ser encapsulado. Desta maneira, obteve-se um sólido amarelado após exaustivos dias de extração com Soxhlet. O sólido final apresentou uma baixa concentração de ferro, em torno de 0,032% (valor obtido por fluorescência de raios X), logo, o espectro de RMN de ^{29}Si pode ser obtido. Este se caracteriza pela presença dos picos Q3 e Q4 (Figura 18b), e semelhantemente ao encapsulamento hidrolítico confirma a condensação e formação da matriz de sílica. Entretanto, a análise de adsorção de nitrogênio mostrou

uma área superficial (multipoint BET) de $18,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e isoterma do tipo II⁵³ (Anexo II), que são referentes a um material macroporoso ou sem poros. Logo, apesar da potencialidade do método na ausência de água, o sólido formado por esta técnica não foi adequado para o encapsulamento devido às suas características texturais.

Por fim, vê-se que apesar dos métodos de encapsulamento por sol-gel serem alternativas eficientes e amplamente implementadas na literatura devido à sua inerente simplicidade, as tentativas efetuadas com ambos os métodos, na presença e ausência de água, não levaram a resultados encorajadores. Dessa maneira, focamos os esforços nas etapas visando o ancoramento do catalisador de Grubbs na superfície das NPs-Au, o que envolveu a síntese das NPs-Au, caracterização da formação das raias, avaliação do catalisador de Grubbs na presença de tiol e NPs livres, testes catalíticos em reações de metátese de olefinas na presença de NPs livres e, finalmente, a síntese do ligante.

4. 2. Nanopartículas de Ouro

As NPs-Au sintetizadas pelo método monofásico foram obtidas como um sólido preto, que quando adicionado hexano torna-se uma dispersão marrom escura. Os espectros no UV-Vis da dispersão apresentam uma banda em torno de 525 nm, referente à ressonância de plasmon das NPs-Au. A distribuição de tamanho, organização dos ligantes na superfície e composição destes ligantes serão discutidas nas próximas sessões.

4. 2. 1. Distribuição de Tamanho

O diâmetro médio e o desvio padrão das NPs-Au recobertas por OT obtidos pela análise das imagens de TEM foram de $3,3 \pm 0,9 \text{ nm}$ (Figura 21). A síntese é

reprodutível, de modo que, os valores encontrados para a duplicada foram de $3,8 \pm 0,8$ nm.

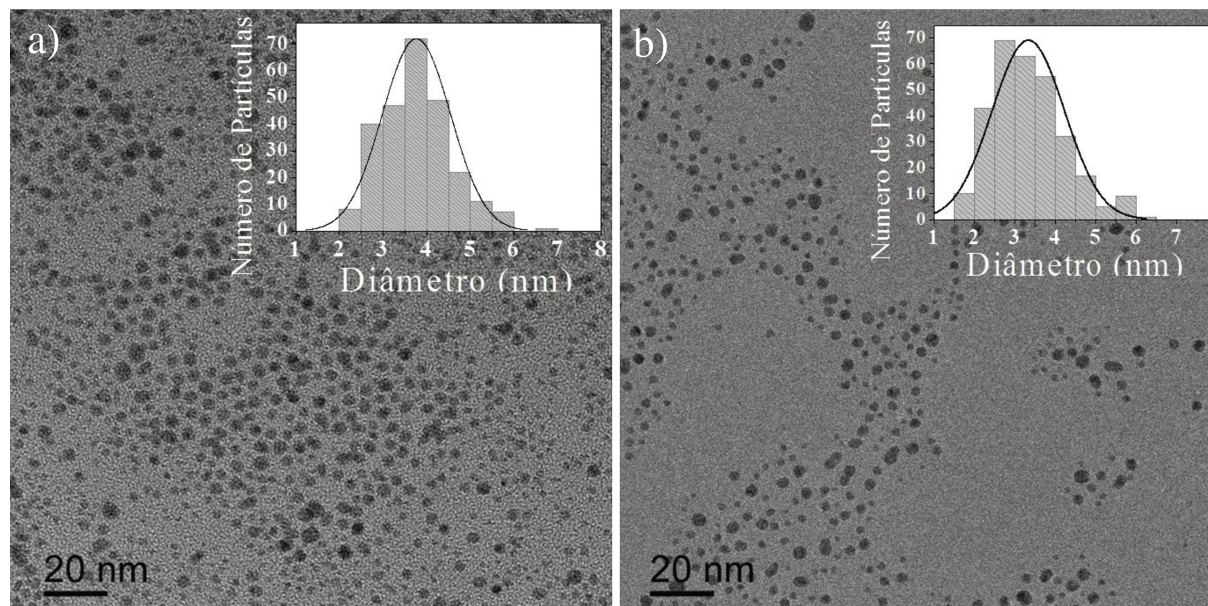


Figura 21 – a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e a respectiva distribuições de tamanho NPs-Au protegidas por octanotiol; b) replicata da mesma síntese para atestar reprodutibilidade.

4. 2. 2. Presença de ligantes e formação de raias

Os principais picos observados no espectro de infravermelho das NPs-Au correspondem às moléculas do agente protetor (Figura 22). Simplificadamente, são observados picos referentes aos estiramentos metálicos ($C_{sp^3}H_3$) e metilênicos ($C_{sp^3}H_2$), simétricos e assimétricos entre 2850 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , picos referentes à deformação CH (por exemplo, o *rocking* em torno de 720 cm^{-1}) e as deformações e estiramentos da ligação CC, abaixo de 2000 cm^{-1} . A banda em torno de 2550 cm^{-1} é característica do estiramento SH do tiol⁵⁴ e, em conjunto com outros picos, provavelmente está ausente no espectro das NPs-Au devido à diminuta concentração do tiol livre na amostra.

As bandas do IV, de um modo geral, podem ser utilizadas como guias para determinação dos grupos funcionais de uma molécula. Contudo, as bandas características não são encontradas restritamente em determinados números de onda; este valor costuma variar em uma pequena (ou grande) faixa devido às singularidades de cada molécula. Por exemplo, a tensão do anel em lactonas desloca a vibração C=O de 1735 cm^{-1} para 1770 cm^{-1} e para 1820 cm^{-1} quando se referem a anéis de 6, 5 e 4 membros, respectivamente.⁵⁴ Em uma escala bem menor, também podem ser observados deslocamentos causados pelas interações intermoleculares, que é o caso do estiramento CH_2 dos ligantes na superfície das NPs.

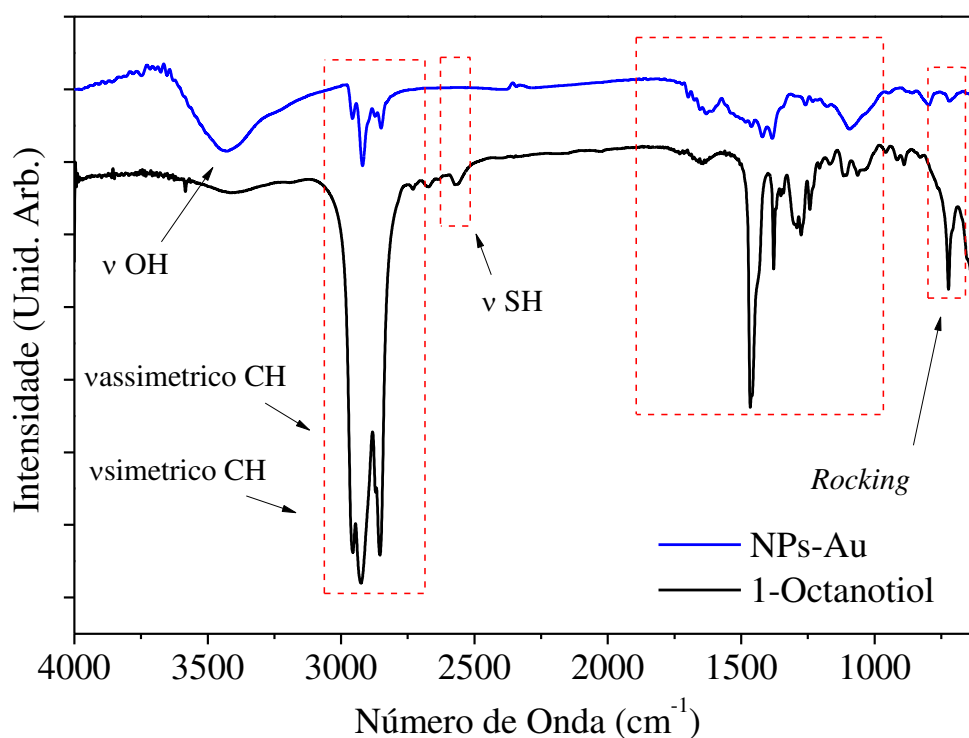


Figura 22 - Espectro de IV do OT e de NPs-Au recobertas por OT, linha de base corrigida.

Esses deslocamentos dos estiramentos em torno de 2850 cm^{-1} (νCH_2 simétricos) e em torno de 2920 cm^{-1} (νCH_2 assimétricos) são dependentes do estresse que o meio exerce sobre as moléculas. Apesar das origens deste efeito não serem completamente esclarecidas, ele é bem descrito na literatura e pode ser utilizado para determinar se a distribuição dos ligantes na superfície das NPs-Au é homogênea ou se há separação de fases.⁵⁵ Esse efeito é observado da seguinte forma: o aumento da concentração de um segundo tiol na superfície das NPs-Au gera uma mudança no ambiente próximo e, como é de se esperar, gera um aumento do estresse, o que resulta em um deslocamento das bandas referentes aos metilenos (Figura 24a).

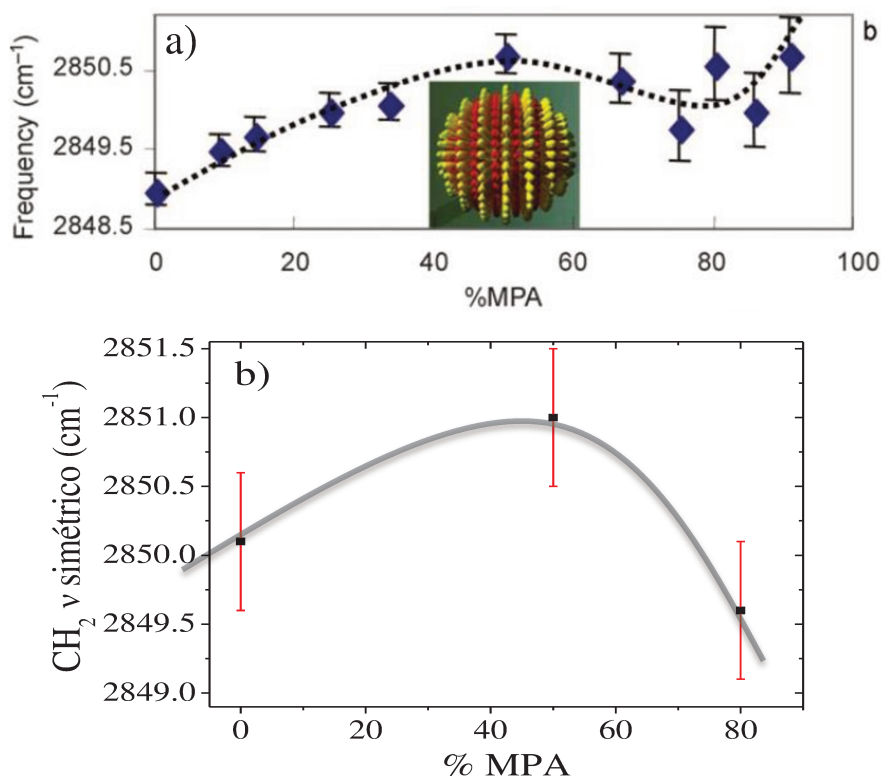


Figura 23 - a) Imagem adaptada da literatura⁵⁵ exemplificando a distribuição radial e a influência no deslocamento da banda νCH_2 simétrico e b) deslocamento da banda simétrica do estiramento metilênico das NPs-Au 0%, 50% e 80% MPA.

Se a distribuição dos ligantes for homogênea, espera-se que o aumento da concentração do segundo tiol aumente o estresse molecular linearmente, pois, como a distribuição é igualitária, todas as moléculas sofrem o mesmo tipo de influências do meio. Já, se a distribuição for heterogênea, espera-se um aumento não linear, pois o aumento da concentração do segundo tiol não gera um aumento homogêneo do estresse molecular, pois incrementos da concentração de tiol geram a formação de raias mais largas, modificando o tipo de interação de cada molécula com o meio, impedindo, assim, um aumento linear, como ilustrado na Figura 23a.

As porcentagens de MPA escolhidas para a análise foram 0%, 50% e 80%, que são, respectivamente, os valores iniciais, o valor máximo e o valor onde ocorre a quebra de linearidade é máxima para que desta forma o efeito pudesse ser melhor observado. Como pode ser visto na Figura 23b, observa-se que a tendência não é linear. Esse comportamento também pode ser observado no estiramento assimétrico (não mostrado). O deslocamento das bandas indica que as NPs-Au protegidas com a mistura de OT e MPA formaram uma estrutura com separação de fases, ou seja, raiada.

4. 2. 3. Caracterização por RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H fornecem os deslocamentos químicos dos hidrogênios do agente protetor, de modo que foi utilizado para confirmar a ligação do tiol à superfície das NPs pelo deslocamento dos picos e, dentro do limite de detecção do aparelho, atestar ausência de tióis livres em solução.

O espectro de RMN de ^1H do OT (Figura 24) apresenta 3 picos principais, sendo eles: um tripleto blindado em torno de 0,88 ppm (3H, $J= 8$ Hz, CH_3 terminal), um multipletto em 1,2-1,5 ppm (18H, $6\times\text{CH}_2$ do esqueleto carbônico) e um quarteto em 2,2 ppm (2H, $J= 8$ Hz, CH_2 próximo ao tiol, $\text{R-CH}_2\text{-SH}$).⁵⁶ No espectro das

NPs-Au observam-se picos residuais em 0,38 ppm e em 0,49 ppm referentes ao benzeno-d₆, e entre 0,8 ppm e 2,2 ppm encontram-se picos alargados e deslocados referentes ao tiol ligado à superfície do ouro. Vê-se que o pico referente à metila terminal e o multipeto em torno de 1,3 ppm estão deslocados, efeito que poderia ser fruto da interação com a NP metálica. O “desaparecimento” dos hidrogênios ligados ao carbono próximo ao enxofre (quarteto desblindado) é esperado⁵⁷, pois a alta eletronegatividade dos átomos de ouro retira densidade eletrônica dos átomos próximos e faz com que os deslocamentos químicos destes hidrogênios saiam do alcance (*range*) de aquisição – usualmente entre -1 e 15 ppm, entretanto para investigar o aparecimento de outros picos foram feitos experimentos até 29,5 ppm e experimentos até -15,45 ppm. Esta “ausência” de picos indica tanto a baixa concentração/inexistência de tióis livres em solução quanto a ligação do tiol na superfície das NPs-Au, confirmado por espectro no IV.

Para garantir a estabilidade do complexo de Grubbs de primeira geração na presença de NPs-Au deve-se garantir que a concentração de tióis livres seja baixa, pois as fosfinas e o rutênio, que são espécies conhecidas por sua reatividade, podem reagir com o tiol livre. Para confirmar essa reatividade perante os tióis livres e estimar a concentração máxima de tióis, fez-se uma série de análises de RMN de ¹H na presença de tióis. Analisou-se o catalisador de Grubbs de 1^a geração nas seguintes proporções molares [Ru]:[OT] : a) 1:200, b) 1:1, c) 1:0,5, d) 1:0,1 e e) 1:0, Figura 25.

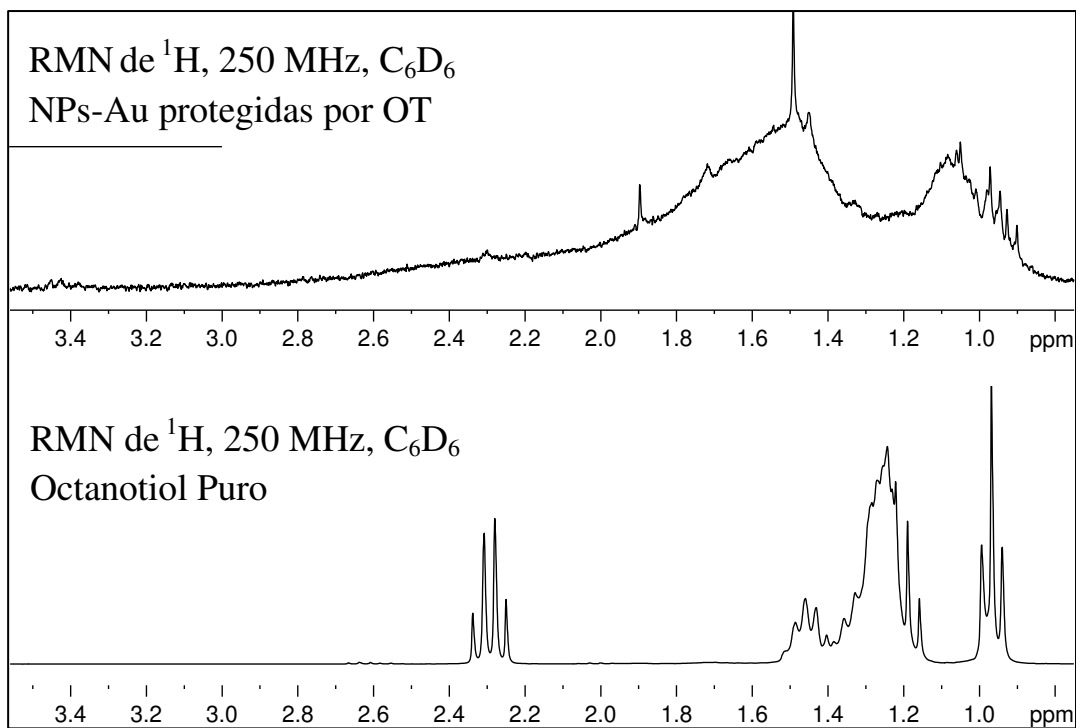


Figura 24 - Espectros de RMN de ^1H em C_6D_6 , 250 MHz, de uma NPs-Au 0% MPA/OT (em cima) e do octanotiol puro (embaixo).

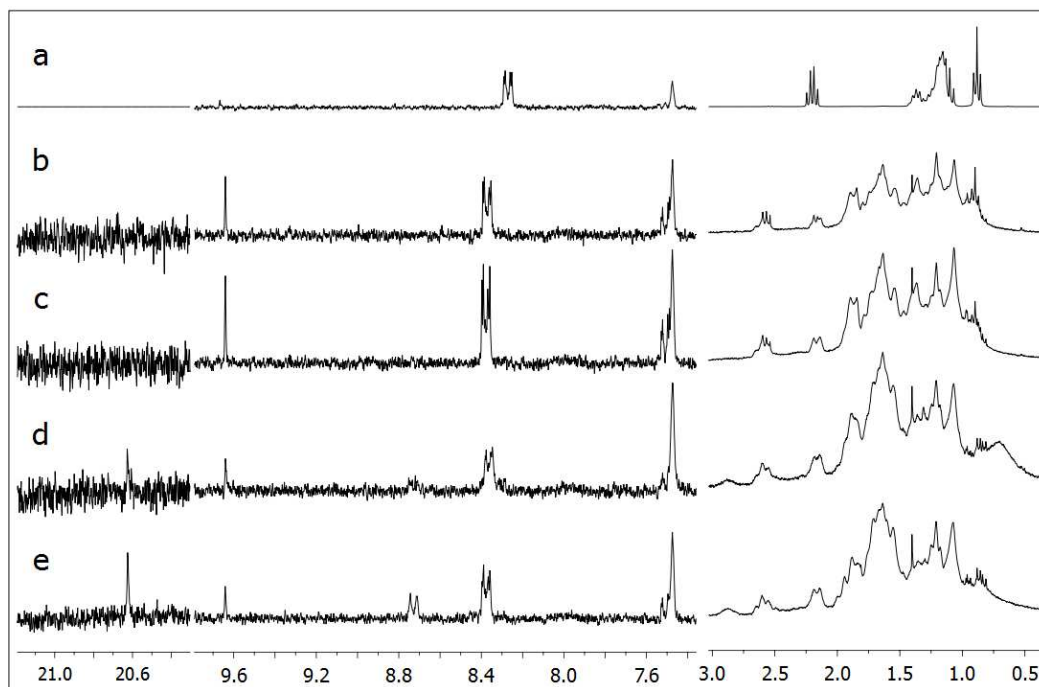


Figura 25 - Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 , 250 MHz, de soluções com razões molares $[\text{Ru}]:[\text{OT}]$ de a) 1:200, b) 1:1, c) 1:0,5, d) 1:0,1 e e) 1:0.

Os espectros de todas as soluções são bastante semelhantes a baixos deslocamentos químicos, com exceção da solução 1:200 que devido à grande proeminência dos picos do tiol na solução mais concentrada não apresenta o mesmo perfil. Entretanto, a diferença aparece na região mais desblindada, nos picos em torno de 20,7 ppm, e no desaparecimento do duplete em torno de 8,7 ppm com o aumento da concentração de tiol. Apesar da complexidade dos acoplamentos que dificulta a identificação da natureza de todos os picos, na literatura encontram-se relatos⁵⁸ que o hidrogênio no carbono alfa do alquilideno (Figura 26) localiza-se na região em torno de 20 ppm, e os hidrogênios da triciclohexilfosfina devem aparecer nas regiões mais blindadas, em torno de 1 ppm. Além disso o duplete em torno de 8,8 ppm deve ser referente aos hidrogênios da fenila ligada ao rutênio e os demais picos podem ser associados ao catalisador degradado. Sabendo disso, investiga-se a desativação do catalisador pela presença, ou não, do pico em 20,7 ppm, pois o alquilideno é fundamental para o ciclo catalítico (Figura 26).

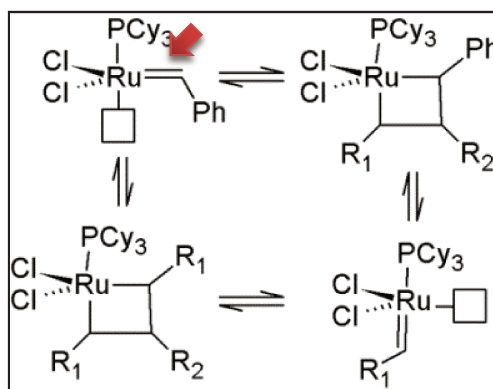


Figura 26 - Metátese de olefinas, ciclo catalítico simplificado, com hidrogênio do carbono alfa do alquilideno em destaque.

Sugerimos que a decomposição do catalisador na presença do tiol aconteça pela coordenação do enxofre ao rutênio e a adição do hidrogênio no alquilideno (Figura 27)

por mecanismos ainda não esclarecidos. Entretanto, existem relatos na literatura⁵⁹ da formação de complexos quelatos com o catalisador de Grubbs que sustentam essa hipótese.

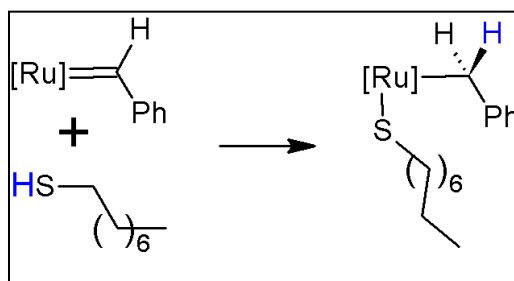


Figura 27 - Possível rota de decomposição do catalisador na presença de tióis livres.

Consequentemente, observando-se a região em torno de 20,7 ppm nos espectros observa-se que o catalisador é desativado para proporções molares [Ru]:[Tiol] acima de 1:0,1. Portanto, deve-se manter as concentrações de tiol livre nas NPs abaixo deste limite.

4. 3. Testes Catalíticos

As reações de autometátese do 1-hexeno, Figura 28, e a ROMP do COD, Figura 31, são reações típicas de metátese de olefinas. A primeira, uma metátese cruzada com duas moléculas do mesmo substrato, ou autometátese, e a segunda uma reação de abertura de anel e formação de um produto polimérico. A avaliação da estabilidade do catalisador de rutênio na presença das NPs-Au protegidas com OT foi feita através de reações em sua presença em diferentes concentrações. Estes resultados são comentados nas próximas sessões.

4. 3. 1. Autometátese do 1-hexeno

A reação de autometátese do 1-hexeno envolve o homoacoplamento entre duas moléculas de 1-hexeno com a consequente produção de 5-deceno e eteno (Figura 28).

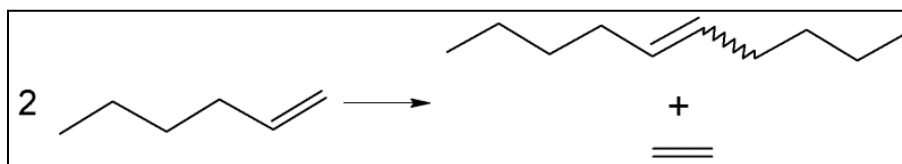


Figura 28 - Reação de autometátese do 1-hexeno.

A reação, na ausência de NPs-Au, atingiu um patamar em torno de 9% após 50 min de reação e na reação na presença de uma pequena quantidade de NPs-Au (em torno de 3 mg) a conversão máxima fica em torno de 4% (Figura 29). No RMN de ^{31}P do catalisador em solução, Figura 30a, observam-se picos em 36,41 ppm e 36,02 ppm, referentes ao fósforo do catalisador de Grubbs com duas e uma fosfina, respectivamente, que são as espécies ativas na reação. A inexistência desses picos nos outros espectros (Figura 30b e Figura 30c) confirma a desativação do catalisador ao final das reações. Outros picos também podem ser observados em torno de 50 ppm (Figura 30a) e em torno de 47 ppm (Figura 30b), que poderiam ser referentes ao óxido da PCy_3 ⁶⁰. Além disso, observa-se que tanto o catalisador em solução quanto as reações na presença e na ausência das NPs-Au apresentam um pico em torno de 25,2 ppm, que é referente a um produto de decomposição já relatado⁶⁰. Acredita-se que essa decomposição observada seja fruto da formação de intermediários metilidênicos, que são gerados na cisão do metalaciclobutano de alcenos terminais. Este intermediário, que é extremamente reativo, se decompõe e desativa o catalisador, formando um complexo que é observado através deste pico no RMN de ^{31}P .

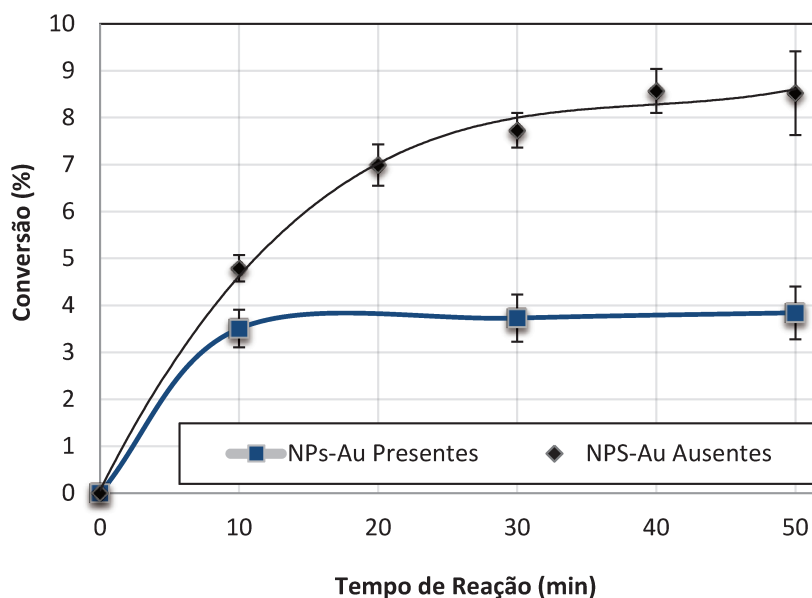


Figura 29 - Conversão das reações de autometátese do 1-hexeno com razão molar de 1:100, [Ru]:[1-hexeno], na ausência e na presença de NPs-Au.

A identidade do pico em 54,2 ppm da reação na presença das NPs-Au ainda não foi determinada, mas ele pode estar relacionado ao equilíbrio dinâmico de ligação do tiol na superfície da NPs-Au que, estando livre em solução, pode levar a uma interação com o catalisador de diversas formas. A desproteção da superfície gerada pela saída dos tióis, pode gerar a formação de complexos de Au(I) com as fosfinas livres em solução; também pode haver a formação de um tiocomplexo inativo pela complexação do tiol livre ao rutênio (Figura 27); também há a possibilidade de formação de novas espécies de fósforo pela interação do octanotiol livre com as fosfinas em solução.

Inicialmente eram esperadas conversões maiores para, assim, poder avaliar claramente a influência das NPs no meio reacional. Entretanto é importante notar que um dos produtos da reação é um gás e é necessário adequar-se o volume do vaso reacional para que o equilíbrio final da reação não seja influenciado pelo excesso deste em solução e, ao mesmo tempo, também não se deve utilizar um balão com um volume

muito grande, pois a pressão de vapor do alceno é extremamente alta, e a reação pode não ocorrer pela indisponibilidade da molécula no meio. Este não é o único desafio do estabelecimento desta reação; existem muitos outros como, por exemplo, a formação de intermediários extremamente instáveis durante o ciclo catalítico e a manipulação dos materiais em ambiente inerte.

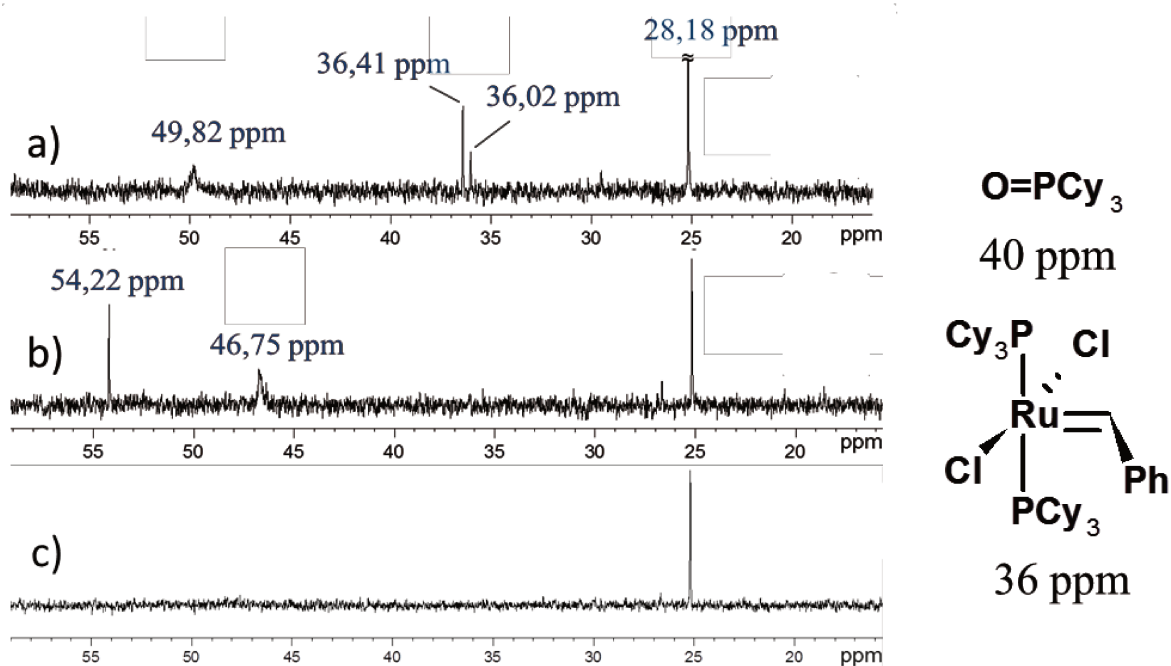


Figura 30 - Espectros de RMN de ^{31}P : a) Grubbs 1^a geração em C_6D_6 / 250 MHz e pós-autometátese na b) presença e c) ausência de NPs-Au em THF com capilar de D_2O / 250 MHz.

Desta maneira, apesar das várias tentativas, obtiveram-se baixos rendimentos já na reação homogênea, na ausência de NPs-Au, que podem ser fruto de qualquer um dos fatores supracitados. Grubbs e colaboradores⁶¹, em 2006, sugeriram uma série de reações e metodologias padrões para avaliação dos catalisadores de rutênio e, dentre todas as reações citadas, a ROMP do 1,5-ciclooctadieno foi selecionada para que a

avaliação dos catalisadores homogêneos e heterogeneizados sintetizados fosse mais confiável.

4. 3. 2. Polimerização por metátese com abertura de anel COD

A ROMP do COD, Figura 31, é uma reação mais robusta e estável devido à natureza do seu substrato. Ao contrário aos alcenos terminais, as insaturações presentes em um anel garantem que não há formação de intermediários metilidênicos, o que torna a reação menos suscetível à desativação prematura.

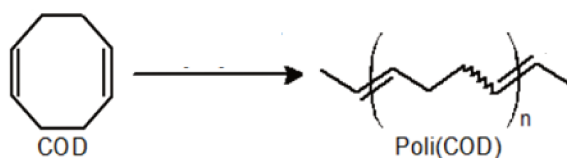


Figura 31 - Reação de polimerização por metátese com abertura de anel do COD com os respectivos deslocamentos químicos apontados nas estruturas.

Sendo assim, como pode ser visto na Figura 32, as conversões para o catalisador na ausência de NPs estão dentro do esperado.⁶¹ Em torno de 80 minutos, a reação na ausência de NPs-Au atinge uma conversão de cerca de 25%, o que é reproduzido pela reação com 0,2 mg de NPs-Au. Entretanto, para as reações com 0,5 mg observa-se uma queda de conversão para 10% e para as reações na presença de NPs-Au com cargas maiores do que 0,5 mg, não mostrado, obtiveram valores baixos e de baixa confiabilidade. Para avaliar a suspeita de encapsulamento do substrato e do padrão interno nos ligantes das Nps-Au foram feitos testes em brancos, nas mesmas condições reacionais mas na ausência de catalisado, e foram obtidos erros percentuais (desvio padrão da média sobre valor da medida) de apenas 0,73% na detecção do COD em 120 minutos de “reação” e apenas 0,57% para reinjeções feitas em triplicata. Desta

forma, observa-se uma influência da interação das NPs com o catalisador de acordo com a concentração de NPs no meio.

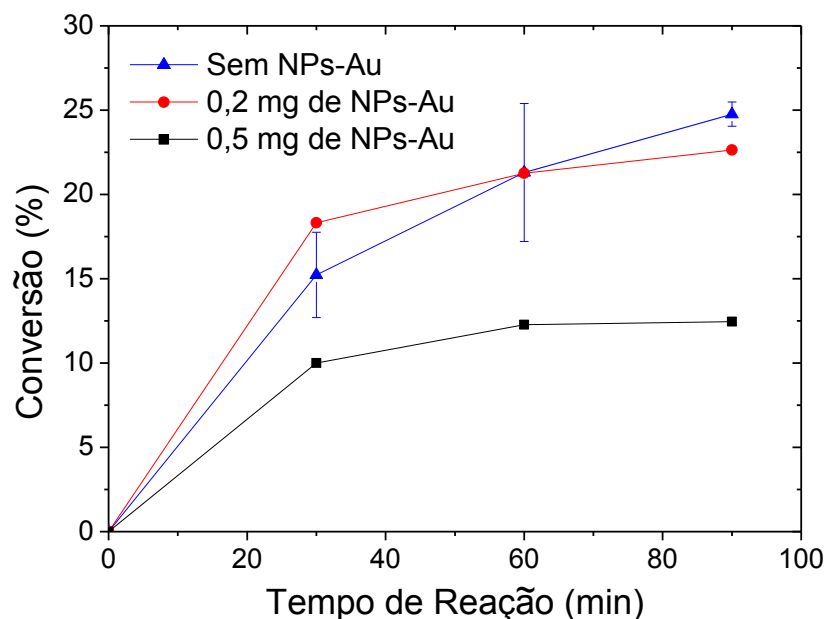


Figura 32 - Conversão das reações na ausência e na presença de NPs-Au.

Os estudos prévios de RMN de ^1H executados na presença de tiol (Figura 25) permitiram avaliar a influência do tiol livre no catalisador e determinar a quantidade máxima de tiol em solução. Entretanto, viu-se a necessidade de avaliar também a influência das NPs-Au para melhor entender a dinâmica e a interação entre ambos. Para isso executou-se uma série de estudos de RMN de ^1H *in situ*, descritos a seguir.

Observou-se a mudança do comportamento do catalisador na presença de um lote de NPs-Au protegidas por OT em função do tempo (Figura 33). Observou-se que para as NPs em que a presença de tióis livres por RMN de ^1H não foi detectada, em cerca de 30 minutos o pico referente ao alquilideno (em torno de 20 ppm) se extinguiu, indicando a desativação do catalisador. É importante ressaltar que para o mesmo experimento, na ausência das NPs, o singlete do alquilideno permaneceu visível durante as duas horas de análise, mesmo com a utilização do solvente deuterado sem pré-

tratamento de secagem (Figura 34). Essa degradação acelerada na presença das NPs-Au sem dúvida está relacionada com os resultados catalíticos, sendo de extrema importância esclarecer a origem deste efeito para os próximos trabalhos, em que se deseja o ancoramento do catalisador nas NPs.

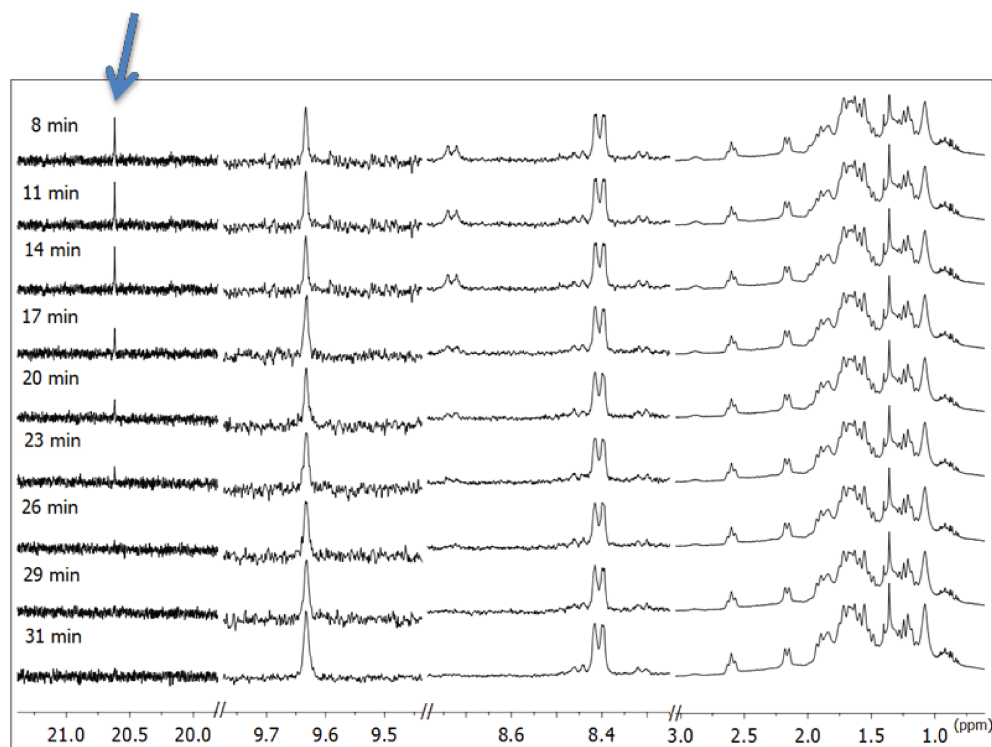


Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 , 400 MHz, de 5 mg do complexo de Grubbs na presença de 6 mg de NP-Au. A seta indica o hidrogênio do carbono alfa do alquilideno. Para melhorar a estatística e confirmar o desaparecimento do pico a última aquisição foi feita com 4 vezes mais varreduras do que as demais, ou seja, 64 varreduras.

Reações de ROMP analisadas *in situ* por RMN de ^1H , em C_6D_6 , foram realizadas para melhor compreender o efeito das NPs sobre o catalisador. Os espectros de RMN de ^1H *in situ* apresentam picos característicos, sendo eles em 5,58 ppm e 2,21 ppm, referentes aos hidrogênios das duplas ligações e dos metilenos do reagente, e os multipletos em torno de 2,15 ppm e 5,35 ppm, referentes aos metilenos e duplas ligações do polímero formado (Figura 35 e Anexo IV). Como esperado, devido à

natureza da ROMP do COD, a estequiometria da reação implica em uma diminuição e um aumento proporcional nos picos do reagente e do polímero, respectivamente, resultando nas mudanças observadas na Figura 35. Como os hidrogênios do produto são magneticamente semelhantes aos hidrogênios do reagente, pode-se assumir que a soma das áreas deve ser constante durante o tempo⁶¹, o que foi atestado com desvio de apenas 1%, o que possibilita o cálculo da conversão em função do tempo, que pode ser observado na Figura 36.

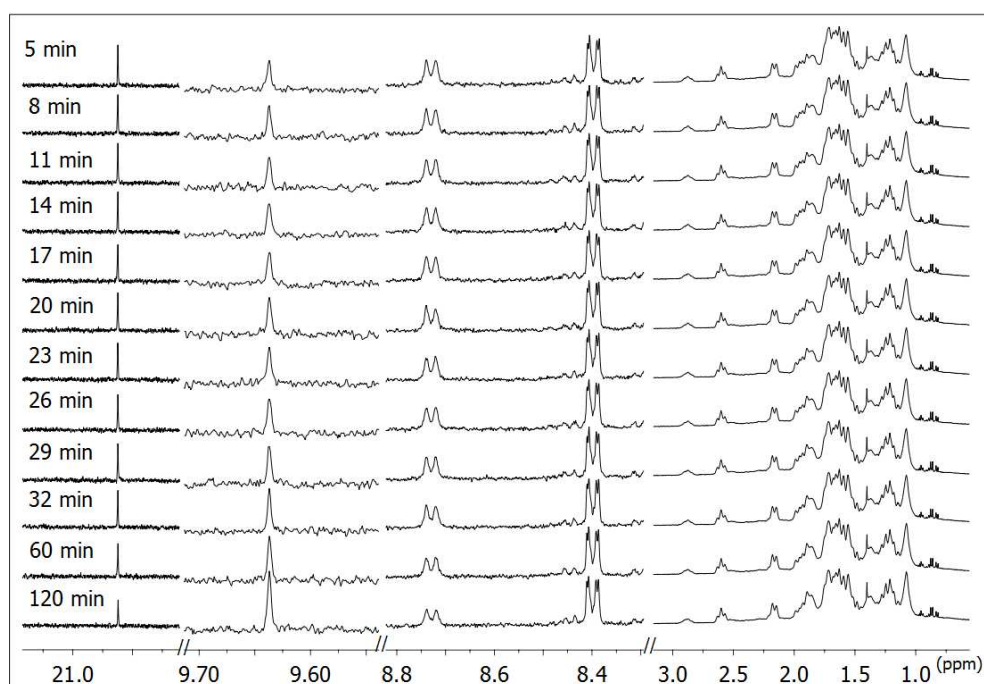


Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 , 400 MHz, de 5 mg do complexo de Grubbs na ausência de NP-Au

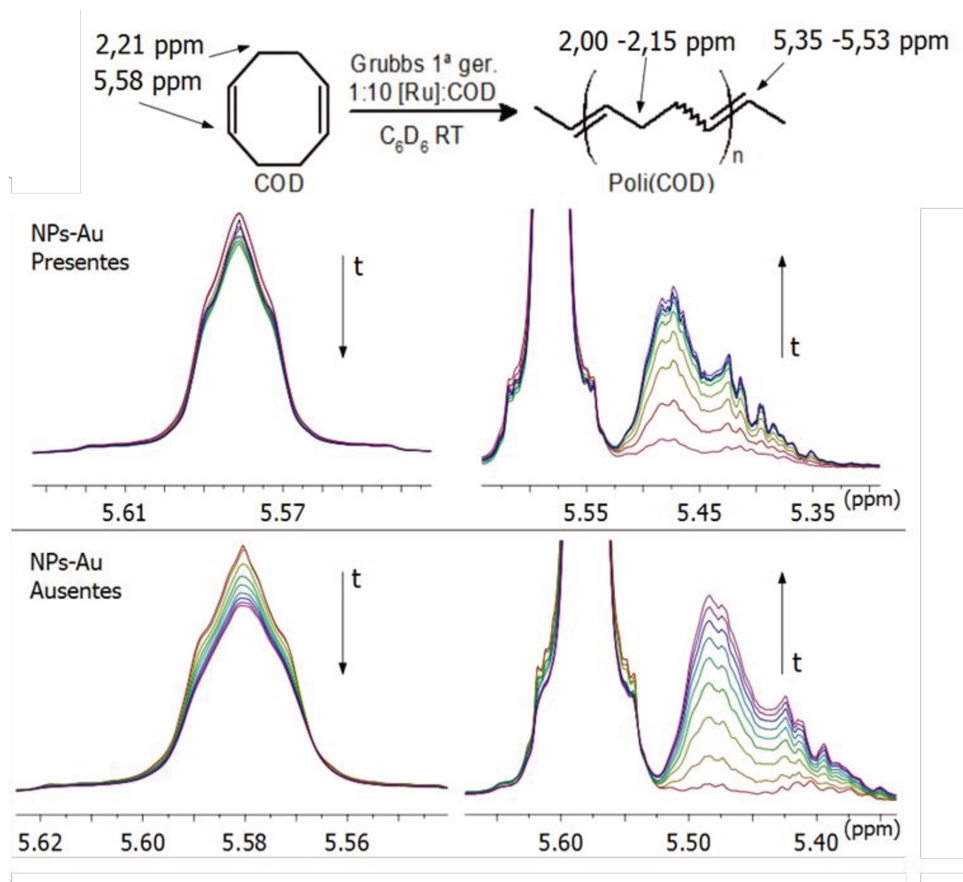


Figura 35 - RMN de ^1H *in situ* das reações de ROMP do COD na presença (acima) e na ausência (abaixo) de NPs-Au. As setas indicam a evolução temporal dos picos.

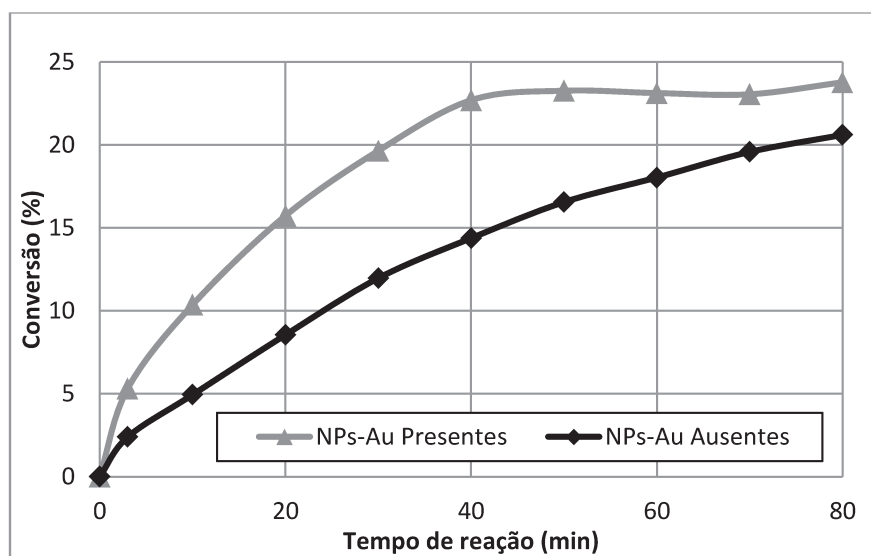


Figura 36 - Curvas de conversão na ROMP do COD obtidas por RMN de ^1H *in situ*.

As curvas de conversão mostram perfis típicos de reações catalisadas que atingiram o equilíbrio e/ou onde o catalisador saiu do ciclo. As condições de análise impedem a comparação direta com os resultados obtidos nas reações acompanhadas por GC-FID, entretanto a curva de conversão das NPs-Au sugere a extinção (*quenching*) das fosfinas, pois, a conversão rápida a baixo tempo de reação indica que mais espécies de rutênio ativo estão presentes em solução apresentando um efeito semelhante ao da adição de CuI.⁶² Isto está de acordo com a curva de conversão obtida por GC-FID com 0,2 mg de NPs-Au, que se observa um ligeiro aumento para tempos baixos de reação.

Este resultado de análise *in situ*, em conjunto com os outros dados de análise por RMN são concordantes e a variação da conversão nas reações catalíticas mostram que não só os tióis livres desativam o catalisador de Grubbs, mas que as NPs-Au interagem com o catalisador. Além disso, o espectro de RMN de ³¹P após reação na presença de NPs-Au mostrou perfil semelhante ao dos resultados obtidos para a autometátese do 1-hexeno (Anexo IV).

4. 4. Síntese do Ligante.

Para o ancoramento do catalisador de Grubbs na superfície das NPs-Au é necessário introduzir um grupo funcional, preferencialmente uma mercaptana, na estrutura do catalisador para promover a imobilização deste por ligações covalentes à superfície das NPs-Au. Sabendo que os ligantes deste catalisador são: dois cloretos, uma fosfina e um carbeno NHC ou duas fosfinas, e um alquilideno (Figura 9a e Figura 9b) vê-se que, por modificar menos as propriedades eletrônicas do complexo e por ser menos lábil, a modificação do ligante carbeno NHC é a mais propícia ao sucesso.

Dentre as diversas técnicas de síntese deste tipo de ligante, optou-se pela rota descrita na Sessão 3. 5., e um ligante NHC alilado na posição 4 foi obtido com um bom grau de pureza. Entretanto, testes de funcionalização da dupla ligação pela adição radicalar de ácido tioacético ou pela metátese cruzada do aliltioacetato não resultaram na obtenção do N-heterociclo funcionalizado. As etapas de síntese executadas são comentadas nas próximas sessões.

4. 4. 1. Síntese do N,N'-dimesitil-1,4-diazabuta-1,3-dieno (DBD)

Os espectros de RMN no núcleo de ^1H e ^{13}C (anexo V) confirmam a obtenção do DBD. A faixa estreita de ponto de fusão, entre 155 e 158 °C, e a presença de poucos picos adjacentes no espectro de RMN de ^1H , indicam obtenção de um produto puro. Seus picos principais são: singlete em 2,16 ppm (~12H, 4xCH₃, Hc), singlete em 2,30 ppm (6H, 2xCH₃, Ha), 6,91 ppm (4H, 4xAril-Hb) e 8,09 ppm (2H, 2xHC=N, Hd); os picos residuais são relacionados à graxa (0,07 ppm), água (1,56 ppm), CHCl₃ (7,26 ppm) e reagentes, por exemplo, metilas da mesitilamina em 2,22 ppm.⁶³ Devido à baixa abundância isotópica dos átomos de carbono ativos em RMN, os picos observados no espectro são todos referentes à amostra e ao solvente deuterado: 18,42 ppm (C6), 20,98 ppm (C1), 126,78 ppm (C4), 129 ppm (C3), 134,49 ppm (C2), 147,65 ppm (C5), 163,71 ppm (C7). O rendimento obtido para esta reação foi de 85%, de acordo com o esperado.

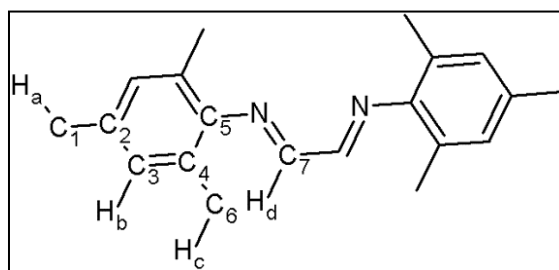


Figura 37 - Representação do produto diazabutadieno (DBD).

4. 4. 2. Síntese do N, N'-dimesitil-pent-4-eno-1,2-diamina (ADA)

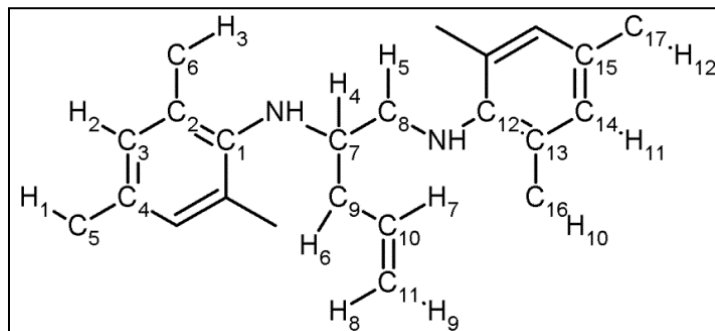


Figura 38 - Estrutura da alildiamina (ADA).

A formação da molécula ADA foi confirmada pelos espectros de RMN nos núcleos de ^1H e ^{13}C e pelo espectro na região do IV (Anexo VI). A Figura 38 mostra a estrutura da molécula ADA indicando os átomos de C e H identificados por RMN. Destacam-se os duplos dupletos ($J = 12 \text{ Hz}$ e 4 Hz ; 12 Hz e 6 Hz) e o singlete alargado, zona em destaque no espectro de RMN de ^1H , que são referentes ao metileno próximo ao nitrogênio ($\text{RN}(\text{H})\text{CH}_2$, H_5) e aos hidrogênios das aminas (NH), além do multipletto em torno de $5,09 \text{ ppm}$, atribuído aos hidrogênios alílicos ($\text{RCH}=\text{CH}_2$, H_8 e H_9). O espectro de IV também indica os grupos funcionais esperados no produto final, por exemplo, o estiramento NH de aminas secundárias e o estiramento $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$ que aparecem, respectivamente, em 3367 cm^{-1} e em 3074 cm^{-1} . O rendimento obtido, após purificação por coluna, foi em torno de 70% .

A Tabela 1 resume as designações dos picos do espectro de RMN de ^1H e a Tabela 2 sumariza as conclusões dos espectros de RMN de ^{13}C .

Tabela 1 – Sumário dos espectros de RMN de ^1H , 250 MHz com identidades sugeridas através de dados tabelados⁶⁴ e integração dos picos, onde, s= singleto, m = multipletto e dd= duplo dupletto.

Deslocamento Químico (ppm)	6,75-5,9	5,7-5,9	5,0-5,15	3,5-3,6	3,3	3,2	2,8	2,2-2,4
Multiplicidade	m	m	m	m	s, largo	dd	dd	m
Integração	4H	1H	2H	1H	2H	1H	1H	~20H
Natureza	Aril-H _{2,11}	H ₇	H ₈ e H ₉	H ₄	NH	2xH ₅		Metila-H _{1,3,10,12} e Metileno-H ₆

Tabela 2 – Sumário dos espectros de RMN de ^{13}C {H} e DEPT 135°, 250 MHz em CDCl_3 com identidades sugeridas considerando dados tabelados⁶⁴, em que C_{qt} , C_{imp} e C_{par} são, respectivamente, carbonos quaternários, carbonos com números de hidrogênios ímpar, ou seja, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}$, e carbonos com números pares de hidrogênios, ou seja, $-\text{CH}_2$.

$\delta(\text{ppm})$	18,24	19,07	20,38	38,02	52,31	56,62	76,88	117,31
Natureza	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_{5,17}$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_6$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_{16}$	$\text{C}_{\text{par}}, \text{C}_9$	$\text{C}_{\text{par}}, \text{C}_8$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_7$	$\text{C}(\text{D},\text{H})\text{Cl}_3$	$\text{C}_{\text{par}}, \text{C}_{11}$
$\delta(\text{ppm})$	128,86	129,30	129,59	130,65	131,11	134,93	141,39	143,46
Natureza	$\text{C}_{\text{qt}}, \text{C}_{4,15}$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_3$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_{14}$	$\text{C}_{\text{qt}}, \text{C}_2$	$\text{C}_{\text{qt}}, \text{C}_{13}$	$\text{C}_{\text{imp}}, \text{C}_{10}$	$\text{C}_{\text{qt}}, \text{C}_{12}$	$\text{C}_{\text{qt}}, \text{C}_1$

4. 4. 3. Cloreto de 4-alil-1,3-dimesitil-dihidroimidazólio (Alil-H₂IMes)

A interpretação do espectro do Alil-H₂IMes foi feita com base no trabalho de Jazzar e colaboradores⁶⁵, em que foram reportadas as estruturas de alguns cloretos de N,N'-diaril-dihidroimidazólio (Figura 39). No espectro dos dihidroimidazólios substituídos na posição 3, o hidrogênio NC(H)N aparece como um singleto em torno de

9,39 ppm e os hidrogênios do esqueleto carbônico posterior aparecem da seguinte forma: no sal metil-H₂I aparecem três picos de integração 1 em torno de 4,9 ppm (multiplete), 4,6 (triplete, J= 11,8 Hz) e 4,0 (duplo duplete, J= 11,8 Hz) e outro duplete de integração 3 em 1,45 ppm; já para o dimetil-H₂I, aparecem dois singletos de integração 3 em 2,31 ppm e 2,30 ppm e um singlete em torno de 4 ppm, provavelmente de integração igual a 2 (não foi reportado).

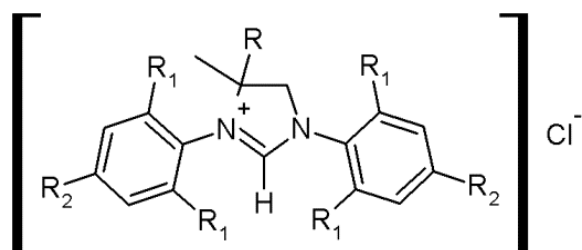


Figura 39 - Estrutura base de algumas substâncias sintetizadas. As estruturas de interesse são: metil-H₂I onde, R= R₂= H, R₁=isopropil e dimetil-H₂I, em que, R= R₁= R₂= metil.

Desta maneira, vê-se claramente que a substituição do hidrogênio na posição 3 por uma metila promove o desaparecimento dos acoplamentos do triplete, duplo duplete e multiplete, indicando que estes picos estão relacionados aos hidrogênios do esqueleto carbônico posterior. O hidrogênio Hc, Figura 41, deve aparecer como um multiplete devido aos múltiplos acoplamentos (3 hidrogênios da metila e os hidrogênios Ha e Hb, que por estarem em uma estrutura rígida, são magneticamente diferentes e devem acoplar diferentemente), já o triplete e o duplo duplete são relacionados aos hidrogênios Ha e Hb.

Tendo em vista a conformação da molécula, temos que o ângulo Ha[^]Hc está entre 90° e 0° e, conseqüentemente, o ângulo Hb[^]Hc está entre 180° e 90°. Desta maneira, como a magnitude da constante de acoplamento tende a ser maior para acoplamentos a 180° do que para 90° (Figura 41) espera-se que $^3J_{H_a H_c} < ^3J_{H_b H_c}$.⁶⁶

Portanto, o desdobramento observado no duplo duplete deve ser proveniente da interação entre núcleos com maior constante, fazendo com que os picos no RMN em 4,63 ppm e 4,01 ppm sejam, respectivamente, Hb e Ha.

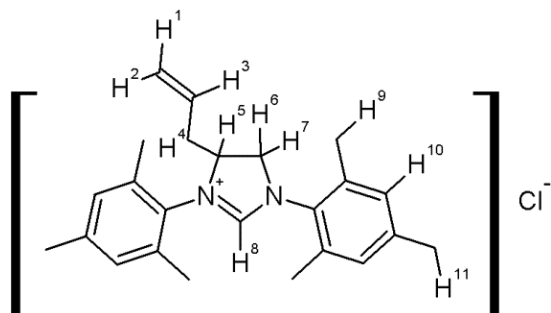


Figura 40 - Estrutura do Alil-H₂IMes

Podemos extrapolar estas afirmações para o sistema do Alil-H₂IMes, cujo espectro de RMN de ¹H pode ser visto no anexo VII. O singlete em 10,26 ppm, corresponde ao hidrogênio NC(H⁸)N, e os hidrogênios C_{meta}-H¹⁰, *orto* - CH₃⁹ e *para* - CH₃¹¹ correspondem aos multipletos em 7,00 – 6,95 ppm (4H), 2,46 – 2,38 ppm (12H) e 2,30 – 2,27 ppm (6H), respectivamente. Por similaridade, o tripleto em 4,55 ppm e o duplo duplete em 3,96 ppm devem ser os hidrogênios H⁶ e H⁷, respectivamente, e o duplo tripleto em 4,89 ppm correspondente ao H⁵. De acordo com Allen e colaboradores³⁷, o multipletto em torno de 5,64 ppm corresponde ao hidrogênio H³, o multipletto em torno de 5,19 ppm corresponde aos hidrogênios H¹ e H² e, por último, os hidrogênios H⁴ correspondem aos multipletos em torno de 2,60 e 2,45 ppm.

Os espectros bidimensionais, COSY e HSQC,

Figura A16 e

Figura A17 do anexo VII, confirmam os apontamentos descritos e auxiliam a elucidação do espectro de ¹³C. Por COSY, observam-se os acoplamentos entre o hidrogênio C_{meta}-H¹⁰ e os hidrogênios das metilas *orto*(-CH₃⁹) e *para*(-CH₃¹¹), e o

acoplamento do hidrogênio H³ com os hidrogênios H¹, H² e H⁴; também observam-se os múltiplos acoplamentos do hidrogênio H⁵ e os hidrogênios H⁴, H⁶ e H⁷.

Além disso, observam-se os acoplamentos H⁶ e H⁷ e entre os prótons H⁴, que são magneticamente diferentes devido ao impedimento estérico exercido pelo grupo alil somado à imobilidade inerente aos substituintes do anel (Figura 41) que impedem a livre rotação do mesitil. É interessante destacar que a perda de mobilidade do anel, que gera a diferenciação dos hidrogênios H⁴, também gera a diferenciação dos carbonos no anel, como pode ser visto na

Tabela 3, onde são sumarizados os resultados de RMN de ¹³C. Os carbonos foram atribuídos com auxílio dos experimentos de DEPT 135°, HSQC e espectros já publicados⁶⁷.

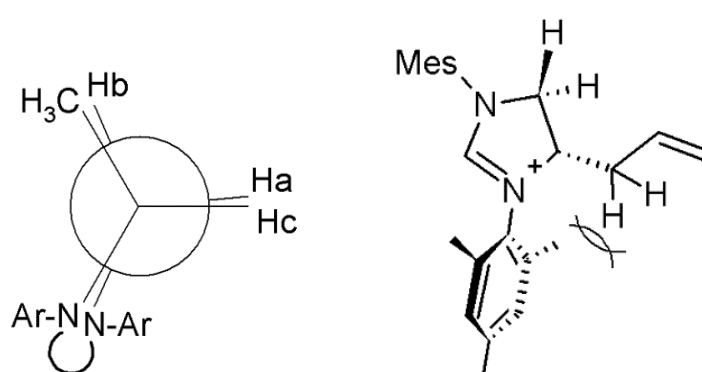


Figura 41 – Estrutura de Newman para a espécie metil-H₂I (esquerda) e representação do impedimento estérico do grupo mesitil no substituinte alílico do anel imidazólico (direita).

Tabela 3 - Atribuições do RMN de ¹³C, DEPT 135° e HSQC, em que os símbolos (+), (-), e (0) são, respectivamente, picos positivos, negativos e ausentes no espectro e as siglas *orto*-CH₃, *para*-CH₃ e *meta*-CH representam, respectivamente, os carbonos metílicos do grupo mesitil em *orto* e *para* e o carbono *meta* do anel aromático, já as siglas, *ipso*-Cqt, *orto*-Cqt, *meta*-Cqt e *para*-Cqt referem-se aos respectivos carbonos quaternários. Em caso de representação com vários carbonos, o carbono atribuído

destaca-se em negrito e, nos casos em que o campo atribuição é preenchido por um deslocamento químico entre parênteses, este representa o pico no RMN de ^1H com que este carbono acopla.

ppm	18,15	18,24	18,69	19,25	21,15
dept 135°	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Atribuição		<i>orto-CH₃</i>	(2,17 ppm)	<i>orto-CH₃</i>	<i>para-CH₃</i>
ppm	21,19	29,55	37,14	50,87	55,97
dept 135°	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)
Atribuição	<i>para-CH₃</i>	(1,21 ppm)	<u>R</u> CH ₂ CH=CH ₂	(3, 44 ppm)	NCH ₂
ppm	63,05	120,7	128,96	130,24	130,34
dept 135°	(+)	(-)	(0)	(+)	(+)
Atribuição	RNCH(R ₁)(R ₂)	RCH= <u>CH</u> ₂	<i>meta-Cqt</i>	<i>meta-CH</i>	<i>meta-CH</i>
ppm	130,52	130,59	130,68	134,81	134,98
dept 135°	(+)	(+)	(+)	(0)	(0)
Atribuição	<u>R</u> CH=CH ₂	<i>meta-CH</i>	<i>meta-CH</i>	<i>para-Cqt</i>	<i>para-Cqt</i>
ppm	135,25	135,89	140,53	140,68	161,08
dept 135°	(0)	(0)	(0)	(0)	(+)
Atribuição	<i>orto-Cqt</i>	<i>orto-Cqt</i>	<i>ipso-Cqt</i>	<i>ipso-Cqt</i>	N(CH)N

4. 4. 4. Funcionalização do Alil-H₂IMes

A partir do Alil-H₂IMes foram executados testes de adição radicalar do ácido tioacético, com AIBN, em tolueno e diclorometano; testes de metátese cruzada entre o Alil-H₂IMes e o alil-tioacetato, em diclorometano, catalisada pelo complexo de rutênio(II) com um ligante 3-fenil-1-ilideno e um anel dimesitil-dihidroimidazólio sob condições de refluxo; e uma ozonólise em diclorometano. Em todos os casos, a análise do produto de reação por RMN de ^1H indicou a degradação do Alil-H₂IMes pelo desaparecimento do singlete em torno de 10,28 ppm.

Experimentos adicionais serão ainda necessários para que se possa obter o catalisador de Grubbs funcionalizado para ancoramento nas NPs de Au. Mas é interessante mencionar, que o Alil-H₂IMes pode ser explorado para a síntese de outros

carbenos NHC funcionalizados, de modo que possa ser utilizado para o ancoramento em diversos matrizes (Figura 42). A epoxidação da dupla ligação gera um grupo funcional altamente reativo que pode ser utilizado como ponto de ancoramento ou para posterior funcionalização por uma reação de abertura de epóxido (Figura 42a). Já a formação de uma hidroxila, na posição 1 ou 2, possibilita a reação com cloretos de ácidos ou ácidos carboxílicos em uma reação semelhante a uma esterificação, formando um ponto de ancoramento, por exemplo, para nanotubos de carbono (Figura 42b). Já a adição de um silil-oxano na posição terminal com um catalisador de paládio³⁷ através de uma ativação C-H permite a imobilização deste em sílica como, por exemplo, nanopartículas magnéticas do tipo Fe₃O₄@SiO₂ (Figura 42c).

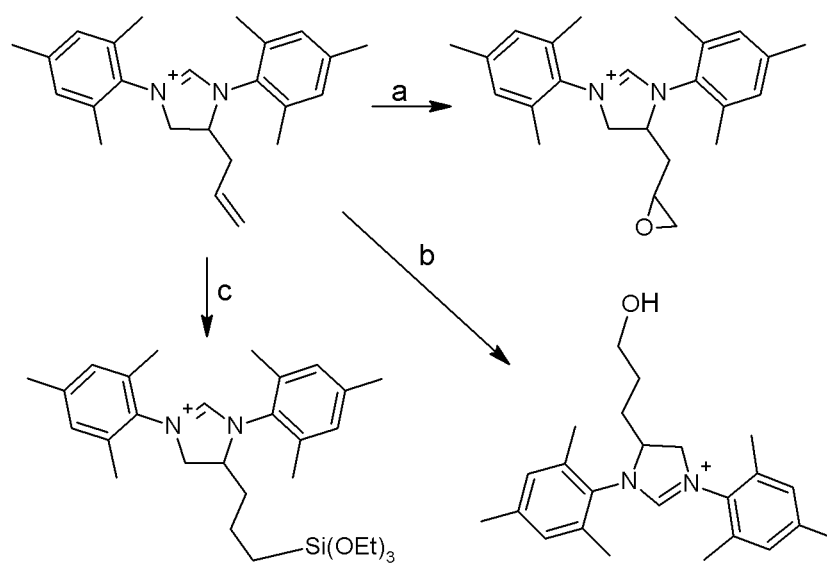


Figura 42 – Possíveis rotas de funcionalização do Alil-H₂IMes: a) epoxidação, b) hidratação ou c) hidrossililação da dupla ligação.

5. Considerações Finais

Dos resultados,

Os testes de encapsulamento, pelo método hidrolítico, apesar de promissores e de serem bem estabelecidos na literatura, não levaram a resultados encorajadores. Já o teste pelo método não-hidrolítico não apresentou propriedades texturais ideais, que em conjunto com as condições drásticas de formação do gel, desestimularam o encapsulamento por este método. Com relação aos estudos das NPs-Au, elas foram sintetizadas com sucesso em diferentes proporções de MPA e OT, com formação de estrutura raiada confirmada por infravermelho. Nestas amostras, a ausência de tiol livre foi confirmada pela modificação do padrão de picos no espectro de RMN de ^1H . A reação de ROMP do COD apresentou melhor rendimento e maior robustez que a autometátese do 1-hexeno, e foi utilizada em testes catalíticos na presença de NPs-Au para avaliar o comportamento do catalisador em condições de reação. Infelizmente, foi observado uma desativação deste em reações já com baixa concentração de NPs-Au, o que em conjunto com os resultados dos estudos por RMN de ^1H nos deu indícios de que este sistema em estudo não é o ideal, devido a sua sensibilidade às NPs-Au.

Por fim, o estudo da influência das raias na atividade do catalisador não pode ser feito, pois a funcionalização do anel imidazólio alilado, por diferentes técnicas, não foi possível em tempo hábil. Entretanto, esta molécula pode ser funcionalizada de diversas outras maneiras, com outros grupos funcionais, e pode viabilizar o seu ancoramento em diversos materiais.

Da Formação,

Um dos aspectos fundamentais de um mestrado é a formação profissional. E, sendo este um projeto inovador que trata de assuntos atuais, ele se encontra na interface de diversas áreas - por exemplo, entre a catálise homogênea e a heterogênea; e química orgânica, inorgânica e organometálica – e possibilitou a interação com diferentes grupos

de pesquisa, o que permitiu o contato com diferentes técnicas e diferentes realidades, promovendo uma formação abrangente. Essa interação entre grupos – de síntese orgânica, de catálise heterogênea, de catálise homogênea e de síntese de materiais, por exemplo – permitiu a criação de diversas interações entre os laboratórios, que possibilitam o surgimento de diversas colaborações. Além do que, este trabalho deu início uma nova linha de pesquisas no Grupo de Catálise e Nanomateriais, que envolve o estudo do ancoramento de catalisadores na superfície de NPs e seu efeito nas propriedades do catalisador.

Frutos deste trabalho foram apresentados pelo aluno na forma de pôster, na 34ª RASBQ, em Águas de Lindóia - SP, e serão apresentados em março de 2014, também pelo próprio aluno, na 247th ACS Annual Meeting, em Dallas – USA.

Das perspectivas,

O estudo da influência da interação dos ligantes na superfície das NPs, em especial as NPs-Au, por si só atrai a atenção devido suas potencialidades. Sistemas complexos, que dependem de muitas incógnitas podem não ser ideais para os primeiros trabalhos neste aspecto, onde catalisadores mais robustos e estáveis podem oferecer um ambiente mais propício para este tipo de estudo. Neste aspecto, os organocatalisadores⁶⁸ podem ser uma classe interessante a ser exploradas. São moléculas orgânicas que apresentam quiralidade e são capazes de catalisar certos grupos de reação onde observam-se enantio e diastereoseletividades altas em seus produtos. Desta maneira, o estudo destas catalisadores ligados à superfície das NPs-Au possibilita o estudo da influência das propriedades topológicas das NPs-Au na seletividade destes catalisadores, além de possibilitar sua reutilização, em um sistema mais robusto e estável.

Dentre os diversos organocatalisadores está a L-prolina que, por exemplo, é capaz de catalisar reações aldol e Mannich e pode ser facilmente funcionalizada com um

grupamento tiol através de três etapas: 1) de proteção da amina com (Boc)₂O (di-tertbutil-dicarbonato), 2) formação do tio-éster pela reação com ditiol, como por exemplo, o 1,6-hexanoditiol, e 3) desproteção da amina com ácido trifluoro-acético, Figura 43. Isso facilita a obtenção do catalisador funcionalizado, permitindo por exemplo, focar os esforços nas NPs e formação de raias.

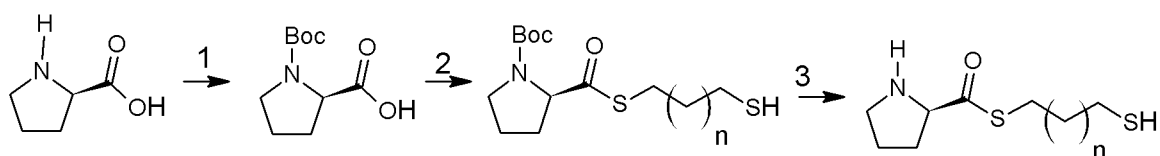


Figura 43 – Esquema de funcionalização da L-prolina com um grupamento tiol.

Com relação a heterogeneização do catalisador de Grubbs, o encapsulamento em matriz de sílica pode ser facilitado pela utilização das gerações mais atuais, segunda e terceira, que são naturalmente mais estáveis. E, devido seus diversos desafios, este também forma um trabalho por si só.

7. Referências Bibliográficas

- (1) Barbasiewicz, M.; Grudzień, K.; Malinska, M. A Missing Relative: A Hoveyda–Grubbs Metathesis Catalyst Bearing a Peri-Substituted Naphthalene Framework. *Organometallics* **2012**, *31*, 3171–3177.
- (2) List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F. Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- (3) Fadhel, A. Z.; Pollet, P.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Combining the Benefits of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Tunable Solvents and Nearcritical Water. *Molecules* **2010**, *15*, 8400–8424.
- (4) Hutchings, G. J.; Edwards, J. K. *Application of Gold Nanoparticles in Catalysis*; 1st ed.; Elsevier Ltd, 2012; Vol. 3, pp. 249–293.
- (5) Wang, H.; Lin, Y. S. Effects of Synthesis Conditions on MFI Zeolite Membrane Quality and Catalytic Cracking Deposition Modification Results. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 481–488.
- (6) Clements, A.; Dunn, M.; Firth, V.; Hubbard, L.; Lazonby, J.; Waddington, D. Catalysis in Industry. In *The Essential Chemical Industry*; Chemical Industry Education Centre at University of York: York, 2010; pp. 1–18.
- (7) Bhaduri, S.; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 2000.
- (8) Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R. Molybdenum-Based Epoxidation Catalysts Heterogenized in Silica Matrixes via the Sol–gel Method. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *182-183*, 167–173.
- (9) Ribeiro de Campos, J. D.; Buffon, R. Entrapment of Rhodium Complexes in Inorganic or Hybrid Matrices via the Sol–gel Method. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 446.
- (10) Pellegrino, R. B.; Buffon, R. Encapsulation of Vanadium Complexes in Inorganic or Hybrid Matrices via the Sol-Gel Method: Application to the Epoxidation of Allylic Alcohols. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 527–531.
- (11) Debecker, D. P.; Mutin, P. H. Non-Hydrolytic Sol-Gel Routes to Heterogeneous Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3624–3650.
- (12) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Radtke, C.; De Sá, D. S.; da Rocha, Z. N.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of Zirconocene within Silica–tungsten by Entrapment: Tuning Electronic Effects of the Support on the Supported Complex. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *370*, 114–122.
- (13) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Silveira, N. P. Da; Santos, J. H. Z. Dos. Investigation of Silica Particle Structure Containing Metallocene Immobilized by a Sol–gel Method. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 3973–3979.
- (14) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Livotto, P. R.; de Sá, D. S.; da Rocha, Z. N.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of Metallocene within

- Silica–titania by a Non-Hydrolytic Sol–gel Method. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *354*, 88–101.
- (15) Schätz, A.; Reiser, O.; Stark, W. J. Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports. *Chemistry* **2010**, *16*, 8950–8967.
- (16) Mancin, F.; Prins, L. J.; Scrimin, P. Catalysis on Gold-Nanoparticle-Passivating Monolayers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, *18*, 61–69.
- (17) González de Rivera, F.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Llorca, J. Organometallic Surface Functionalization of Gold Nanoparticles. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 13–18.
- (18) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- (19) Belser, T.; Stöhr, M.; Pfaltz, A. Immobilization of Rhodium Complexes at Thiolate Monolayers on Gold Surfaces: Catalytic and Structural Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8720–8731.
- (20) Niu, Z.; Li, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chem. Mater.* **2013**, 131018083523007.
- (21) Wilton-Ely, J. D. E. T. The Surface Functionalisation of Gold Nanoparticles with Metal Complexes. *Dalton Trans.* **2008**, 25–29.
- (22) Malkov, A. V; Figlus, M.; Cooke, G.; Caldwell, S. T.; Rabani, G.; Prestly, M. R.; Kocovský, P. Organocatalysts Immobilised onto Gold Nanoparticles: Application in the Asymmetric Reduction of Imines with Trichlorosilane. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1878–1883.
- (23) Bartz, M.; Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. Colloid-Bound Catalysts for Ring-Opening Metathesis Polymerization: A Combination of Homogenous and Heterogeneous Properties. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2466–2468.
- (24) Lee, B. S.; Namgoong, S. K.; Lee, S. Monolayer Protected Au Cluster (MPC)-Bound Ru–carbene Complex: Synthesis and Its Catalytic Activity in Ring-Closing Olefin Metathesis. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4501–4503.
- (25) Heiligtag, F. J.; Niederberger, M. The Fascinating World of Nanoparticle Research. *Mater. Today* **2013**, *16*, 262–271.
- (26) *Commission Recommendation of 18 October 2011 on the Definition of Nanomaterial Text with EEA Relevance - OJ L 275, 20.10.2011*; THE EUROPEAN COMMISSION, 2011; pp. 38–40.
- (27) *ISO/TS 27687:2008 - Nanotechnologies -- Terminology and Definitions for Nano-Objects -- Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate*; International Organization for Standardization, 2008.

- (28) Zanchet, D.; Micheel, C. M.; Parak, W. J.; Gerion, D.; Alivisatos, A. P. Electrophoretic Isolation of Discrete Au Nanocrystal/DNA Conjugates. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 32–35.
- (29) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (30) Jackson, A. M.; Hu, Y.; Silva, P. J.; Stellacci, F. From Homoligand- to Mixed-Ligand- Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: A Scanning Tunneling Microscopy Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11135–11149.
- (31) Kim, H.; Carney, R. P.; Reguera, J.; Ong, Q. K.; Liu, X.; Stellacci, F. Synthesis and Characterization of Janus Gold Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3857–3863.
- (32) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. The Development of L₂X₂RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- (33) Eleuterio, H. S. Olefin Metathesis: Chance Favors Those Minds That Are Best Prepared. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 55–61.
- (34) 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. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- (35) Shinde, T.; Žilková, N.; Hanková, V.; Balcar, H. Hoveyda–Grubbs Type Metathesis Catalyst Immobilized on Mesoporous Molecular sieves—The Influence of Pore Size on the Catalyst Activity. *Catal. Today* **2012**, *179*, 123–129.
- (36) Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M. Sol–gel Immobilized Hoveyda–Grubbs Complex through the NHC Ligand: A Recyclable Metathesis Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *357*, 59–66.
- (37) Allen, D. P.; Van Wingerden, M. M.; Grubbs, R. H. Well-Defined Silica-Supported Olefin Metathesis Catalysts. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1261–1264.
- (38) Bek, D.; Gawin, R.; Grela, K.; Balcar, H. Ruthenium Metathesis Catalyst Bearing Chelating Carboxylate Ligand Immobilized on Mesoporous Molecular Sieve SBA-15. *Catal. Commun.* **2012**, *21*, 42–45.
- (39) Bek, D.; Balcar, H.; Žilková, N.; Zukal, A.; Horáček, M.; Čejka, J. Grubbs Catalysts Immobilized on Mesoporous Molecular Sieves via Phosphine and Pyridine Linkers. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 709–718.
- (40) Grela, K.; Tryznowski, M.; Bieniek, M. A PS-DES Immobilized Ruthenium Carbene: A Robust and Easily Recyclable Catalyst for Olefin Metathesis. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9055–9059.

- (41) Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J. On the Immobilization of Ruthenium Metathesis Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids. *Organometallics* **2009**, *28*, 4527–4533.
- (42) Straub, B. F. Origin of the High Activity of Second-Generation Grubbs Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5974–5978.
- (43) Dallmann, K.; Buffon, R. Hydrogenation and Isomerization of 1-Hexene with $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_3$ Immobilized in Silica Matrices via the Sol–gel Method. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *185*, 187–194.
- (44) Fisch, A.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of Zirconocene into Silica Prepared by Non-Hydrolytic Sol-Gel Method. *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 77–86.
- (45) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- (46) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- (47) Kang, S. Y.; Kim, K. Comparative Study of Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles Prepared in One-Phase and Two-Phase Systems. *Langmuir* **1998**, *14*, 226–230.
- (48) Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Nolan, S. P. Amination Reactions of Aryl Halides with Nitrogen-Containing Reagents Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729–7737.
- (49) Wardell, J. L. Preparation of Thiols. In *The Thiol Group: Volume 1*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 1974; pp. 164–269.
- (50) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- (51) Davies, J. A.; Dutremez, S.; Pinkerton, A. A. Solid-State Phosphorus-31 NMR and X-Ray Crystallographic Studies of Tertiary Phosphines and Their Derivatives. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2380–2387.
- (52) Niederberger, M.; Garnweitner, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Chemistry* **2006**, *12*, 7282–7302.
- (53) Martínez, J. G. Adsorción E Intercambio Iónico En Zeolitas. In *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*; Martínez, J. G.; Pariente, J. P., Eds.; Universidad de Alicante: Alicante, 2003.
- (54) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. Infrared Spectroscopy. In *Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*; Brooks/Cole, 2000; pp. 13–101.

- (55) Centrone, A.; Hu, Y.; Jackson, A. M.; Zerbi, G.; Stellacci, F. Phase Separation on Mixed-Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: A Study by Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *Small* **2007**, *3*, 814–817.
- (56) Badia, A.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Brown, G. R.; Lennox, R. B. Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles. *Chem. - A Eur. J.* **1996**, *2*, 359–363.
- (57) Badia, A.; Gao, W.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Reven, L. Structure and Chain Dynamics of Alkanethiol-Capped Gold Colloids. *Langmuir* **1996**, *12*, 1262–1269.
- (58) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- (59) Lin, Y. A.; Chalker, J. M.; Floyd, N.; Bernardes, G. J. L.; Davis, B. G. Allyl Sulfides Are Privileged Substrates in Aqueous Cross-Metathesis: Application to Site-Selective Protein Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9642–9643.
- (60) Dinger, M. B.; Nieczypor, P.; Mol, J. C. Adamantyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligands in Second-Generation Grubbs-Type Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2003**, *22*, 5291–5296.
- (61) Ritter, T.; Hejl, A.; Wenzel, A. G.; Funk, T. W.; Grubbs, R. H. A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2006**, *25*, 5740–5745.
- (62) Voigtritter, K.; Ghorai, S.; Lipshutz, B. H. Rate Enhanced Olefin Cross-Metathesis Reactions: The Copper Iodide Effect. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4697–4702.
- (63) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (64) SDBSWeb <http://sdb.srioddb.aist.go.jp>.
- (65) Jazzar, R.; Bourg, J.-B.; Dewhurst, R. D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Intramolecular “Hydroiminiumation and -Amidiniumation” of Alkenes: A Convenient, Flexible, and Scalable Route to Cyclic Iminium and Imidazolinium Salts. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- (66) Navarro-va, A.; Cobas, J. C.; Sardina, F. J.; Casanueva, J.; D₁, E. A Graphical Tool for the Prediction of Vicinal Proton - Proton 3 J. **2004**, 1680–1685.
- (67) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.

- (68) List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F. Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- (69) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2787–2794.
- (70) A. D. McNaught; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Golden Book”)*; 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, UK, 1997.
- (71) Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. *Pure Appl. Chem.* **1976**, *46*, 71–90.
- (72) Umpierre, A. P.; de Jesús, E.; Dupont, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1413–1418.
- (73) Lin, Y. A.; Chalker, J. M.; Floyd, N.; Bernardes, G. J. L.; Davis, B. G. Allyl Sulfides Are Privileged Substrates in Aqueous Cross-Metathesis: Application to Site-Selective Protein Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9642–9643.

8. Anexos

8. 1. Anexo I

Conceitos de Catálise

Existem diferentes grandezas para a avaliação de um catalisador. Estes valores são indicativos da atividade do catalisador tendo como foco diferentes fatores, por exemplo, a conversão, representada como $\chi(t)$, que indica quanto de reagente foi consumido em um tempo t de reação, sem levar em consideração a natureza do produto formado. Desta maneira, a conversão em dado tempo é calculada pela razão entre a concentração do reagente nesse tempo e a concentração deste no tempo inicial subtraído de 1 (Equação 1).⁶⁹

$$\chi(t) = \left(1 - \frac{[R(t)]}{[R_0]}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

em que $[R(t)]$ é a concentração do reagente no momento t e $[R_0]$ é a concentração deste mesmo reagente no momento zero.

Já rendimento, $Y(t)$, e a seletividade, S , são valores relacionados à formação do produto desejado. $Y(t)$, calculado pela Equação 2, se refere à atividade do catalisador em relação à formação de produto, e a seletividade, S , calculada pela Equação 3, indica a eficiência deste, ou seja, o quanto do que foi convertido resultou na formação do produto desejado.

$$Y(t) = \left(\frac{[P(t)]}{[R_0]}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$S = \frac{Y}{\chi} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que $[P(t)]$ é a concentração do produto desejado no instante t e $[R_0]$ é a concentração do reagente no momento zero.

Quando trata-se da formação de enantiômeros, adiciona-se a grandeza excesso enantiomérico, $ee\%$, que, de maneira semelhante à seletividade, indica a porcentagem do enantiômero formado em função do todo.

Existem diversas taxas e constantes que podem ser utilizadas para medir a eficiência de uma reação e qualificar um catalisador, indiretamente, de seu catalisador. A medida do *turnover*, que é uma volta completa no ciclo catalítico, está diretamente ligada ao catalisador e pode ser utilizada para medir sua atividade. Partindo deste pressuposto, obtêm-se duas grandezas: o número de *turnover* (TON, em inglês, *turnover number*) e a frequência de *turnover* (TOF, em inglês, *turnover frequency*).

As definições da IUPAC^{70,71}, encontradas em seu “*Golden Book*”, descrevem TOF e TON como termos sinônimos que expressam o número de moléculas reagindo por sítio ativo e por unidade de tempo. Entretanto, essa definição não é universalmente aceita e utilizada como tal; diferentes áreas utilizam suas próprias definições, de modo que existem termos com significados distintos e termos diferentes com o mesmo significado, por exemplo, “taxa de *turnover*” e “constante catalítica (*k_{cat}*)” são utilizados como sinônimos entre si e sinônimos ao TOF da IUPAC. Contudo, para catálise e, conseqüentemente, este trabalho, TOF e TON não são sinônimos e seguem a definição publicada por Martin e Kozuch⁶⁹, em 2012.

Resumidamente, TON e TOF indicam quantas vezes o catalisador passou pelo ciclo catalítico. No caso do TON, têm-se a quantidade total de ciclos sobre a quantidade de sítios ativos disponíveis para reação (Equação 4). Já o TOF, que é uma frequência, obtêm-se quantos ciclos foram executados por sítio ativo disponível a cada segundo (ou outra unidade de tempo).

$$TON = \frac{\text{Número de Ciclos}}{\text{Número de sítios catalíticos}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para alguns sistemas, onde há a existência de espécies dormentes, inativação do catalisador ou indisponibilidade do sítio catalítico, a determinação do número real de sítios catalíticos ativos não é uma medida trivial. Isso dá origem a diversos TONs, e consequentemente, TOFs com diferentes aproximações. Por exemplo, pode-se assumir que todo catalisador adicionado está apto a participar da reação, ou, no caso de catalisadores heterogêneos, pode-se estimar o número de sítios catalíticos através da área metálica, área superficial do material ou até pela área superficial das nanopartículas com tamanho conhecido⁷². Em alguns casos, a determinação do número de voltas no ciclo pode não ser trivial, e pode ser estimado como sendo o número de mol de produto formado (Equação 5), o que desconsidera a decomposição do produto e reações paralelas. Além disso, para catalisadores de reações que atingem o equilíbrio, como na metátese de olefinas, fala-se de TON e TOF efetivos, ou seja, as voltas que efetivamente produziram as moléculas desejadas.

$$\text{TON} = \frac{[\text{P}(\infty)]}{[\text{Cat}]} \quad (\text{Eq. 5})$$

Martin e Kozuch, em 2012, definiram TOF como a derivada em função do tempo do TON:

“A frequência de turnover (TOF) é uma medida da eficiência instantânea do catalisador, calculada como a derivada em função do tempo do número de rotações (turnovers) no ciclo catalítico por sítio ativo, em condições em que o catalisador exiba comportamento de diluição infinita e os produtos e reagentes (se possível) estejam em regime de saturação. Todas as variáveis devem ser devidamente declaradas, por exemplo, as concentrações e a temperatura”.

(Traduzido de Martin e Kozuch⁶⁹, 2012)

Uma aproximação comumente utilizada para a obtenção do TOF é o cálculo da derivada do TON com relação ao tempo em uma zona de linearidade da curva. Assim, o TOF pode ser obtido como o coeficiente angular da reta (Equação 7).

$$TOF = \frac{dT_{ON}}{dt} = \frac{d(at+b)}{dt} = a \quad (\text{Eq. 7})$$

8. 2. Anexo II

- Encapsulamento hidrolítico.

Materiais e métodos:

° *Método 1*, utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) e HCl (1 mol.L⁻¹ e 15 mol.L⁻¹).

À temperatura ambiente, e utilizando técnicas de Schlenk, dissolve-se catalisador de Grubbs em THF e adiciona-se o TEOS. Então, uma pequena quantidade de água (~0,2 mL) e 2-3 gotas de HCl(aq) é o catalisador de condensação, são adicionados. Após a gelificação, o gel é envelhecido e lavado com THF ou tolueno por extração Soxhlet, para garantir que os complexos presentes no sólido estão enclausurados nos poros da sílica.

Baseando-se nesta receita foram realizadas três tentativas, cada uma com as respectivas razões molares: a) 1 [Ru] : 38 TEOS : 38 H₂O (HCl 1 mol.L⁻¹), e b) 1 [Ru] : 38 TEOS : 38 H₂O (HCl 15 mol.L⁻¹) e c) 1 [Ru] : 3800 TEOS : 3800 H₂O (HCl 1 mol.L⁻¹).

° *Método 2*, TEOS, EtOH, pH 2 e pH 6, HCl e HNO₃.

Adiciona-se TEOS e água a um balão, e, para auxiliar a dissolução dos dois líquidos, adiciona-se etanol absoluto até que a solução se torne cristalina. Então, ajusta-se o pH para 2 com uma solução de ácido 0,5 mol.L⁻¹ e, após 60 minutos, quando espera-se que haja a pré-organização do sistema e que a hidrólise já tenha se iniciado,

um segundo ajuste de pH deve ser feito para evitar a degradação do catalisador. Sendo assim, ajusta-se para 6 com Na_2CO_3 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e, finalmente, adiciona-se uma solução do complexo de rutênio em THF. Então, após a gelificação e o envelhecimento, lava-se o sólido com THF ou Tolueno em um Soxhlet.

Foram feitas duas reações nesta receita, uma utilizando ácido clorídrico e outra utilizando ácido nítrico como catalisadores de condensação.

Discussão dos Resultados:

A primeira reação do método 1, feita com 3 gotas de HCl 1 mol.L^{-1} , formou o gel tardiamente, após o 2º dia, de modo que a coloração marrom-avermelhada característica do catalisador de Grubbs tornou-se amarelada. A mudança de cor indica que houve degradação do catalisador, provavelmente, como já citado, pela interação da água com o catalisador e as fosfinas. Na tentativa de evitar esse problema, foram feitas duas novas reações, uma com 3 gotas de ácido mais concentrado, utilizando HCl 15 mol.L^{-1} , e outro aumentando a quantidade de TEOS e com HCl 1 mol.L^{-1} . A utilização do ácido mais concentrado provocou a degradação ainda mais rápida do catalisador, promovendo a precipitação do mesmo, enquanto a terceira reação produziu um sólido esverdeado, indicando também a degradação do catalisador.

A mesma problemática foi observada com o método 2, com o controle de pH. O processo sol-gel não resultou na formação do sólido em tempo hábil, o que, conseqüentemente, ocasionou a degradação prematura do catalisador, independente da natureza do ácido.

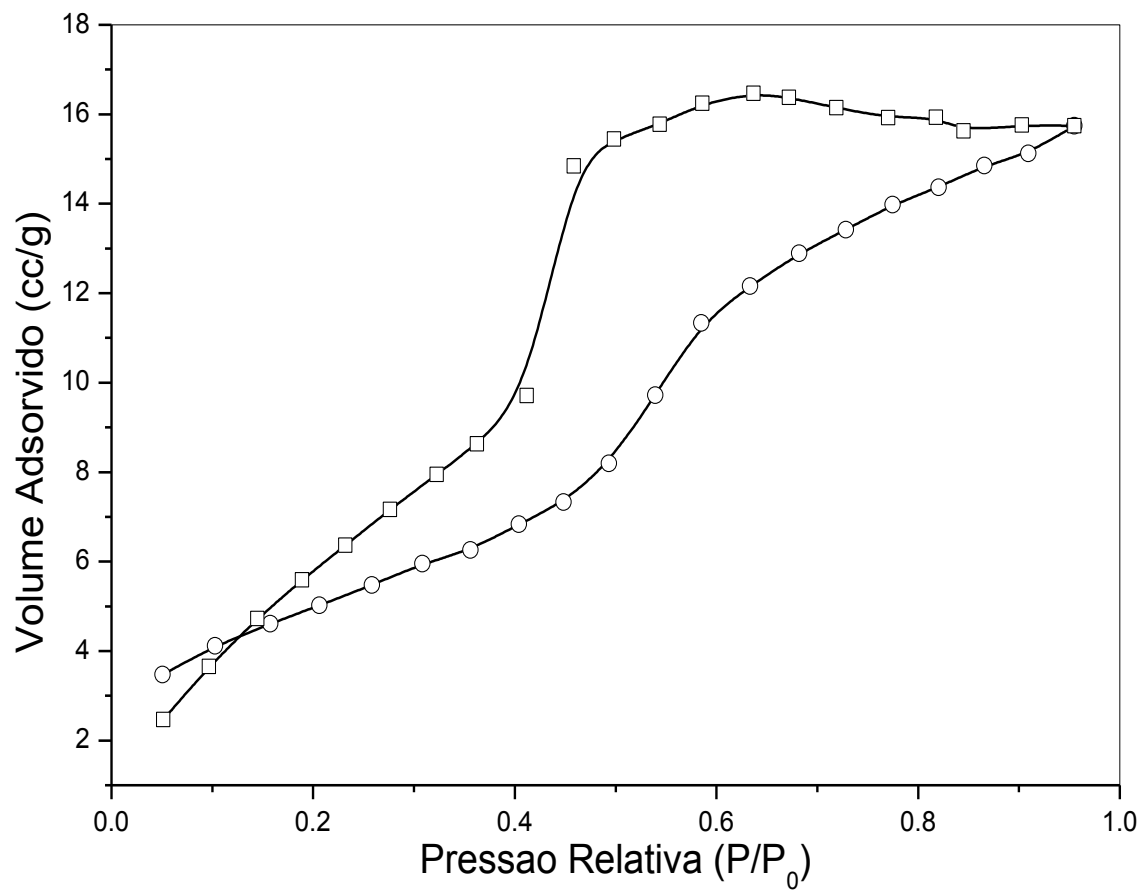


Figura A 1- Isothermas de Adsorção e Desorção do sólido obtido pelo método sol-gel não-hidrolítico.

8.3. Anexo III

A funcionalização Alil-H₂IMes foi avaliada por três rotas principais, seus esquemas podem ser encontrados na Figura A 2

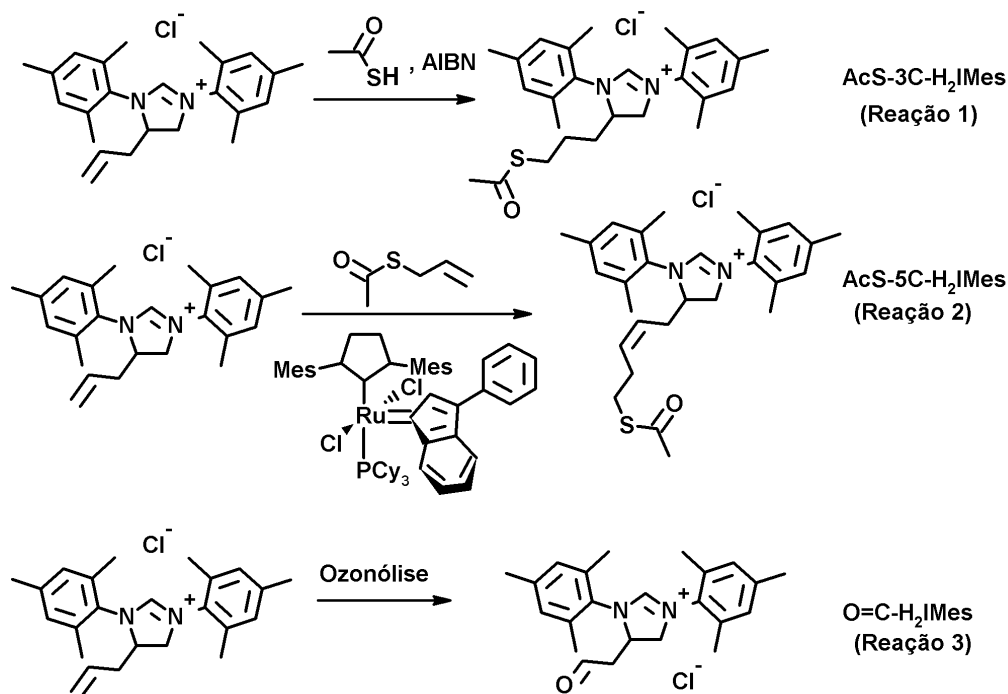


Figura A 2 – Esquema das reações realizadas nos testes de funcionalização do ligante Alil-H₂IMes. Reação 1, Adição radicalar de ácido tioacético; Reação 2, Metátese cruzada; e Reação 3, Ozonólise.

Materiais e métodos:

° *Reação 1, Adição radicalar do ácido tioacético.*

Sob atmosfera de argônio, adicionaram-se os 24,3 mg de Alil-H₂IMes a um Schlenk de 25 mL, seguido por 5 mL de tolueno seco, refluxado sobre Na(s). Então, sob

agitação, adicionou-se 1 mL do ácido tioacético na proporção molar [AcSH]:[Alil-H₂IMes] de 1:200 e 3 mg de AIBN. O sistema foi aquecido a condições de refluxo ainda sob atmosfera inerte e, acompanhou-se o andamento da reação por CCD. Por fim, os voláteis foram retirados à vácuo e o bruto reacional foi analisado por RMN de ¹H.

° *Reação 2, Autometátese com alil-tioacetato.*

A síntese do alil-tioacetato foi feita pela reação de 6 mL (82 mmol) de ácido tioacético com 10 mL (122,5 mmol) de cloreto de alila, em 40 mL de DMF, a 0 °C e com um excesso de Na₂CO₃, 90 mmol (9,54 g).⁷³ Após 2 horas de reação, lavou-se com 125 mL de NaHCO₃ saturado, água e salmoura, seguido por secagem em MgSO₄ e concentração, para então ser purificado por destilação (54 °C em 38 mmHg) e seco sob peneira molecular 3A. Obteve-se o produto puro, com 60% de rendimento, cujos espectros podem ser observado abaixo (Figura A 4 e

Figura A 5).

Para a metátese cruzada, adicionaram-se os 45 mg de Alil-H₂IMes a um Schlenk de 25 mL sob atmosfera de argônio, seguido por 15 mL de CH₂Cl₂ seco. Então, sob agitação, adicionou-se 15 µL do alil-tioacético e 7 mg, 6 mol%, do catalisador de rutênio representado na Figura A 2. A reação foi aquecida a condições de refluxo ainda sob atmosfera inerte e é acompanhada por CCD. Ao fim, os voláteis foram retirados à vácuo e o bruto reacional é analisado por RMN de ¹H.

° *Reação 3, Clivagem oxidativa (ozonólise).*

Em um aparato do tipo “trap” (Figura A 3) conectado a um gerador de O_3 (RICOZON, modelo RXT, sistema de ozonização) e a uma bomba de vácuo borbulhou-se ozônio a uma solução de Alil- H_2IMes em CH_2Cl_2 à temperatura de banho de gelo seco e etanol. A reação foi acompanhada por CCD, e, ao fim, foi tratada com 10 equivalentes de $(Me)_2S$ a $25\text{ }^\circ C$ por 2 horas, logo após a amostra foi concentrada sob vácuo e analisada por RMN de 1H .

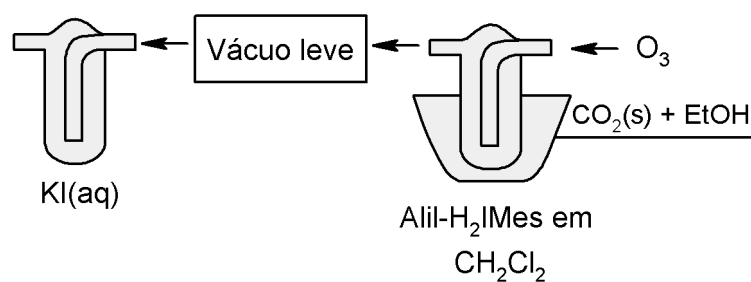
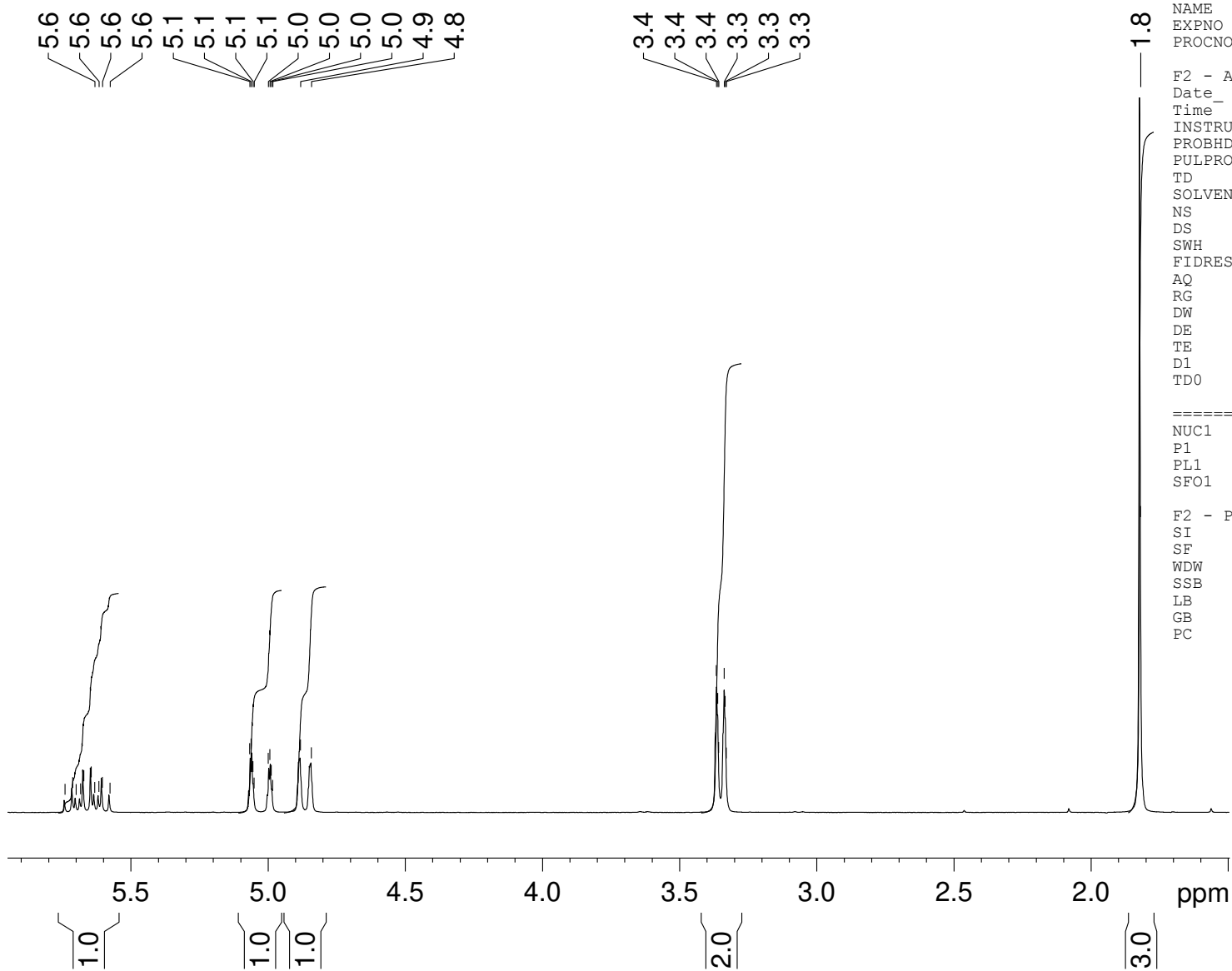


Figura A 3 – Aparato de Ozonólise.

Figura A 4 – Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 250 MHz do AcS-Alil.

AcS-Alil - Isaias, C6D6, 250MHz, out23ibaH1



```

Current Data Parameters
NAME          out23ibaH1
EXPNO         1
PROCNO        1

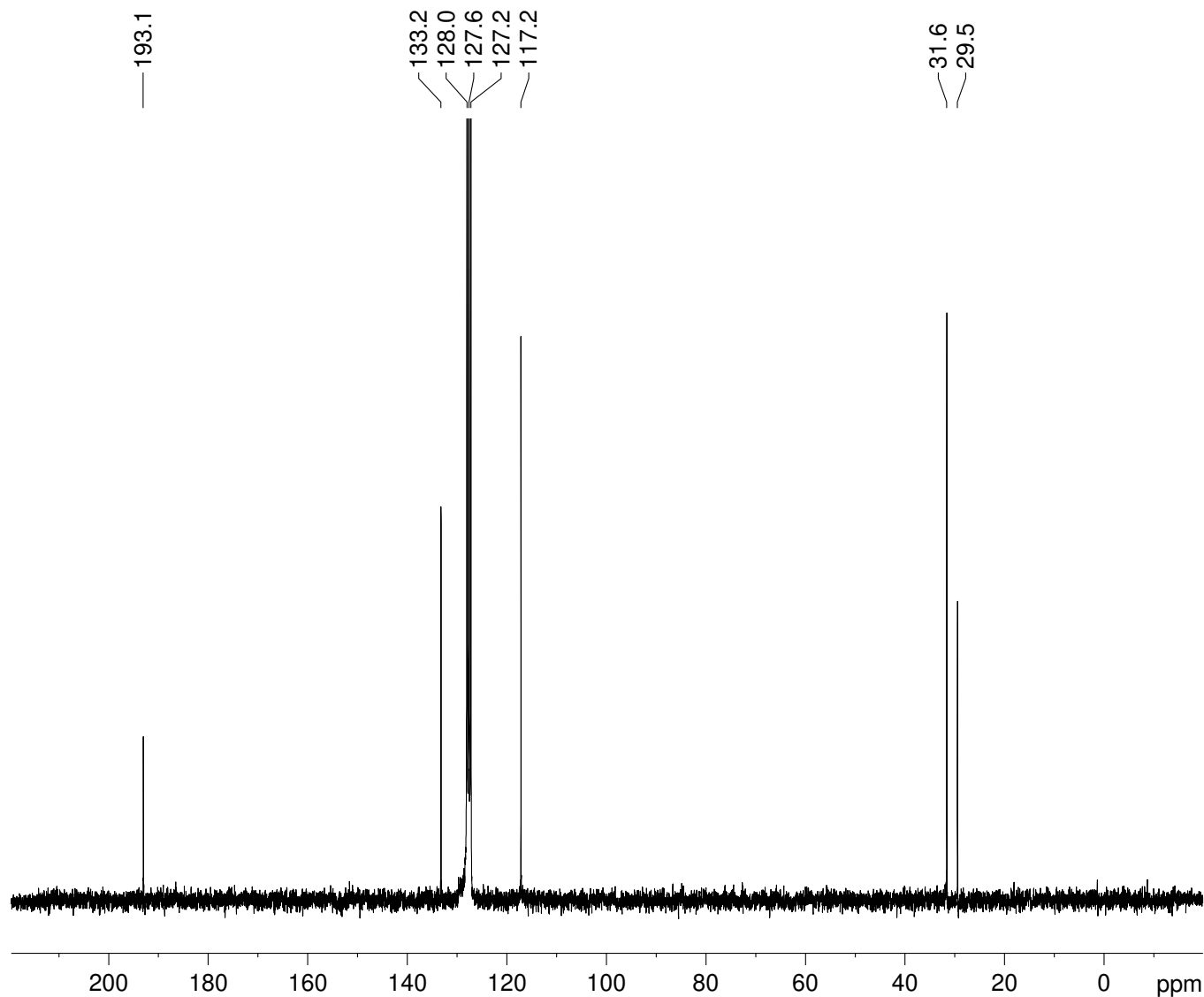
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20131023
Time_         17.34
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H/13
PULPROG       zg30
TD            32768
SOLVENT       C6D6
NS            16
DS            0
SWH           4990.020 Hz
FIDRES        0.152283 Hz
AQ            3.2834036 sec
RG            574.7
DW            100.200 usec
DE            6.00 usec
TE            298.2 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1           1H
P1             13.25 usec
PL1            -6.00 dB
SFO1          250.1317509 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            250.1300221 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00
    
```

Figura A 5 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 250 MHz do AcS-Alil.

Alil-SAc - Isaias -out23ibaC1 - CDCl_3 - 250MHz



Current Data Parameters
 NAME out23ibaC1
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131023
 Time_ 18.05
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl_3
 NS 649
 DS 0
 SWH 15060.241 Hz
 FIDRES 0.919204 Hz
 AQ 0.5439988 sec
 RG 362
 DW 33.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 2.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 DELTA 1.89999998 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 10.00 usec
 PL1 0 dB
 SFO1 62.9015280 MHz

==== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 11.56 dB
 PL13 18.00 dB
 SFO2 250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952478 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

8.4. Anexo IV

Figura A6 - RMN de ^1H , C_6D_6 , -400 MHz, ROMP do COD na ausência (em cima) e na presença (embaixo) de NPs-Au. Espectros normalizados pelo pico em 5,58 ppm, para melhor visualização.

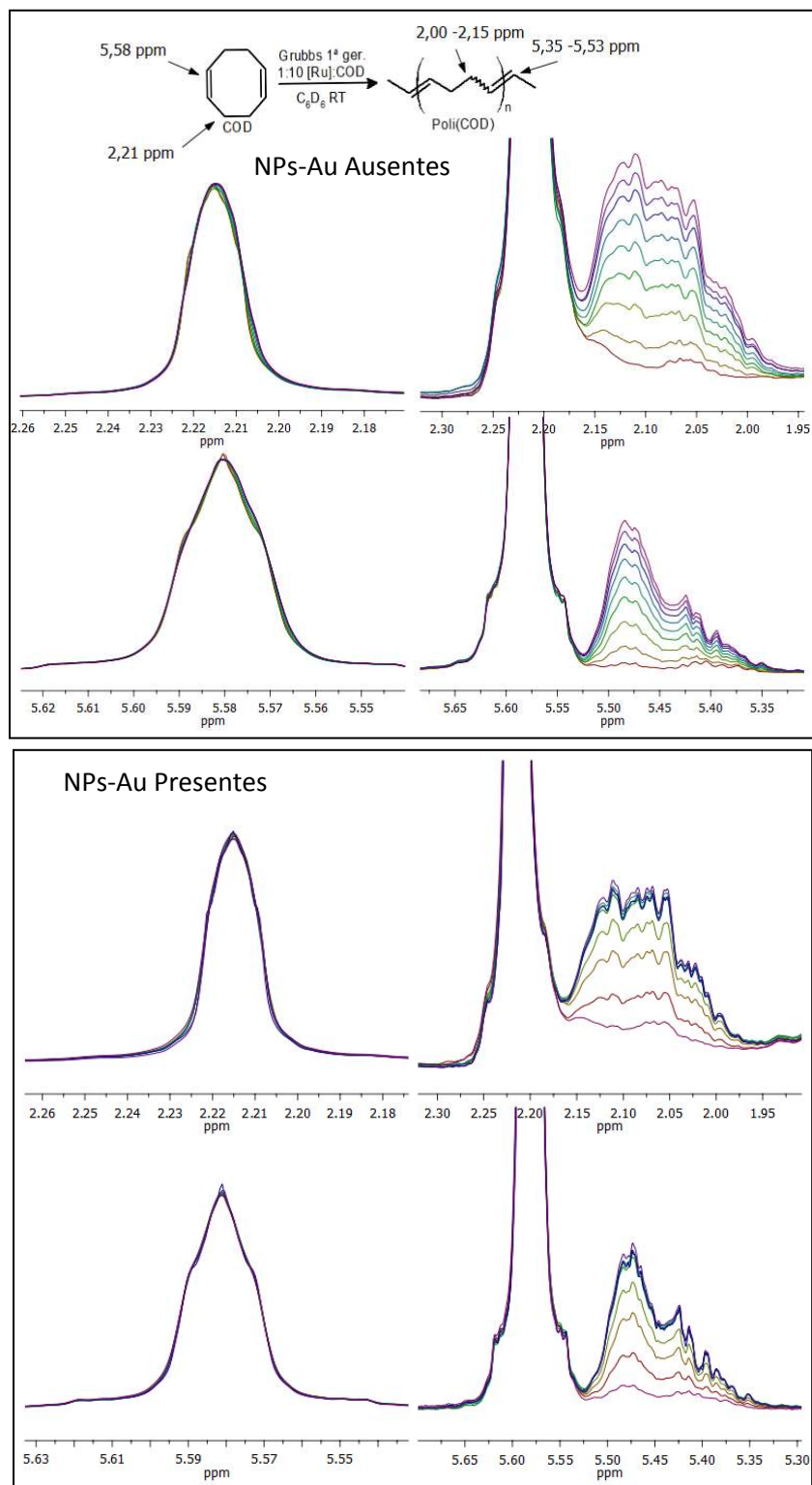


Figura A7 - RMN de ^1H , C_6D_6 , -400 MHz, ROMP do COD, exemplo do espectro completo. Neste espectro observam-se os picos referentes ao COD, ao poly(COD), ao catalisador de Grubbs de primeira geração e resíduos do solvente deuterado.

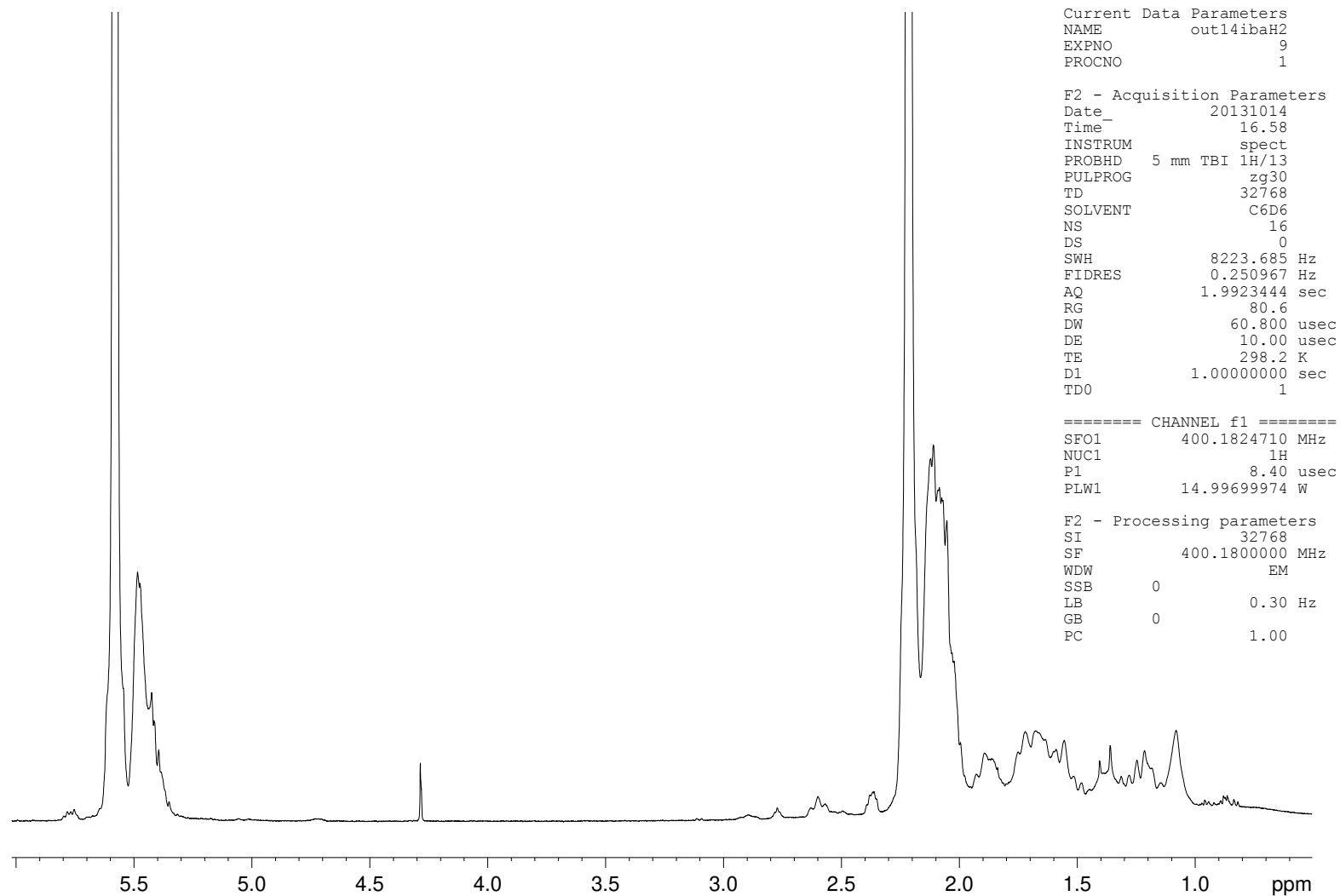
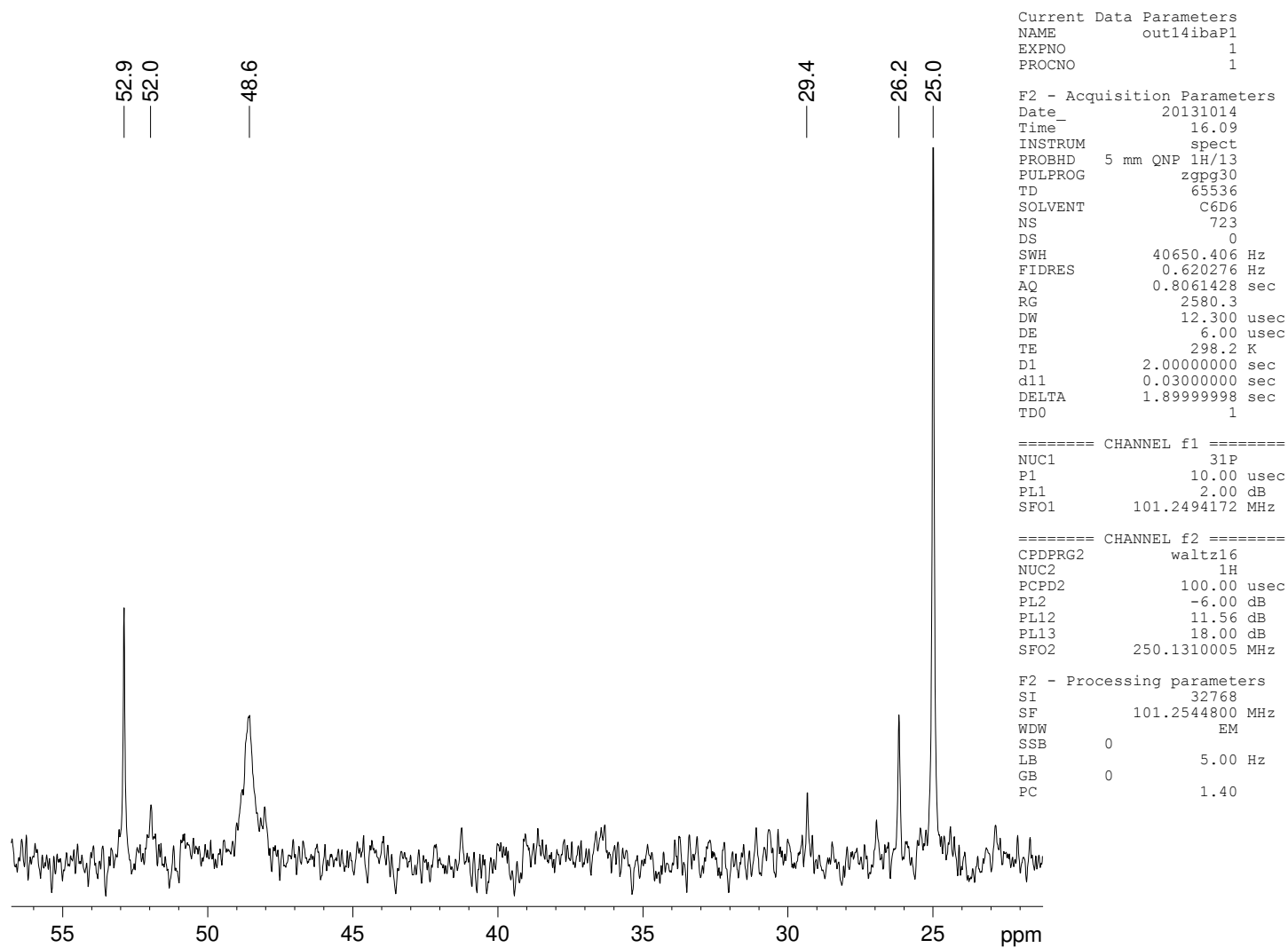


Figura A8 - RMN de ^{31}P , C_6D_6 , 250 MHz, ROMP do COD na presença de NPs-Au.



8.5. Anexo V

Figura A9- RMN de ^1H do composto representado, CDCl_3 , 400 MHz.

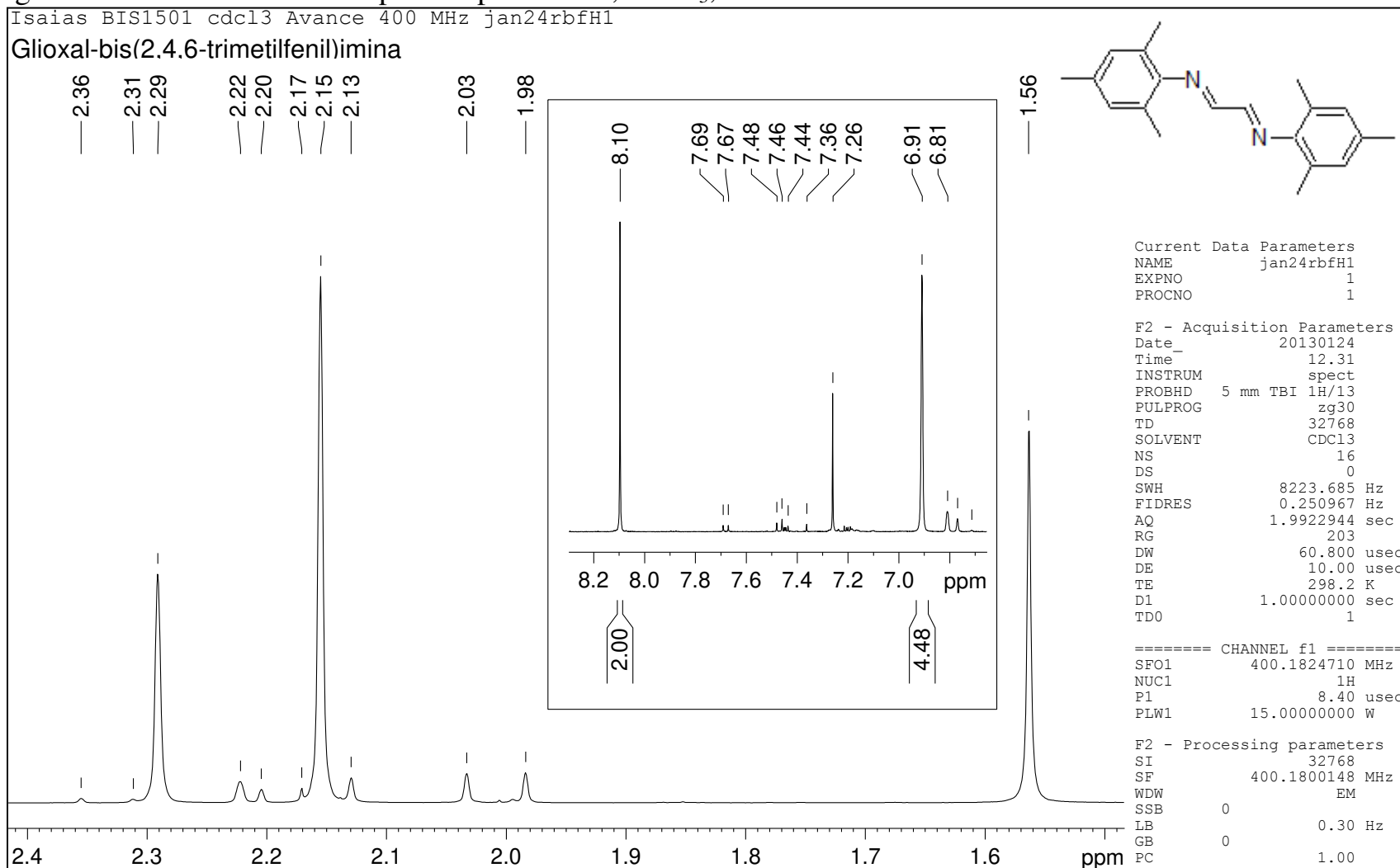
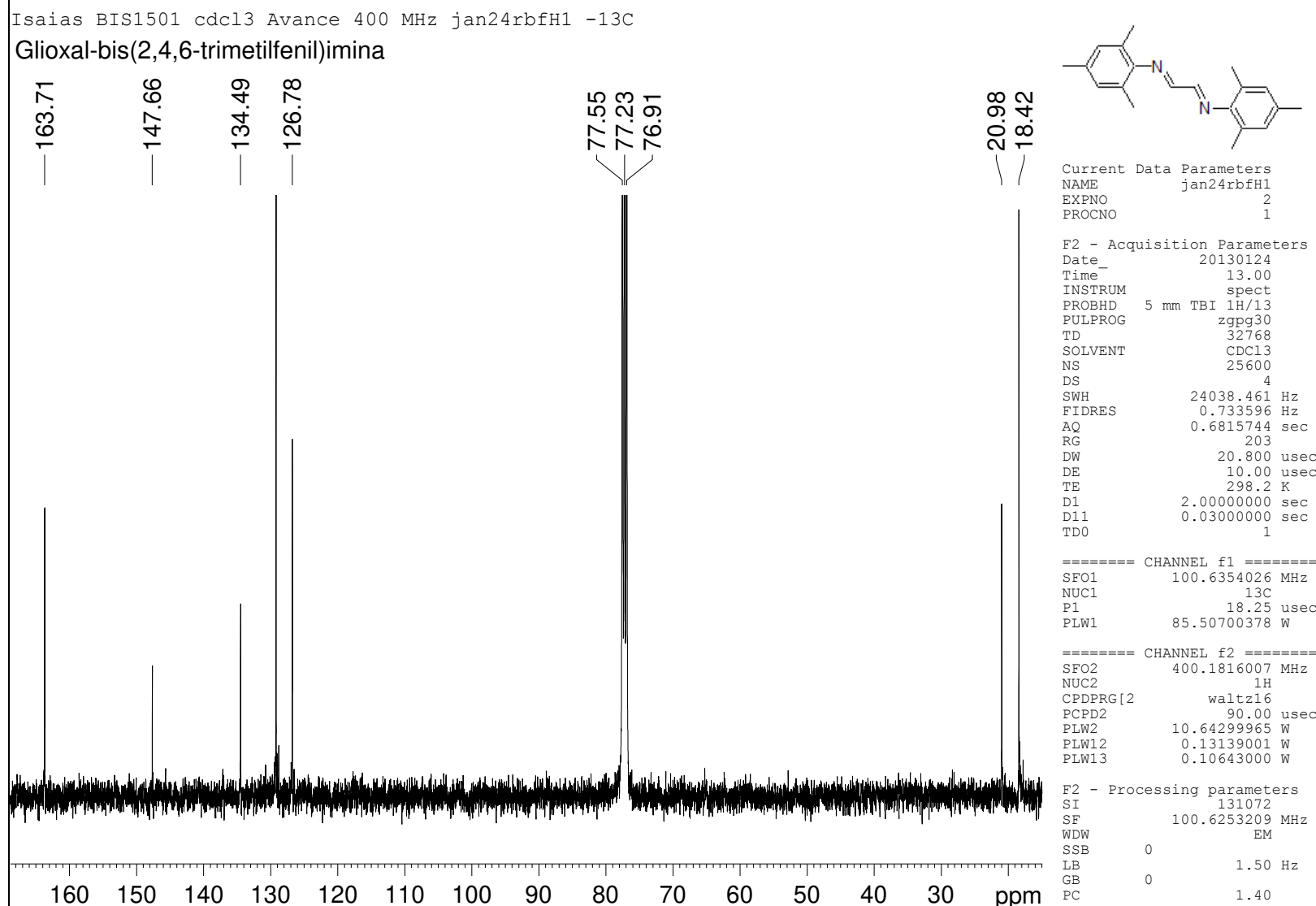


Figura A10 - RMN de ^{13}C do composto representado, CDCl_3 , 400 MHz.



8.6. Anexo VI

Figura A11 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto ADA:

produto purificado - CDCl_3 - 250 MHz - mar04ibaH1

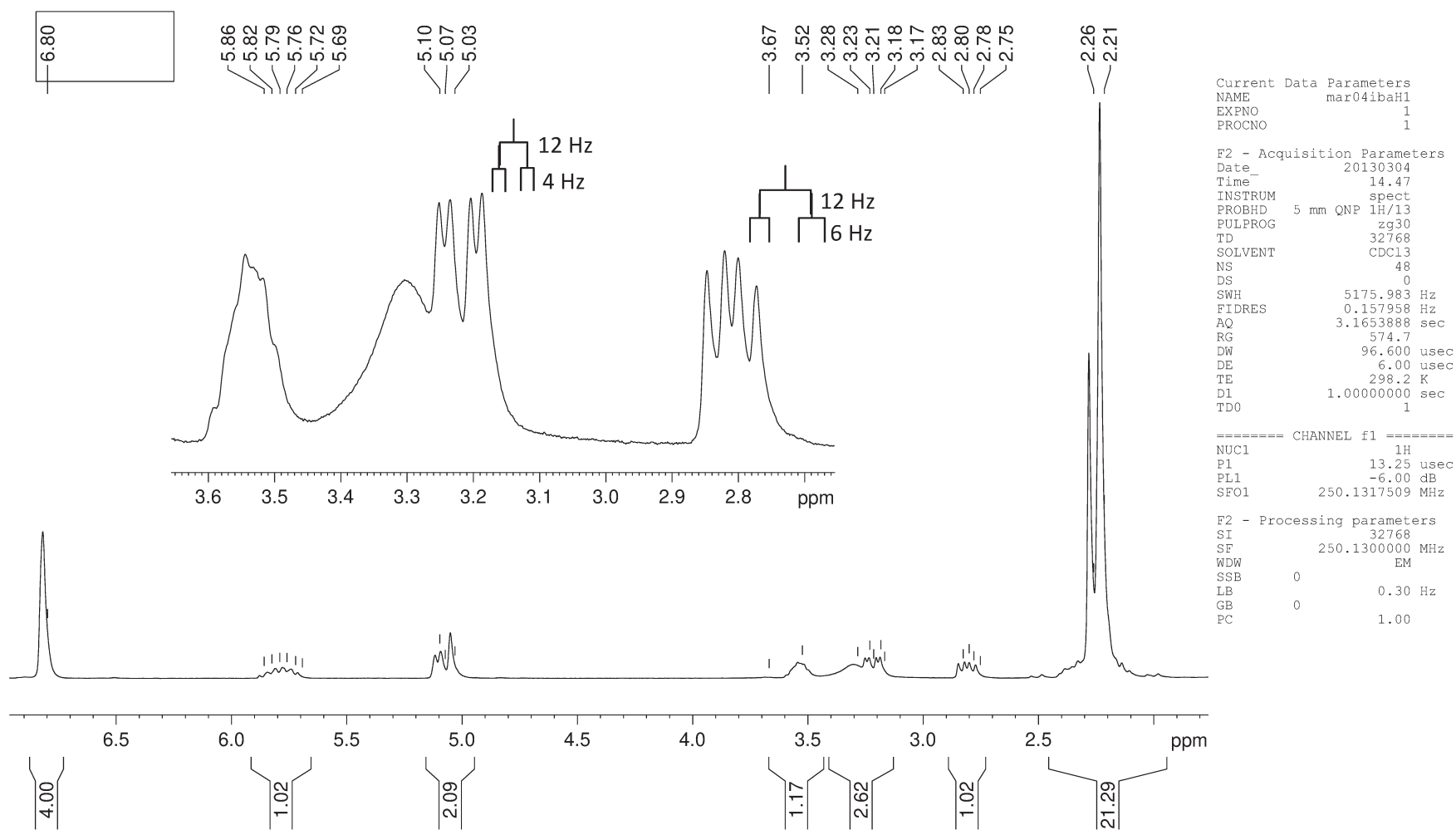
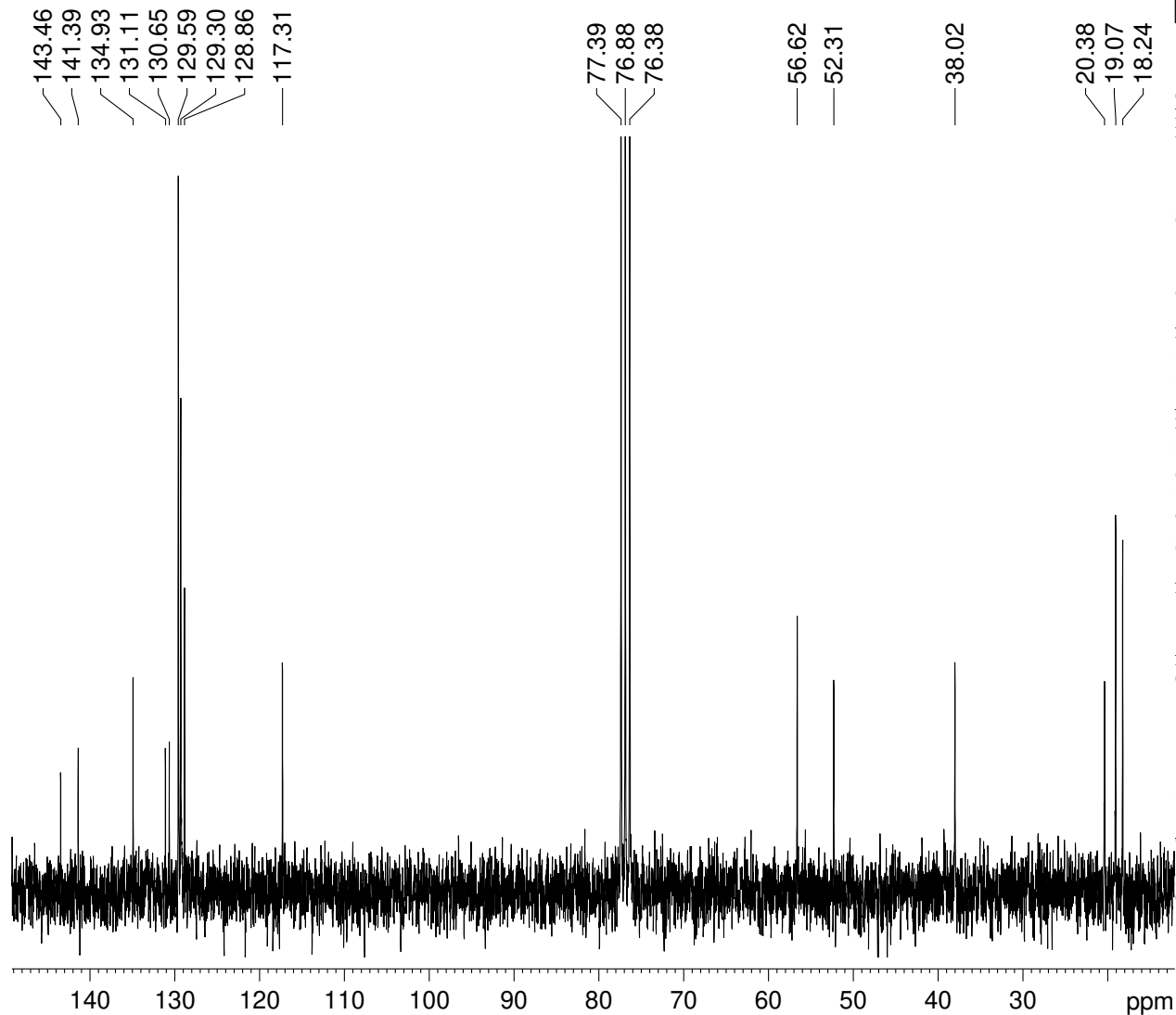


Figura A12 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do composto ADA:

Diamina Purificado coluna - CDCl_3 - 250 MHz - mar04ibaC1



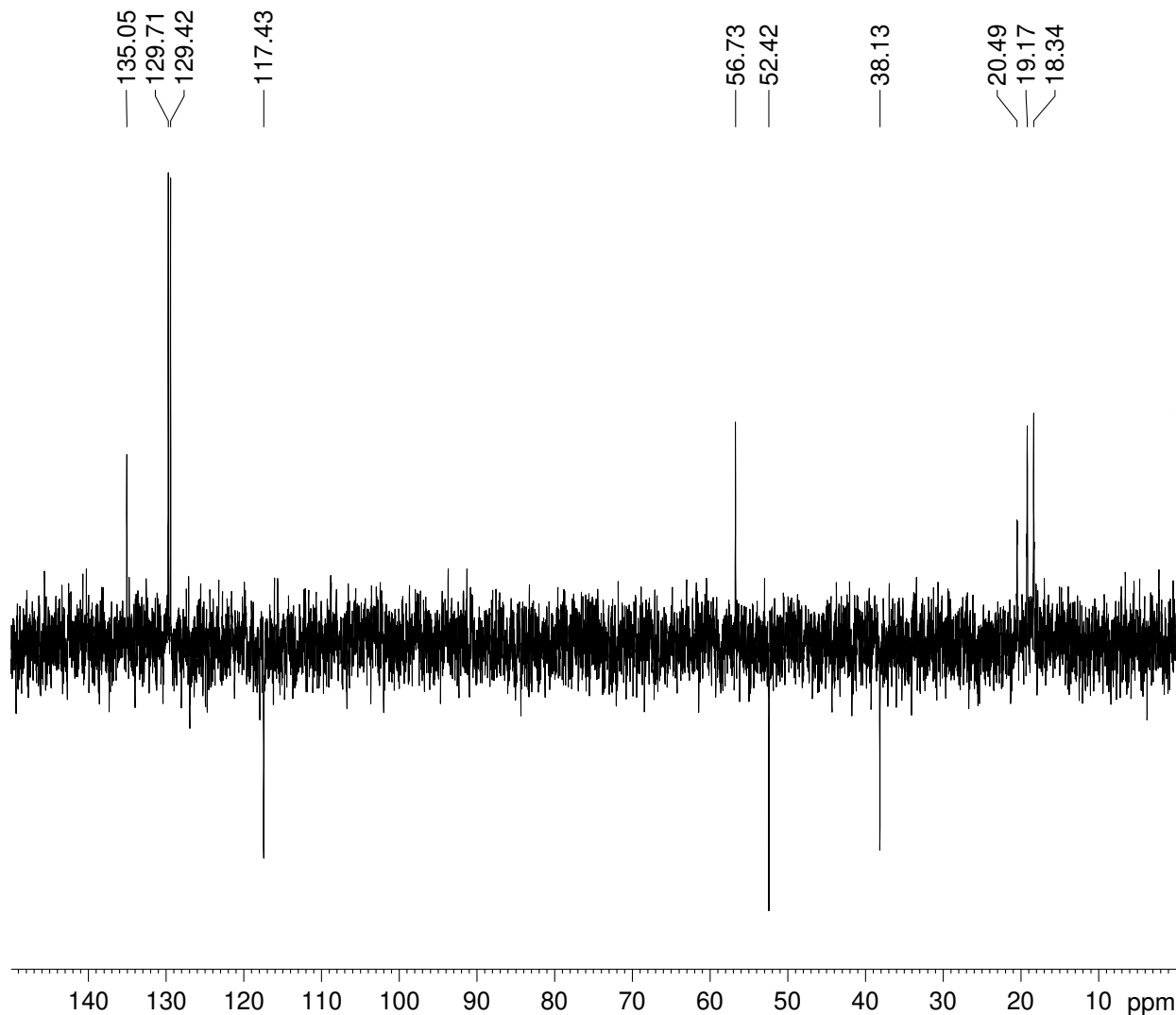
Current Data Parameters
NAME mar04ibaC1
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130304
Time_ 14.59
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 16384
SOLVENT CDCl_3
NS 192
DS 0
SWH 15060.241 Hz
FIDRES 0.919204 Hz
AQ 0.5439488 sec
RG 1290.2
DW 33.200 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 2.0000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999999 sec
TD0 1
SFO1 62.9015280 MHz
NUC1 ^{13}C
P1 10.00 usec
PLW1 -1.00000000 W
SFO2 250.1310005 MHz
NUC2 ^1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2 100.00 usec
PLW2 -1.00000000 W
PLW12 -1.00000000 W
PLW13 -1.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 62.8952462 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

Figura A13 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C DEPT 135 do composto ADA:

Diamina Purificado coluna - CDCl_3 - Dept 135 - 250 MHz - mar04ibaD1

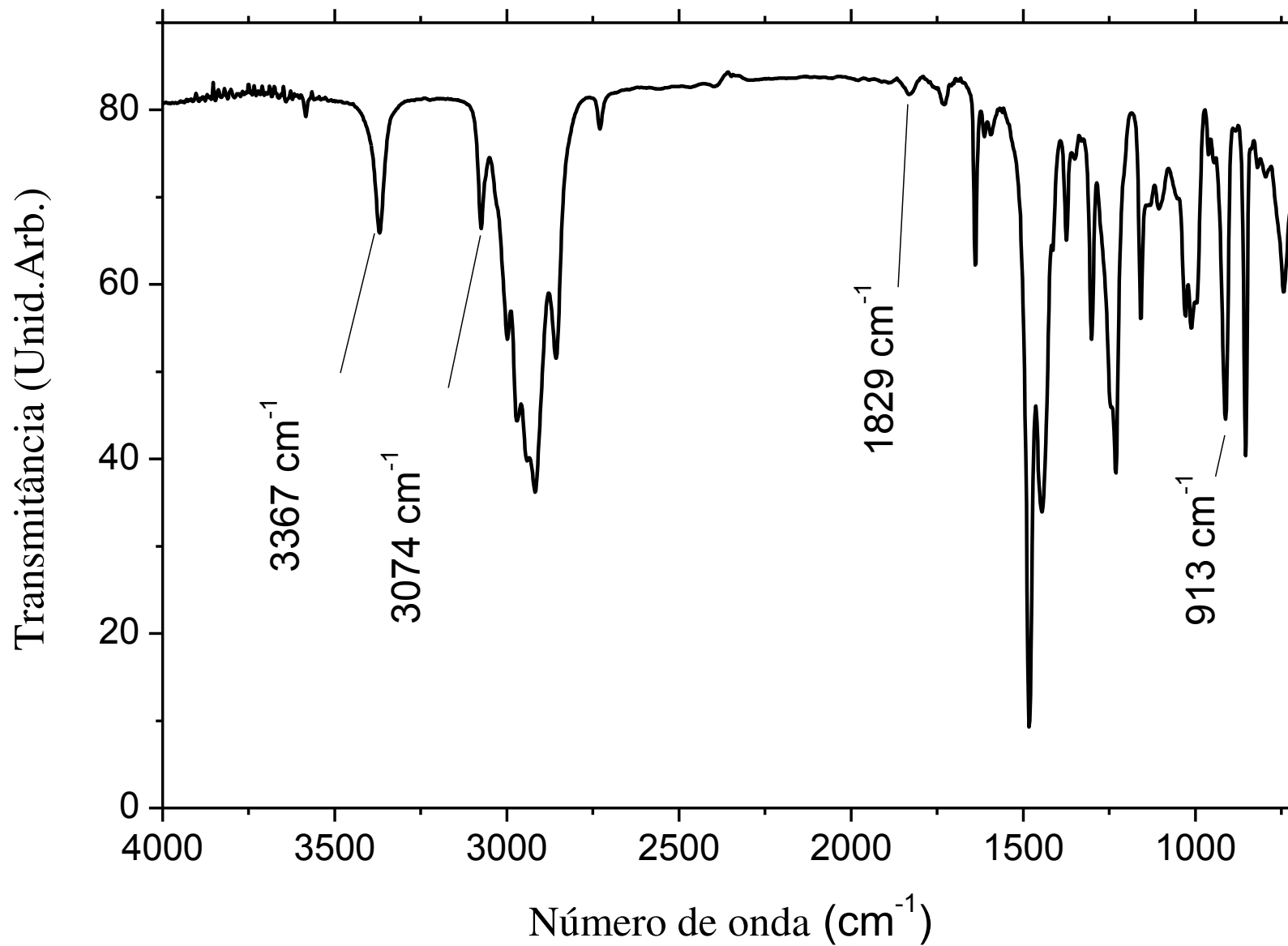


Current Data Parameters
 NAME mar04ibaD1
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130304
 Time_ 15.12
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG dept135
 TD 16384
 SOLVENT CDCl_3
 NS 64
 DS 4
 SWH 15060.241 Hz
 FIDRES 0.919204 Hz
 AQ 0.5439488 sec
 RG 2580.3
 DW 33.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 298.2 K
 CNST2 145.0000000
 D1 2.00000000 sec
 d2 0.00344828 sec
 d12 0.00002000 sec
 DELTA 0.00001273 sec
 TD0 1
 SFO1 62.9015280 MHz
 NUC1 ^{13}C
 P1 10.00 usec
 p2 20.00 usec
 PLW1 -1.00000000 W
 SFO2 250.1310005 MHz
 NUC2 ^1H
 CPDPRG[2] waltz16
 P3 13.25 usec
 p4 26.50 usec
 PCPD2 100.00 usec
 PLW2 -1.00000000 W
 PLW12 -1.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952390 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

Figura A14 - Espectro no IV do ADA, filme líquido em NaCl.



8.7. Anexo VII

Figura A15 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto Alil-H₂IMes:

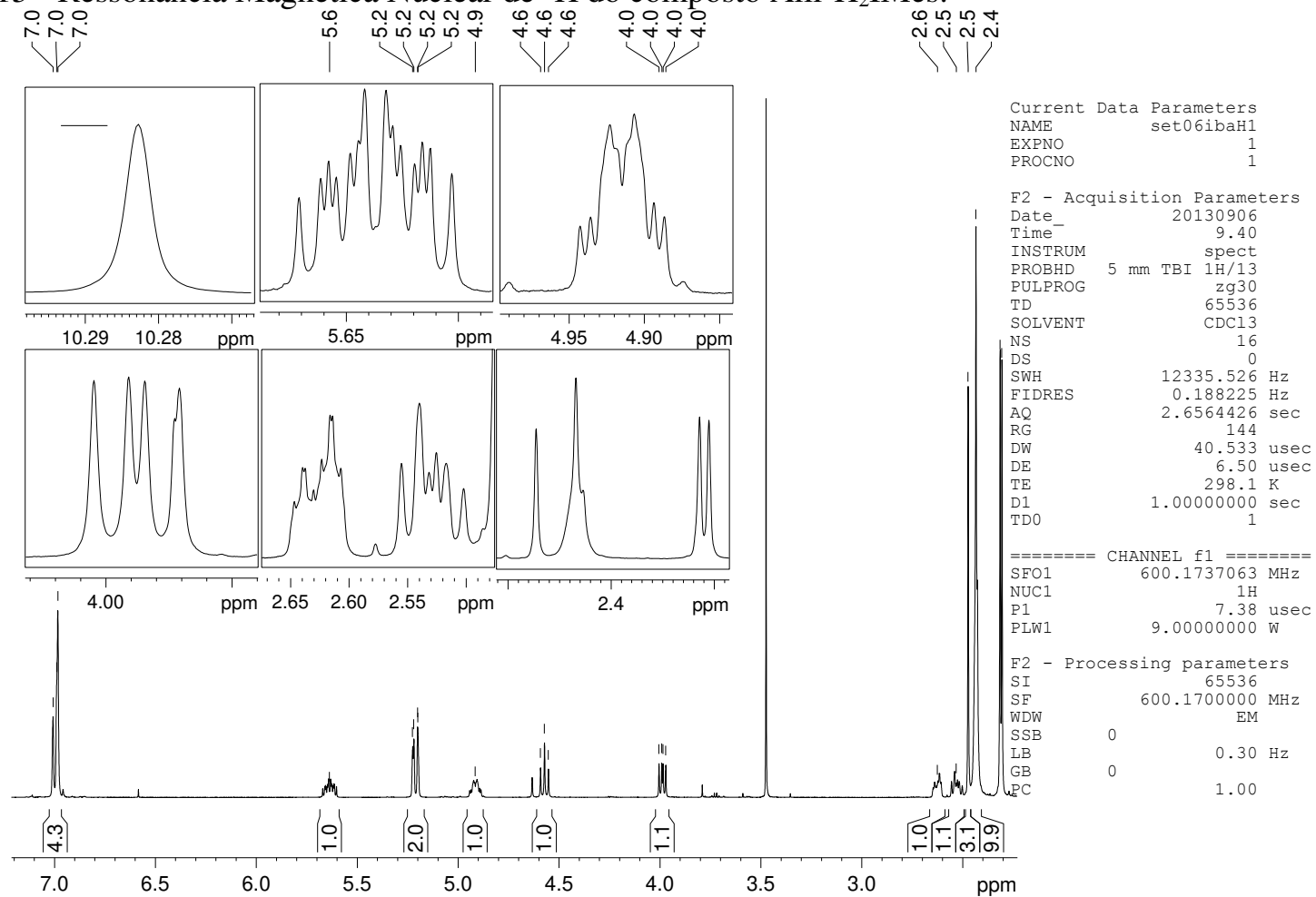


Figura A16 - COSY, CDCl_3 , 600 MHz do composto Alil- H_2IMes

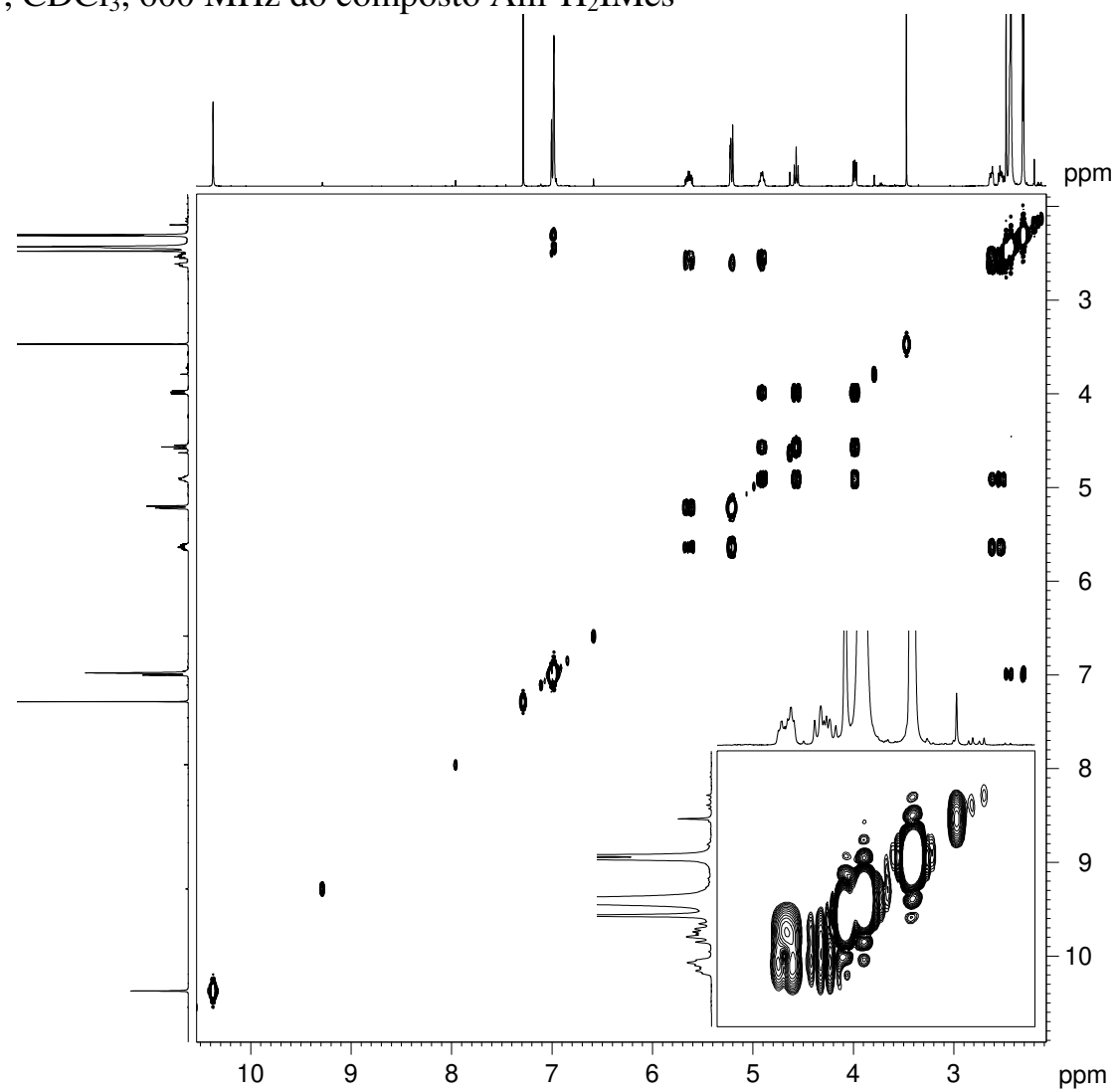


Figura A17 - HSQC, CDCl_3 , ^1H -600 MHz do composto Alil- H_2IMes

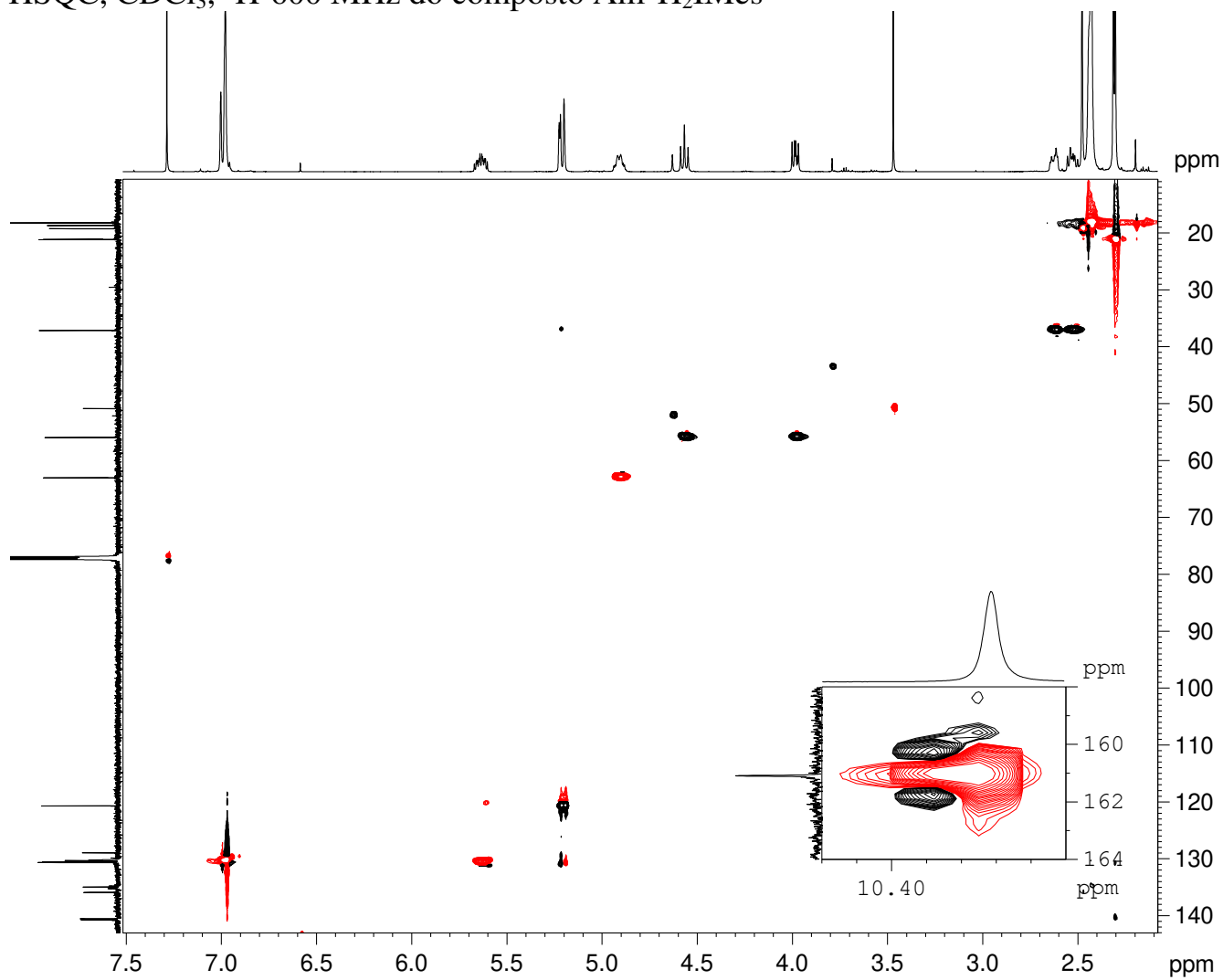


Figura A18 - RMN de ^{13}C e DEPT 135° , CDCl_3 , ^1H -600 MHz do composto Alil- H_2IMes

