



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

Patricia Borim

Dimetilsulfóxidos como ligantes ancilares em complexos de rutênio: catalisadores duais para a combinação da ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila.

São José do Rio Preto  
2016

Patricia Borim

Dimetilsulfóxidos como ligantes ancilares em complexos de rutênio: catalisadores duais para a combinação da ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior.

Co-orientadora: Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

São José do Rio Preto  
2016

Borim, Patricia.

Dimetilsulfóxidos como ligantes ancilares em complexos de rutênio : catalisadores duais para a combinação da ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila / Patricia Borim. – São José do Rio Preto, 2016

89 f. : il., tabs.

Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Coorientador: Beatriz Eleutério Goi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Dimetilsulfóxido. 3. Rutênio.  
4. Catalisadores. 5. Polimerização. 6. Reações químicas. I. Carvalho Júnior, Valdemiro Pereira de. II. Goi, Beatriz Eleutério. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Patricia Borim

Dimetilsulfóxidos como ligantes ancilares em complexos de rutênio:  
catalisadores duais para a combinação da ROMP de norborneno e  
ATRP de metacrilato de metila.

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química do Instituto de Biociências,  
Letras e Ciências Exatas da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio  
de Mesquita Filho”, para obtenção do  
título de Mestre em Química.

#### Comissão Examinadora

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior  
UNESP – Presidente Prudente/ IBILCE - São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto  
USP – São Carlos/IQSC

Prof. Dr. Eduardo René Pérez González  
UNESP – Presidente Prudente/ FC- Bauru

São José do Rio Preto  
23/02/2016

*“Não pretendemos que as coisas mudem se sempre fazemos o mesmo.*

*A crise é a melhor benção que pode ocorrer com as pessoas e países, porque a crise traz progressos. A criatividade nasce da angústia, como o dia nasce da noite escura. É na crise que nascem as invenções, os descobrimentos e as grandes estratégias. Quem supera a crise, supera a si mesmo sem ficar 'superado'.*

*Quem atribui à crise seus fracassos e penúrias, violenta seu próprio talento e respeita mais aos problemas do que às soluções. A verdadeira crise é a crise da incompetência. O inconveniente das pessoas e dos países é a esperança de encontrar as saídas e soluções fáceis. Sem crise não há desafios, sem desafios, a vida é uma rotina, uma lenta agonia. Sem crise não há mérito. É na crise que se aflora o melhor de cada um. Falar de crise é promovê-la, e calar-se sobre ela é exaltar o conformismo. Em vez disso, trabalhem duro. Acabemos de uma vez com a única crise ameaçadora, que é a tragédia de não querer lutar para superá-la.”*

*Albert Einstein.*

*“À Deus que permitiu que eu continuasse minha caminhada com fé e coragem.”*

*“Ao meu irmão Guilherme pelo incentivo e amor genuíno.  
Ao meu irmão Alexandre pelo carinho e amizade.  
Amo vocês!”*

*“À minha família, em especial à Tia Elaine  
que me apoiou e instruiu durante parte da  
minha formação.”*



## *Agradecimentos*

Esta dissertação contou com apoios e incentivos imprescindíveis sem os quais não seria possível a realização deste trabalho, aos quais sou muito grata.

Ao Professor Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior pela orientação, pelos ensinamentos disponíveis ao me conduzir no decorrer deste percurso, amizade, paciência e pela incansável dedicação estabelecida para que pudéssemos desenvolver um trabalho produtivo.

Ao Professor Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto por me conceder liberdade para trabalhar em seu laboratório de pesquisa, onde gentilmente compartilhou seus conhecimentos profissionais e expressou a mais pura generosidade no momento mais difícil desta tarefa.

À Professora Dra. Beatriz Eleutério Goi que contribuiu para meu crescimento ao compartilhar a importância de exercer a coerência entre postura pessoal e profissional, tão necessárias para se alcançar reverência no ambiente de trabalho.

Aos colegas do Instituto de Química de São Carlos pela ajuda em minhas sínteses diversas e pelo suporte através das discussões em grupo, tão produtivas e sadias, durante minha estadia no IQSC: Naná, Vinícius, Carlos, Tiaguinho, Henrique, Larissa e Marcela.

Aos colegas do LaCOM pelo ambiente de trabalho bem como pela cooperação e respeito. Obrigada pela oportunidade de aprender e contribuir, em especial à galera da “Longnet”.

À Alana, Carlão, Henrique, Débora, Marcela, Rô e Larissa, obrigada pela ajuda na reta final e pelo apoio que encontrei em momentos difíceis.

Ao Thiago pelos espectros de EPR.

Ao André e à Sylvana do CAQI pelos espectros de RMN.

À Vero pela disponibilidade em me ajudar inúmeras vezes, muito obrigada.

Por fim, agradeço aos que viabilizaram e aos que propiciaram as adversidades ao longo desta trajetória, pois foram através delas que mais força pude encontrar, além dos valiosos aprendizados que foram acrescentados em minha “bagagem da vida”.

## Resumo

Os complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{O-dmsso})]$  (complexo **1**) e  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsso})_2]$  (complexo **2**) foram sintetizados e caracterizados por RMN, FTIR, voltametria cíclica e análise elementar. A atividade catalítica dos complexos **1** e **2** foi investigada na polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) de norborneno (NBE) e na polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de metacrilato de metila (MMA). As sínteses de polinorborneno (poliNBE) via ROMP com  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsso})_2]$  como pré-catalisador foram avaliadas sob diferentes condições de reação ( $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ ,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ , temperatura e tempo de reação). Os melhores rendimentos de poliNBE foram obtidos a 50 °C durante 120 minutos com razão molar  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ , na presença de 5  $\mu\text{L}$  de EDA. A polimerização de MMA via ATRP foi conduzida independentemente usando os complexos **1** ou **2**. Os testes catalíticos na ATRP de MMA foram avaliados em função das razões molares  $[\text{EBiB}]/[\text{Ru}]$  e  $[\text{MMA}]/[\text{Ru}]$  e do tempo de reação. Todos os experimentos via ATRP foram conduzidos à 85 °C. As polimerizações realizadas com **2** mostraram que as massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão. As massas moleculares obtidas no estudo cinético com **1** também aumentaram com a conversão, mas foram maiores do que as massas moleculares teóricas. Este comportamento pode ser explicado pelo processo redox reversível de **2**, como confirmado por voltametria cíclica. O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsso})_2]$  (**2**) demonstrou menor atividade catalítica do que o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{O-dmsso})]$  (**1**), o qual é consistente com o melhor controle na polimerização.

**Palavras-chave:** dimetilsulfóxido, ROMP, ATRP, catalisadores, rutênio.

## Abstract

The  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{O-dms})]$  (**1**) and  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dms})_2]$  (**2**) complexes were synthesized and characterized by NMR, FTIR, cyclic voltammetry and elementary analysis. Their catalytic activity was investigated in the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) and in the atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA). Syntheses of polynorbornene (polyNBE) *via* ROMP with **2** as precatalyst were evaluated under different reaction conditions ( $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ ,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ , temperature and reaction time; EDA is ethyldiazoacetate). PolyNBE yields were dependent on the EDA volume, monomer concentration, temperature and reaction time. The best yields of polyNBE were obtained at 50 °C for 120 min with  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$  in presence of 5  $\mu\text{L}$  of EDA. MMA polymerization *via* ATRP was conducted independently using the complexes **1** and **2** as catalysts as a function of time and initiator and monomer concentration. The kinetic data for polymerizations carried out with **2** show that molecular weights increase linearly with conversion. The molecular weights obtained in the kinetic study with **1** also increase with conversion but show a marked deviation above the theoretical molecular weights. This behavior was explained by the reversible redox process of **2** as confirmed by cyclic voltammetry. The complex  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  (**2**) promotes the polymerization with a rate of polymerization slower than that obtained using the complex  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{O-dms})]$  (**1**); it is consistent with the better control in the polymerization.

**Keywords:** dimethyl-sulfoxide , ROMP , ATRP , catalysts , ruthenium.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Catalisadores de Grubbs e Shrock .....	3
<b>Figura 2.</b> Ilustração do procedimento de síntese do <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )].....	18
<b>Figura 3.</b> Ilustração do procedimento de síntese do [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )].....	19
<b>Figura 4.</b> Representação estrutural do complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )].....	22
<b>Figura 5.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )] em pastilha de CsI (1:100).....	24
<b>Figura 6.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )] em CDCl <sub>3</sub> .....	27
<b>Figura 7.</b> Voltamograma cíclico do complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )] em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . Velocidade de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> ; janela de potencial de 0 a 1,8 V; [Ru] = 5 × 10 <sup>-3</sup> M; eletrólito suporte [ <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ] = 0,1 M. ....	28
<b>Figura 8.</b> Espectro no UV-Vis do complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )] em diclorometano e concentração de 1 x 10 <sup>-4</sup> M de complexo. ....	29
<b>Figura 9.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] em pastilha de CsI (1:100).....	31
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] em CDCl <sub>3</sub> . ....	33
<b>Figura 11.</b> Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] em CDCl <sub>3</sub> .....	34
<b>Figura 12.</b> Voltamograma cíclico do complexo <b>2</b> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 25 °C. [Ru] = 10 mM; [ <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> ] = 0.1 M; a) corrente anódica iniciando em 0.6 V nas velocidades de varredura 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 mV.s <sup>-1</sup> . Gráfico inserido: Corrente ( <i>I</i> ) dos processos anódicos ( <i>I</i> <sub>pa</sub> ) e catódicos ( <i>I</i> <sub>pc</sub> ) em função do quadrado da velocidade de varredura.....	35
<b>Figura 13.</b> Espectro de absorção do complexo <b>2</b> em função do tempo em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> a 25 °C; [Ru] = 1 x 10 <sup>-4</sup> M. ....	36

<b>Figura 14.</b> Espectro de absorção da região do UV-Vis para o complexo 2 ( $1 \times 10^{-4}$ M) com 20 vezes de excesso de PPh <sub>3</sub> em diclorometano a 25 °C.....	38
<b>Figura 15.</b> Espectro de absorção da região do UV-Vis para o complexo 2 ( $1 \times 10^{-4}$ M) com 20 vezes de excesso de dmsO em diclorometano a 25 °C.....	38
<b>Figura 16.</b> Dependência dos valores de rendimento em função da variação de EDA na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] à 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000.....	40
<b>Figura 17.</b> Dependência dos valores de M <sub>n</sub> e IPD em função da variação de EDA na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] à 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000.....	41
<b>Figura 18.</b> Dependência dos valores de rendimento em função da variação de NBE na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] à 25 °C; [EDA]/[Ru] = 28 (volume de EDA = 5 µL).....	43
<b>Figura 19.</b> Dependência dos valores de M <sub>n</sub> e IPD em função da variação de NBE na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) à 25 °C; [EDA]/[Ru] = 28 (volume de EDA = 5 µL).....	44
<b>Figura 20.</b> Dependência dos valores de rendimento em função da variação do tempo na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) à 50 (●) e 25 °C (■); [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]/[Ru] = 28 (volume de EDA = 5 µL).....	46
<b>Figura 21.</b> Dependência dos valores de M <sub>n</sub> e IPD em função da variação do tempo na ROMP de NBE usando [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) à 25 °C (○,◐) e 50 °C (□,◑); [NBE]/[Ru] = 5000; volume de EDA = 5 µL.....	48
<b>Figura 22.</b> Dependência do rendimento em função da razão molar [EBiB]/[Ru] para ATRP de MMA com <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>3</sub> (O-dmsO)] ( <b>1</b> ) (●) e [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) (■); [MMA]/[Ru] = 3000 com 0,2 µmol de catalisador em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 85 °C por 17 h.50	
<b>Figura 23.</b> Dependência do M <sub>n</sub> e IPD em função da razão molar [EBiB]/[Ru] para ATRP de MMA com [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>3</sub> (O-dmsO)] ( <b>1</b> ) (○,◐) e [RuCl <sub>2</sub> (S-dmsO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] ( <b>2</b> ) (□,◑); [MMA]/[Ru] = 3000 com 0,2 µmol de catalisador em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> à 85 °C por 17 h..	51

- Figura 24.** Dependência dos valores do rendimento em função da razão molar  $[MMA]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (**1**) (●) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (**2**) (■);  $[MMA]/[Ru] = 3000$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C por 17 h..... 53
- Figura 25.** Dependência dos valores de  $M_n$  e IPD em função da razão molar  $[MMA]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (**1**) (○,○) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (**2**) (□,□);  $[EBiB]/[Ru] = 2$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C por 17 h..... 54
- Figura 26.** Dependência dos valores do rendimento e  $\ln([MMA]_0/[MMA])$  em função do tempo de reação para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (**1**) (●,○) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (**2**) (■,□);  $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 3000/2/1$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C. .... 55
- Figura 27.** Dependência de  $M_n$  e IPD sobre a conversão na ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (**1**) (○,○) and  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (**2**) (□,□);  $[MMA]/[Ru] = 3000$  e  $[EBiB]/[Ru] = 2$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C.56
- Figura 28.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PCy_3)]$  (**3**) em pastilha de CsI (1:100) para as sínteses 1 e 2 sobrepostos com o espectro de infravermelho do complexo **1**..... 60
- Figura 29.** Voltamograma cíclico do complexo **3** em  $CH_2Cl_2$  à 25 °C.  $[Ru] = 10$  mM;  $[n-Bu_4NPF_6] = 0.1$  M; a) corrente anódica iniciando em 0 V até uma janela de potencial de 1,8 V. .... 61
- Figura 30.** Voltamograma cíclico dos complexo **1** (em preto) e **3** (em vermelho) sobrepostos em  $CH_2Cl_2$  à 25 °C.  $[Ru] = 10$  mM;  $[n-Bu_4NPF_6] = 0.1$  M; a) corrente anódica iniciando em 0 V até uma janela de potencial de 1,8 V. .... 62

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Valores obtidos para análise elementar (CHS) do <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dmso) <sub>3</sub> (O-dmso)] (1).....	23
<b>Tabela 2.</b> Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dmso) <sub>3</sub> (O-dmso)] (1).....	26
<b>Tabela 3.</b> Valores obtidos para análise elementar (CHS) de [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(S-dmso) <sub>2</sub> ] (2).30	
<b>Tabela 4.</b> Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dmso) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] (2).....	32

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Representação da Metátese de Olefinas.....	1
<b>Esquema 2.</b> Representação estrutural do mecanismo para a ROMP.....	4
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo Geral para a Reação de ATRP .....	7
<b>Esquema 4.</b> Reação de formação do <i>fac</i> -[RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>2</sub> )]. .....	17
<b>Esquema 5.</b> Reação de formação do [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]. .....	19
<b>Esquema 6.</b> Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.....	20
<b>Esquema 7.</b> Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.....	21
<b>Esquema 8.</b> Ilustração da competição por sítios de coordenação no centro metálico pelo NBE e EDA. ....	42
<b>Esquema 9.</b> Ilustração do “efeito gaiola”, que resulta no confinamento das espécies propagantes pelas cadeias poliméricas.....	45
<b>Esquema 10.</b> Ilustração do efeito da temperatura durante o período de indução e na etapa de iniciação na reação de ROMP.....	47
<b>Esquema 11.</b> Ilustração de reações de transferência de cadeia intra- e inter-molecular em reações de ROMP. ....	49
<b>Esquema 12.</b> Ilustração da reação de transferência degenerativa da espécie propagante com o iniciador. ....	52
<b>Esquema 13.</b> Reação de formação do [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )]. .....	59

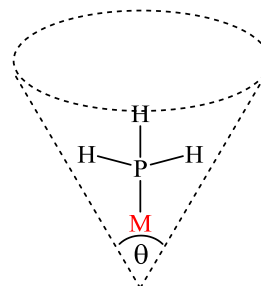


## Lista de Abreviaturas

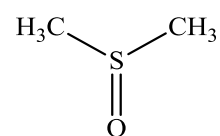
<b>ATRP</b>	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b><math>E_{1/2}</math></b>	Potencial de meia-onda
<b>EBiB</b>	Etil- $\alpha$ -bromoisobutirato
<b>EDA</b>	Etil diazoacetato
<b><math>E_{pa}</math></b>	Potencial de Pico Anódico
<b><math>E_{pc}</math></b>	Potencial de Pico Catódico
<b>GPC</b>	Cromatografia de Permeação em Gel
<b>HPLC</b>	High-Performance Liquid Chromatography
<b><math>I_{pa}</math></b>	Corrente de Pico Anódico
<b><math>I_{pc}</math></b>	Corrente de Pico Catódico
<b>IPD</b>	Índice de Polidispersidade
<b><math>k_a</math></b>	Constante de ativação da ATRP
<b><math>k_d</math></b>	Constante de desativação da ATRP
<b>RPE</b>	Ressonância Paramagnética Eletrônica
<b>MLCT</b>	Transição de carga do metal para o ligante
<b>MMA</b>	Metacrilato de Metila
<b><math>M_n</math></b>	Massa molar média dos polímeros
<b><math>M_w</math></b>	Massa ponderada média dos polímeros
<b>NBE</b>	Norborneno
<b>O-DMSO</b>	Dimetilsulfóxido coordenado pelo oxigênio
<b><math>PPh_3</math></b>	Trifenilfosfina
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>ROMP</b>	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
<b>RX</b>	Haleto de alquila
<b>S-DMSO</b>	Dimetilsulfóxido coordenado pelo enxofre
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b><math>\Delta E_p</math></b>	Varição de Potencial

## Lista de Símbolos e Moléculas

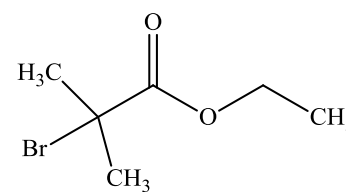
$\theta$ : ângulo de cone



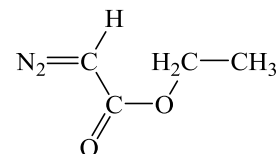
**DMSO**: dimetilsulfóxido



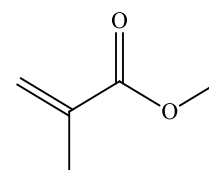
**EBiB**: Etil- $\alpha$ -bromoisobutirato



**EDA**: etil diazoacetato



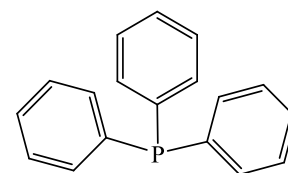
**MMA**: metacrilato de metila



**NBE**: norborneno



**PPh<sub>3</sub>**: trifenilfosfina



# SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Esquemas.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	viii
Lista de Símbolos e Moléculas.....	ix
<b>1.0. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL VIA METÁTESE (ROMP).....	1
1.1.1. Aspectos Gerais.....	1
1.1.2. O mecanismo da ROMP.....	3
1.2. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP).....	5
1.2.1. Aspectos Gerais.....	5
1.2.1.1. Polimerização radicalar viva.....	5
1.2.2. O mecanismo da ATRP.....	6
1.2.2.1. O equilíbrio na ATRP.....	8
1.3. O CATALISADOR.....	9
<b>2.0. JUSTIFICATIVA E PROPOSTA DE TRABALHO.....</b>	<b>12</b>
<b>3.0. OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>4.0. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>14</b>
4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS.....	14
4.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	15
4.2.1. Análise Elementar.....	15
4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR).....	15
4.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN).....	15
4.2.4. Voltametria cíclica.....	16
4.2.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis).....	16
4.2.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC).....	16
4.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	17
4.3.1. Síntese do complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )].....	17
4.3.2. Síntese do complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )].....	18
4.4. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE ROMP.....	19
4.5. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE ATRP.....	20
<b>5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	22
5.1.1. Complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>3</sub> (O-dms <sub>o</sub> )].....	22
5.1.1.1. Análise Elementar.....	23
5.1.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	23
5.1.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN).....	26
5.1.1.4. Voltametria cíclica.....	27
5.1.1.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis).....	28
5.1.2. Complexo [RuCl <sub>2</sub> (S-dms <sub>o</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )].....	30
5.1.2.1. Análise Elementar.....	30

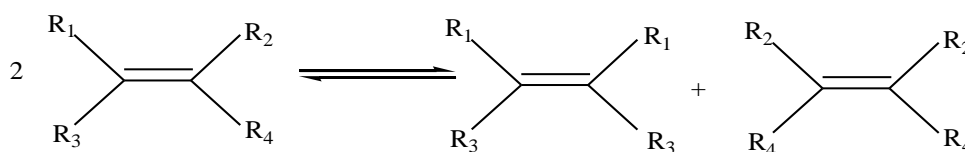
5.1.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	30
5.1.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN).....	32
5.1.2.4. Voltametria cíclica.....	34
5.1.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....	36
5.1.2.5.1 UV-Vis com excesso de ligantes (PPh <sub>3</sub> e DMSO).....	37
5.2. REAÇÕES DE ROMP DE NORBORNENO COM [RuCl <sub>2</sub> (S-DMSO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )].....	39
5.2.1. Variação da razão molar [EDA]/[Ru].....	39
5.2.2. Variação da razão molar [NBE]/[Ru].....	42
5.2.3. Variação do tempo e da temperatura.....	45
5.3. REAÇÕES DE ATRP DE METACRILATO DE METILA.....	49
5.3.1. Variação da razão molar [EBiB]/[Ru].....	50
5.3.2. Variação da razão molar [MMA]/[Ru].....	52
5.3.3. Variação do tempo de polimerização.....	54
5.3.4 Comparação da atividade catalítica.....	56
<b>6.0. CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
<b>7.0. DESAFIOS.....</b>	<b>59</b>
7.1 SÍNTESE DO COMPLEXO [RuCl <sub>2</sub> (S-DMSO) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )].....	59
7.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	60
7.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	60
7.2.2. Voltametria cíclica.....	60
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>69</b>

## 1.0. INTRODUÇÃO

### 1.1. POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL VIA METÁTESE (ROMP)

#### 1.1.1. Aspectos Gerais

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas meta (troca) e tithemi (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se à troca dos átomos de carbono olefínico para produzir duas novas olefinas como elucidado pelo Esquema 1.



**Esquema 1.** Representação da metátese de olefinas.

O avanço das reações de metátese foi iniciado com o desenvolvimento de catalisadores que proporcionaram melhores rendimentos e seletividade.<sup>1-12</sup>

A reação de Polimerização por Abertura de Anel via Metátese (ROMP), por sua vez, é um tipo de metátese de olefinas cíclicas que resulta em um polímero insaturado. A reação é catalisada por um complexo metalo-carbeno do tipo  $[L_nM=CHR]$ , que mimetiza uma das olefinas na reação.

Uma vantagem da ROMP é que suas características podem ser ajustadas e conseqüentemente permitem um controle sobre a massa molar, a forma e a funcionalidade do polímero. Através da seleção do catalisador, é possível ser usada como uma *polimerização viva* sem a presença de reações secundárias e com baixa polidispersidade,<sup>13-15</sup> além da

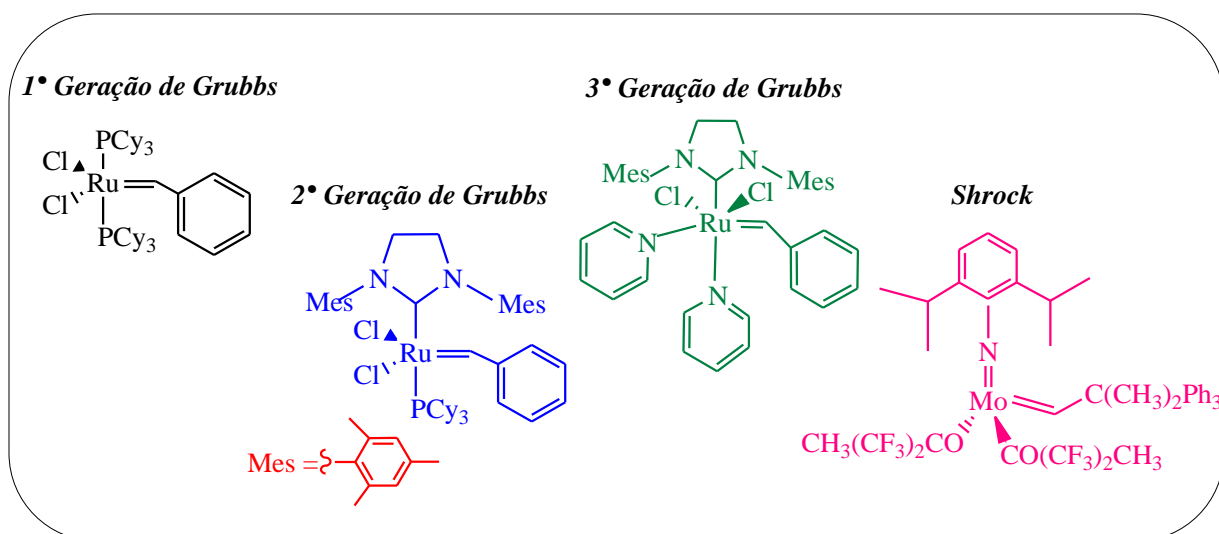
possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco através da adição sequencial de diferentes monômeros.<sup>16,17</sup>

Os catalisadores utilizados na reação de ROMP, conhecida desde a década de 60, são complexos de metais de transição.<sup>18,19</sup> O desempenho do catalisador pode ser influenciado principalmente pelas características do centro metálico, dos tipos de carbenos e dos ligantes coordenados ao metal.<sup>11,12,20-26</sup>

Inicialmente, os catalisadores necessitavam de uma espécie inicial para formar a espécie ativa, a qual era denominada de cocatalisador. Os cocatalisadores eram conhecidos como catalisadores de 1º Geração, por exemplo, os sistemas MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou RuCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,<sup>1,18,19</sup> onde o metal carbeno era gerado *in situ*. Entretanto, na década de 80 começaram a surgir compostos de metais de transição do tipo M=CHR formados *ex-situ*, denominados de 2ª Geração.

Os compostos de Ta, Mo, W, Re e Ru foram desenvolvidos e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de qualquer ativação por calor, luz ou presença de cocatalisadores.<sup>1,2,10,18,19</sup>

Já na década de 1990, os catalisadores de Schrock à base de Mo mostraram-se mais eficientes, porém, seu uso era limitado por serem oxofílicos, apresentando reatividade com grupos orgânicos funcionais devido à sensibilidade ao ar.<sup>1,3,18,19</sup> Nessa mesma década, Grubbs e seus colaboradores desenvolveram uma série de complexos de rutênio que puderam atuar como catalisadores em ROMP. Estes compostos por sua vez também foram eficientes e resistentes para reagir com grupos orgânicos funcionais, ficando conhecidos como catalisadores de 1º geração de Grubbs.<sup>1,9,18,19</sup> Posteriormente, Grubbs desenvolveu novos catalisadores com carbenos N-heterocíclicos (NHC).<sup>3</sup> A Figura 1 ilustra alguns compostos destes tipos.



**Figura 1.** Catalisadores de Grubbs e Shrock

Nesse estudo utilizaram-se complexos de rutênio devido ao fato de serem mais resistentes a interferentes orgânicos que os catalisadores derivados de Ti, W e Mo.<sup>9,19</sup>

Além disso, as reações podem ser conduzidas em vários solventes, muitos compostos de rutênio podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem que seja observada substancial decomposição. Outro aspecto que pode ser ressaltado é que catalisadores de rutênio continuam ativos no fim da reação, e, em muitos casos, podem ser usados em um novo ciclo de reação.

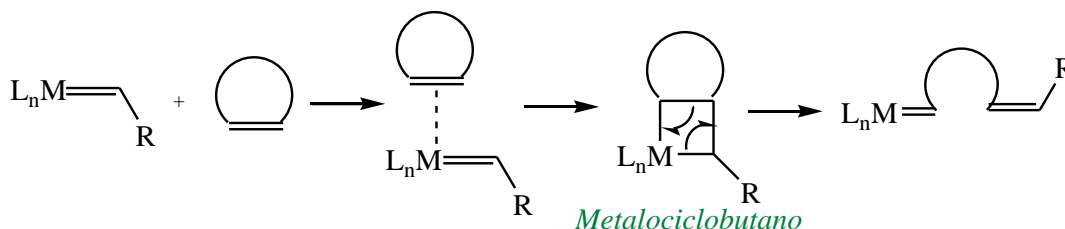
### 1.1.2. O mecanismo da ROMP

O mecanismo da ROMP foi esclarecido por Chauvin em 1971, onde um complexo metalo-carbeno reage com uma olefina para formação de um intermediário metalociclobutano, para então formar um novo metalo-carbeno pronto para reiniciar um novo ciclo. Deve ser observado que produtos diferentes podem ser formados em função da seletividade do complexo.

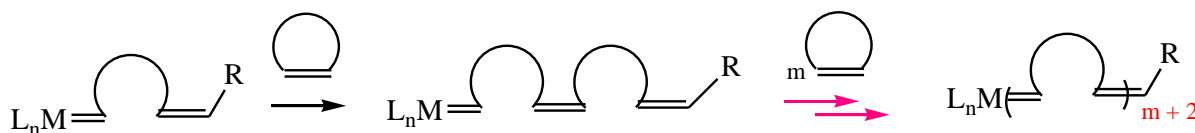
A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, com formação da primeira unidade polimérica.<sup>1,18,19</sup> Esta etapa é muito importante, pois ela se desenvolve quando os ligantes L na esfera de coordenação do complexo propiciam uma organização eletrônica e estérica junto ao centro metálico.

Na etapa de propagação, a nova espécie metalo-carbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente o metalociclobutano e crescendo a cadeia por meio da mesma sequência de reações, similar à etapa de iniciação. A reação continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente e ativa em uma das extremidades do polímero caracterizando uma polimerização viva (“living polymerization”). A reação pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia<sup>2-7</sup> e está representada no Esquema 2 a seguir.

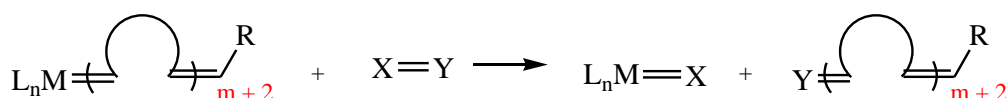
**Iniciação: Formação da primeira unidade polimérica**



**Propagação: Propagação da cadeia**



**Terminação:**



**Esquema 2.** Representação estrutural do mecanismo para a ROMP.



## 1.2. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP)

### 1.2.1. Aspectos Gerais

A ATRP possui um sistema catalítico que envolve um complexo de metal de transição, e um iniciador versátil para que a polimerização ocorra em condições onde a linearidade do crescimento da massa molar com a conversão e a polidispersidade dos polímeros obtidos seja próxima das polimerizações chamadas vivas.<sup>27-30</sup>

A ATRP possui uma rota sintética muito simples e adequada para se obter polímeros com arquiteturas complexas, assim como materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados. Além disso, a ATRP possibilita a incorporação de grupos funcionais nas extremidades ou ao longo das cadeias poliméricas.<sup>29,31</sup>

A desvantagem do método ATRP está relacionada ao uso do catalisador, que por ser um metal passível de oxidação, exige cuidados com a manipulação e ambientes inertes, na ausência de oxigênio ou qualquer agente oxidante, que geram reações paralelas e diminuem o rendimento. Além disso, a quantidade de catalisador utilizada confere ao polímero uma coloração, exigindo etapas posteriores de purificação.<sup>29,32</sup>

#### *1.2.1.1. Polimerização radicalar viva*

A polimerização chamada “viva” descoberta por Szwarc,<sup>33</sup> em 1956, foi definida como um processo de crescimento de cadeia em que não ocorrem reações de terminação. Esta definição surgiu quando Szwarc, em um estudo de polimerização de estireno com metal alcalino em THF, descobriu que ao se adicionar mais monômero, a viscosidade do meio aumentava. Porém, este tipo de polimerização não pode ser aplicado a diversas classes de

monômeros, e é de difícil implementação quando aplicada em escala industrial uma vez comparada à polimerização radicalar.<sup>34</sup>

Com o intuito de explorar as vantagens da polimerização radicalar e, simultaneamente, permitir o controle sobre a estrutura do polímero característico da polimerização controlada, desenvolveu-se o mecanismo da polimerização radicalar viva. Esta área inclui um conjunto de técnicas de polimerização que faz uso de radicais para a síntese de polímeros e copolímeros bem definidos e de baixa polidispersidade.<sup>34,35</sup>

No entanto, para se obter polímeros com estreita distribuição de massa molar bem como permitir um controle no crescimento destes, são necessários alguns requisitos importantes: o iniciador deve ser completamente consumido no início da reação e a velocidade da reação que conduz à formação das espécies ativas tem que ser igual à velocidade de formação das espécies dormentes, ou seja, deve existir um equilíbrio entre as espécies dormentes e os radicais em propagação, garantindo uma baixa concentração de radicais.<sup>35,36</sup>

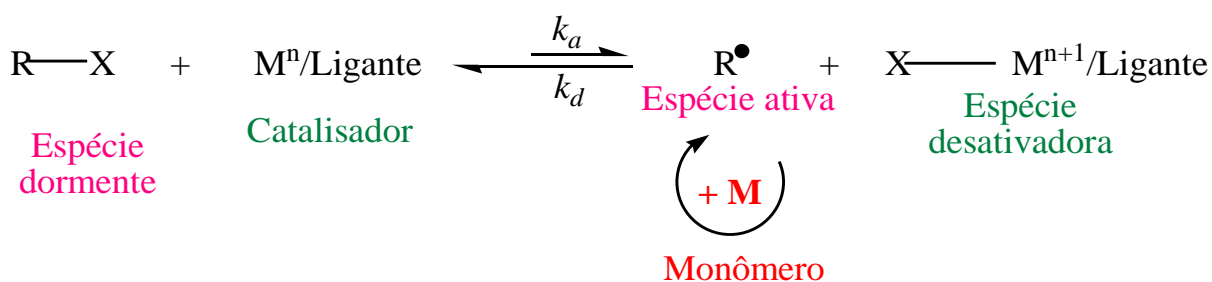
Sendo assim, na polimerização radicalar “viva”, todas as cadeias começam a crescer ao mesmo tempo a uma velocidade semelhante, pois o radical ativo possui um tempo de vida curto.<sup>37</sup>

Por fim, para caracterizar um sistema onde a polimerização é radicalar e viva ao mesmo tempo, o IPD deve ser baixo ( $M_w/M_n < 1,5$ ), onde  $IPD = M_w/M_n$ .

### 1.2.2. O mecanismo da ATRP

O mecanismo da ATRP consiste na presença de catalisador e de um iniciador (haleto de alquila) sendo este último denominado espécie dormente. O monômero é adicionado no meio reacional e estabiliza a espécie radicalar (ou espécie ativa) que é a espécie gerada pelo

iniciador, formando a primeira unidade polimérica (radical monomérico). O catalisador por sua vez, é oxidado pelo haleto radicalar e denominado espécie desativadora. O mecanismo que exemplifica essa reação é demonstrado no Esquema 3.



**Esquema 3.** Mecanismo Geral para a Reação de ATRP

O radical livre é originado a partir da cisão homolítica da ligação covalente carbono - halogênio. Esta cisão corresponde à etapa de ativação. Na ATRP, a ativação é promovida por um metal de transição, o qual está coordenado a um ligante. Esta coordenação é necessária para tornar o complexo solúvel no meio orgânico. O halogênio se coordena ao centro metálico no estado de oxidação  $M^n$  provocando a cisão.

Sendo assim, o composto orgânico passa a ser um radical livre, isto é, a espécie ativa da polimerização. O complexo, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade,  $M^{n+1}$ .

Assim, o radical livre inicia a propagação, cujo crescimento é interrompido logo que a espécie ativa encontra um complexo  $M^{n+1}$ . O complexo oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez em uma espécie dormente. Nesse caso, o complexo sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação  $M^n$  (ou espécie ativadora).<sup>27-29</sup>

Para que exista um controle das massas molares na ATRP, é necessário que a constante de desativação ( $k_d$ ) seja maior que a constante de ativação ( $k_a$ ), ou seja, deve existir um equilíbrio dinâmico deslocado para a formação de espécies dormentes.

### 1.2.2.1 O equilíbrio da ATRP

Em ATRP, o equilíbrio dinâmico é estabelecido entre um haleto de alquila e o radical correspondente ( $R\cdot$ ) por meio de um complexo de metal de transição  $M^n/\text{Ligante} - M^{n+1}/\text{Ligante}$ . O equilíbrio deve ser deslocado para as espécies dormentes, com o objetivo de manter uma concentração mínima de espécies radicalares no meio reacional, eliminando desse modo, as possíveis reações de terminação, permitindo o controle a massa molar do polímero. Por outro lado, tais terminações não podem ser completamente evitadas em ATRP, pois quando ocorrem no início da polimerização levarão a um acúmulo da concentração de espécie desativadora (isto é,  $M^{n+1}/\text{Ligante}$ ). Conseqüentemente, o equilíbrio será deslocado para as espécies dormentes e a concentração de radicais será reduzida, permitindo a ocorrência da polimerização, portanto, num sentido de auto-regulação.<sup>38</sup>

O controle sobre a reação de ATRP pode ser melhorado pela adição de pequenas quantidades de espécie desativadora, que desloca o equilíbrio para as espécies dormentes. Vários metais de transição diferentes, incluindo o cobre, ferro, cobalto, rutênio e níquel (geralmente sob a forma de sais com cloro, bromo ou iodo), têm sido utilizados em conjunto com vários ligantes complexantes em ATRP, incluindo azoto e estruturas à base de fosfinas.<sup>39</sup> O metal de transição mais comumente utilizado é o cobre, em grande parte devido ao seu baixo custo e versatilidade. O papel do ligante é solubilizar o íon de metal, o que também afeta o potencial de redução do íon de metal de transição. Brometos, iodetos e cloretos de alquila são normalmente usados como iniciadores.<sup>40</sup>

### 1.3. O CATALISADOR

No que se refere ao planejamento e desenvolvimento de catalisadores de complexos de coordenação para mediar duas reações mecanisticamente distintas, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a escolha do metal, seu estado de oxidação e os ligantes que perfazem a esfera de coordenação deste metal.

Em relação ao contexto de catalisadores planejados para mediar reações de ROMP e de ATRP individualmente, muitos complexos têm sido investigados.<sup>13-15,18,19, 29,30</sup> No entanto, é válido lembrar que muitos complexos de metais de transição são muitas vezes inapropriados para serem utilizados como catalisadores por causa de suas afinidades por certos grupos funcionais presentes no substrato ou por outras moléculas presentes no meio.

Dentre os vários metais usados como catalisadores tanto em reações de ROMP, como em reações de ATRP, o rutênio é uma escolha particularmente atrativa devido a fácil acessibilidade a um amplo número de complexos metálicos com vários ligantes diferentes e a ampla faixa de estados de oxidação acessíveis. Essa habilidade de coordenação a uma variedade de ligantes e em diferentes estados de oxidação potencializa a capacidade de complexos de Ru atuarem como catalisadores devido à possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos, requisitos de extrema importância no planejamento de catalisadores para mediar reações de ROMP e ATRP.

Em especial, catalisadores de Ru<sup>II</sup> apresentam-se altamente seletivos frente a substratos funcionalizados em reações de metátese, dada suas preferências eletrônicas por olefinas, pois o íon Ru<sup>II</sup> é um bom doador- $\pi$  de elétrons com configuração  $4d_{\pi}^6$  de spin baixo.<sup>3-5,7</sup> Tal característica torna os complexos de Ru<sup>II</sup> uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP. Em relação as reações de ATRP, a necessidade da reversibilidade eletrônica dos catalisadores para o sucesso dessa reação,

equilíbrio redox de 1 elétron no qual esses complexos experimentam durante uma polimerização radicalar controlada, elege os complexos de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  como uma boa opção como catalisadores em potencial para ATRP, devido ao par redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  ser facilmente obtido nesses complexos.

Para tanto, a seleção adequada dos ligantes ancilares que perfazem as esferas de coordenação dos complexos possui um papel primordial para se alcançar um ajuste fino desses catalisadores, propiciando que estes atuem de maneira eficiente nas fronteiras das duas reações.

As fosfinas possuem um grupo de compostos que apresentam diferentes valores de  $\text{p}K_{\text{a}}$  e ângulos de cone ( $\theta$ ) moldados pelos substituintes “R”, os quais oferecem uma diversidade de comportamento juntamente aos complexos de metais de transição.<sup>41,42</sup> Desta forma são usadas como ligantes ancilares em catálise homogênea com a função de sintonia eletrônica e impedimento estérico junto ao centro metálico, os quais são parâmetros decisivos nos mecanismos de reação em termos de seletividade.<sup>41-43</sup> Os substituintes “R” podem ser grupos doadores tais como hidrocarbonetos saturados ou grupos receptores tais como hidrocarbonetos aromáticos, estes proporcionam um caráter doador- $\sigma$  ou receptor- $\pi$  à fosfina, respectivamente. Com isto, podem-se alterar as características espectroscópicas e eletroquímicas, e a reatividade dos complexos.

Ao contrário das fosfinas, os ligantes sulfóxidos são ligantes ambidentados, ou seja, possui dois pontos possíveis de coordenação pelos quais os metais se coordenam através do átomo de oxigênio ou de enxofre. Ainda, os sulfóxidos podem ser explorados como receptores- $\pi$  quando coordenados pelo átomo de enxofre ou como doadores- $\pi$  quando coordenados pelo átomo de oxigênio. Além da possibilidade de isomerismo de ligação em complexos coordenados pelo enxofre ou pelo oxigênio, no qual essa habilidade depende do

estado de oxidação do metal, das propriedades eletrônicas e estéricas dos sulfóxidos, bem como dos outros ligantes coordenados.

O uso de ligantes sulfóxidos como ligantes ancilares em catalisadores de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  é uma alternativa promissora pelo seu comportamento dinâmico frente às mudanças na esfera de coordenação no curso da catálise. No caso particular da reação de ATRP, a qual envolve um equilíbrio redox ( $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ), os sulfóxidos podem exercer um papel fundamental na atividade catalítica por sua habilidade de isomerizar com as mudanças no estado de oxidação do rutênio. Tal comportamento característico dos sulfóxidos pode funcionar/agir como um modulador na catálise dual ROMP/ATRP.

Em ATRP, pode-se inferir que a reatividade do catalisador está vinculada à habilidade de formar o par redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  pela presença da doação- $\sigma$  na esfera de coordenação. Daí a proposta/justificativa de usar a fosfina ( $\text{PR}_3$ ) como ligante ancilar. Em adição, espera-se que a reversibilidade  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  seja controlada pela dinâmica doação- $\sigma$ /recepção- $\pi$  de elétrons na esfera de coordenação, para que o bromo seja abstraído do agente iniciador. Nesse processo, a espécie  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Br}$  é gerada, mas essa etapa deve ser reversível, regenerando a espécie  $\text{Ru}^{\text{II}}$  e a espécie dormente.

Nesse equilíbrio, o uso de sulfóxidos como ligantes anfifílicos pode viabilizar a formação do par  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}(\text{R}_2\text{SO})/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}(\text{R}_2\text{SO})$ , através da combinação do estado de oxidação do rutênio com a característica anfifílica do sulfóxido. Para compreender essa dinâmica de reação, entende-se que os estudos propostos ajudarão na interpretação das etapas de reação e na elaboração de novos catalisadores. Cabe aqui adicionar que não existe nenhum trabalho na literatura que avalie a performance de sulfóxidos como ligantes ancilares em reações de ATRP.

## **2.0. JUSTIFICATIVA E PROPOSTA DE TRABALHO**

Até o momento, os trabalhos que envolvem a combinação da reação de ROMP com a ATRP concentraram-se em realizar novas estratégias para tornar possível o acoplamento destes dois mecanismos.<sup>44-51</sup> No entanto, parte desse desenvolvimento baseia-se no uso de dois catalisadores distintos no meio reacional para promover cada uma das reações envolvidas separadamente.

Com este projeto, busca-se o planejamento e desenvolvimento de novos catalisadores de rutênio ativos e seletivos para reações de ROMP e ATRP envolvendo o uso de ligantes simples, de fácil preparação e de baixo custo, que se mostrem robustos frente à oxidação e à umidade. Em particular, procura-se sintonizar as propriedades eletrônicas e estéricas no centro de Ru<sup>II</sup> utilizando a combinação de ligantes sulfóxidos e fosfinas, de modo a alcançar um ajuste ideal que proporcione ao complexo uma boa reatividade quando atuando independentemente em ambas reações, ROMP e ATRP.



### **3.0. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar os complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{O-dms})]$  (**1**) e  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  (**2**).
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados em reações de ROMP de norborneno.
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados em reações de ATRP de metacrilato de metila.
- Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos sintetizados.
- Investigar o mecanismo de reação dos complexos sintetizados nas reações de ROMP e ATRP.

## **4.0. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS**

Todas as sínteses e polimerizações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência Aldrich. O éter etílico foi destilado ao abrigo da luz, seco com sódio metálico, filtrado, deixado em contato com sulfato de ferro amoniacal por 16 horas e redistilado novamente ao abrigo da luz. Os reagentes  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , hexafluorofosfato de tetrabutylamônio ( $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) etil-bromo- $\alpha$ -isobutirato (EBiB), trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), tricicloexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ), norborneno (NBE) e etil diazoacetato (EDA) foram obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos. Para análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  foi utilizado clorofórmio deuterado de procedência Aldrich. Para análise de cromatografia por permeação em gel foi utilizado THF de grau HPLC de procedência Aldrich.

O metacrilato de metila (MMA) obtido da Aldrich foi destilado, lavado em solução de NaOH 5% por três vezes e em seguida com água destilada por três vezes, deixado sob agitação em sulfato de magnésio anidro por 24 horas e destilado na presença hidreto de cálcio após agitação prévia de 16 horas.

## 4.2 INSTRUMENTAÇÃO

### 4.2.1. Análise Elementar

Os dados de análise elementar foram obtidos usando um Analisador Elementar – Perkin Elmer 2400 séries ii. Este equipamento encontra-se na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

### 4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de CsI e célula com janela de CsI para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas feitas no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/ DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT - UNESP. Utilizou-se também um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier – Marca Bomem – modelo MB-102 que lê em regiões de baixa frequência pertencente ao Instituto de Química de São Carlos.

Para todas as análises, as amostras foram preparadas sob forma de pastilha de iodeto de cério (CsI) na razão 1:100 de complexo/CsI.

### 4.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400 ou Bruker DRX-500. Para as análises, as amostras foram preparadas

sob atmosfera inerte usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e transferidas via cânula para tubos de RMN. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

#### 4.2.4. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato compacto PGSTAT204. O eletrodo de trabalho consiste em um eletrodo de platina (disco), o contra-eletrodo é de fio de platina e o eletrodo de referência é de prata/cloreto de prata. Este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

#### 4.2.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)

Os espectros no UV-Vis foram obtidos usando um Espectrofotômetro UV-Vis, Perkin Elmer, Lambda 14P. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

#### 4.2.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo LC Shimadzu Prominence contendo uma bomba LC-20AD, um degaseador DGU- 20A5, um módulo de comunicação CBM-20A e um detector RID-10A conectado a duas colunas PL gel (5 mm MIXED-C: 30 cm,  $\text{Ø} = 7,5$  mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno usando THF de grau HPLC como

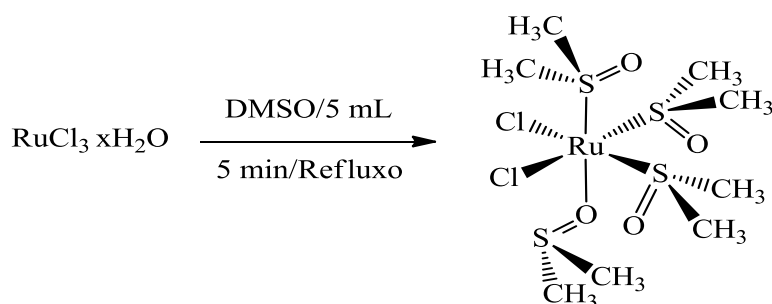
eluente. Para análises, as amostras dos polímeros foram solubilizadas em THF ou retiradas diretamente da reação e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 µm) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/ DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

### 4.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

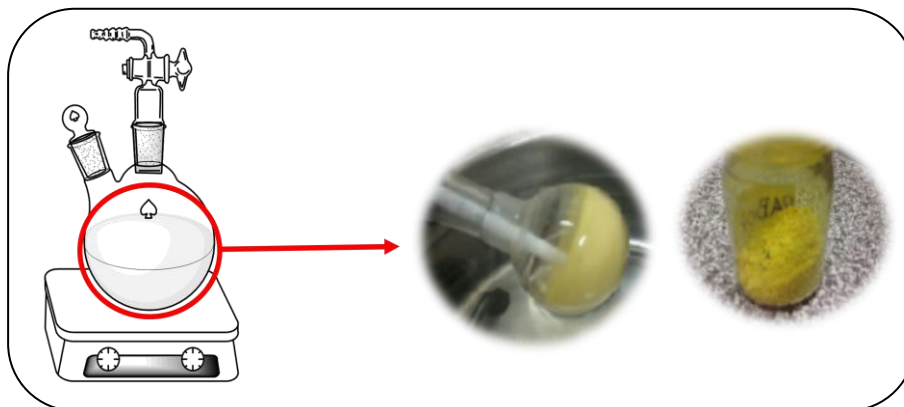
#### 4.3.1. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{O-dms})]$

O complexo **1** foi preparado seguindo a metodologia descrita na literatura.<sup>52</sup>

O  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1 g) foi adicionado em dimetilsulfóxido (5 mL) em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e permaneceu durante 5 minutos. O volume foi reduzido pela metade sob vácuo, seguido da adição de acetona gelada (20 mL). O solvente foi eliminado sob pressão reduzida e, em seguida, o precipitado amarelo foi lavado com acetona gelada e desaerada e seco sob vácuo. O rendimento foi de 87 %. O Esquema 4 ilustra a estrutura proposta para o mecanismo do complexo obtido.



**Esquema 4.** Reação de formação do *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_3(\text{O-dms})]$ .

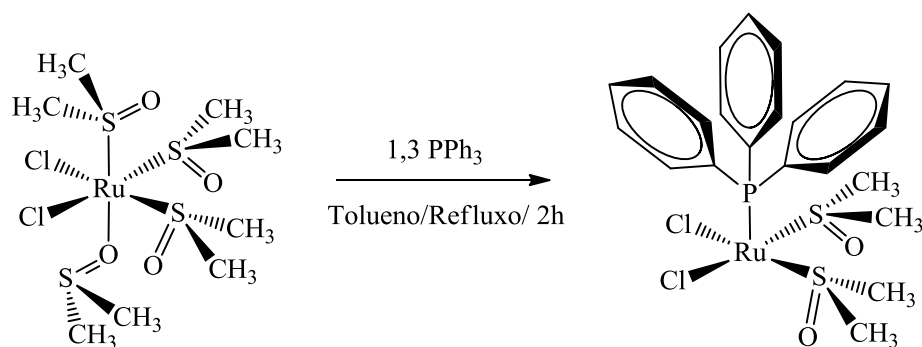


**Figura 2.** Ilustração do procedimento de síntese do *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>3</sub>(O-dmsO)].

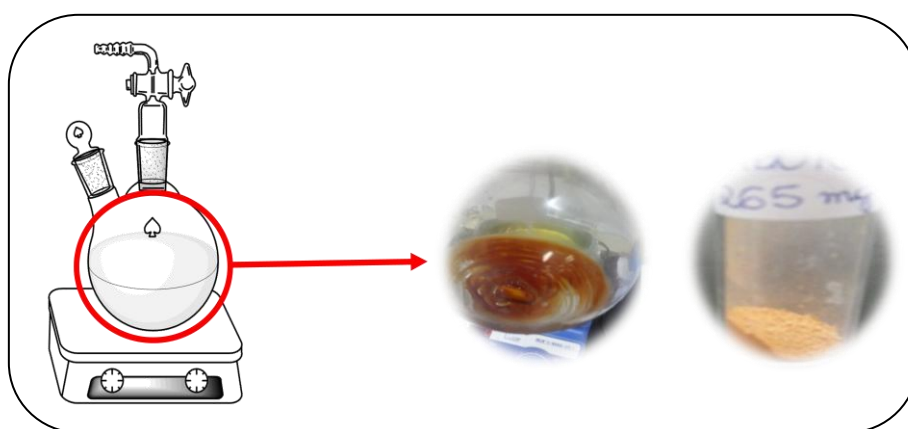
#### 4.3.2. Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]

O complexo **2** foi preparado seguindo a metodologia descrita na literatura.<sup>52</sup>

A trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) (1,3 mmol) foi dissolvida em 40 mL de tolueno, e adicionou-se posteriormente o complexo precursor [RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>3</sub>(O-dmsO)] (1 mmol). A mistura permaneceu em agitação sob refluxo por 2 horas. Após o tempo estabelecido, o tolueno foi removido e o resíduo foi dissolvido em uma quantidade mínima de acetona (1 mL) até que o composto fosse solubilizado. Em seguida, adicionou-se éter etílico tratado e desaerado para a precipitação. O precipitado laranja foi filtrado e seco à vácuo. Rendimento 89 %. O Esquema 5 mostra a reação para a síntese desse complexo e a Figura 3 ilustra o procedimento de síntese. Análise elementar para RuCl<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>22</sub>H<sub>27</sub> foi 49,67 C e 4,84 H; Teórica 44,75 C e 4,61 H. FTIR (CsI, cm<sup>-1</sup>): 1114, 1095 (νS=O), 530 (νRu-P), 428 (νRu-S), 255, 277 (ν<sub>s</sub>, ν<sub>as</sub> Ru-Cl). <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7,76 – 9,09 ppm (PPh<sub>3</sub>); 3,52, 3,07, 2,90, 2,60, 2,33, 2,28 e 2,17 ppm (CH<sub>3</sub>, S-dmsO, 28H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ): 52 e 36 ppm. Nenhum sinal foi observado no RPE.



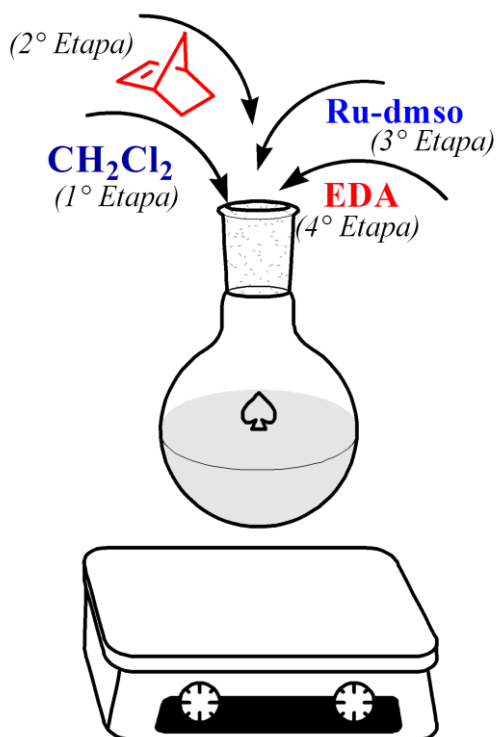
**Esquema 5.** Reação de formação do  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$ .



**Figura 3.** Ilustração do procedimento de síntese do  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$ .

#### 4.4. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE ROMP

Para as reações de ROMP, uma determinada massa do monômero (NBE) foi dissolvida em 2 mL de diclorometano, em seguida da adição de 1 mg do complexo (1,69 mmol), e posteriormente a fonte de carbeno EDA. Variou-se as razões molares  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ , tempo de reação e temperatura. Após o tempo de reação, 5 mL de MeOH foram adicionados à solução para a precipitação do polímero. O polímero formado foi isolado e seco à 40 °C sob vácuo. Os experimentos foram realizados em duplicata. O procedimento realizado na ROMP está representado no Esquema 6.

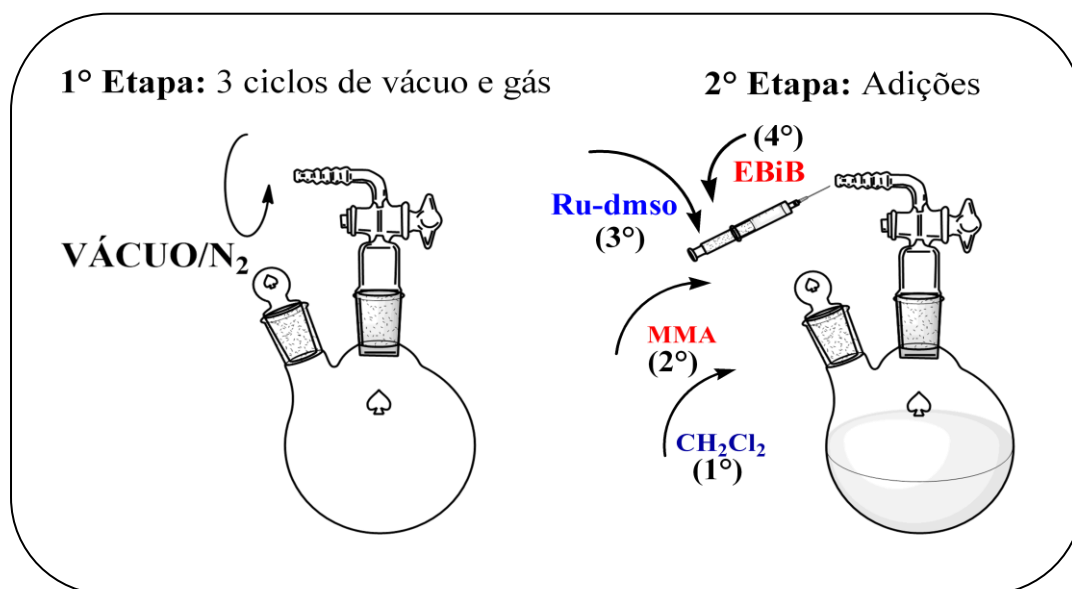


**Esquema 6.** Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.

#### 4.5. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE ATRP

Para as reações de ATRP, inicialmente realizou-se três ciclos de vácuo e gás no balão reacional para verificar que todo oxigênio foi eliminado do sistema. Posteriormente, adicionou-se 1 mL de diclorometano e uma quantidade de monômero (MMA) ao balão reacional, essa mistura foi borbulhada em banho de gelo por 45 minutos, e em seguida, 12,3 mmol do complexo (Ru-dmso) foi à adicionada à mistura e, por último, adição imediata do iniciador (EBiB). As reações foram realizadas em diferentes tempos à 85 °C. Ao final de cada reação, 10 mL de metanol gelado foram adicionados e o polímero precipitado foi seco à 27 °C sob vácuo. O sistema que ilustra este procedimento de síntese é representado no Esquema 7.





**Esquema 7.** Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.

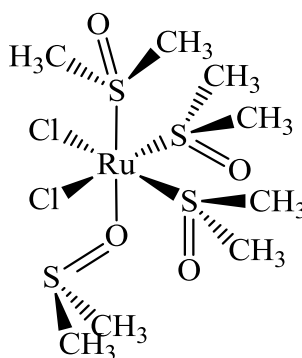
## 5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

#### 5.1.1. Complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)]

O complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)] (**1**) é muito conhecido na literatura como um bom complexo de partida para a síntese de novos complexos, pois há dois pontos lábeis nessa molécula, o DMSO coordenado pelo oxigênio no eixo axial e um dos DMSO *trans* posicionados ao cloro, uma vez que há uma competição entre eles pelos elétrons  $\pi$  do centro metálico.

Por outro lado, esta síntese requer muito cuidado, pois a temperaturas muito altas pode-se formar um produto escuro, não sendo possível isolar o composto de interesse e a temperaturas muito baixas há formação de um composto de cor laranja. Este composto também é fotossensível, quando exposto à luz pode isomerizar, formando o *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)]. Diante da facilidade do *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)] em formar espécies isoméricas, isso se torna um problema para sua utilização como complexo de partida na sínteses de seus derivados.<sup>53</sup> A estrutura desse complexo é apresentada na Figura 4.



**Figura 4.** Representação estrutural do complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)].

## 5.1.1.1. Análise Elementar

O complexo **1** quando analisado isoladamente em seu estado sólido, não apresentou nenhum sinal na ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Isto indica que neste caso o centro de rutênio está no estado de oxidação 2+ com configuração  $d^6$  de spin baixo. A Tabela 1 apresenta os resultados das microanálises. Os resultados da análise elementar permitem dizer que os valores experimentais estão de acordo com a estrutura proposta, considerando o erro.

**Tabela 1.** Valores obtidos para análise elementar (CHS) do *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-DMSO)<sub>3</sub>(O-DMSO)].

Complexo	Análise elementar: Teórico (Experimental)		
	% C	% H	% S
[RuCl <sub>2</sub> (S-DMSO) <sub>3</sub> (O-DMSO)]	19,83 (19,80)	4,99 (4,79)	26,47(26,30)

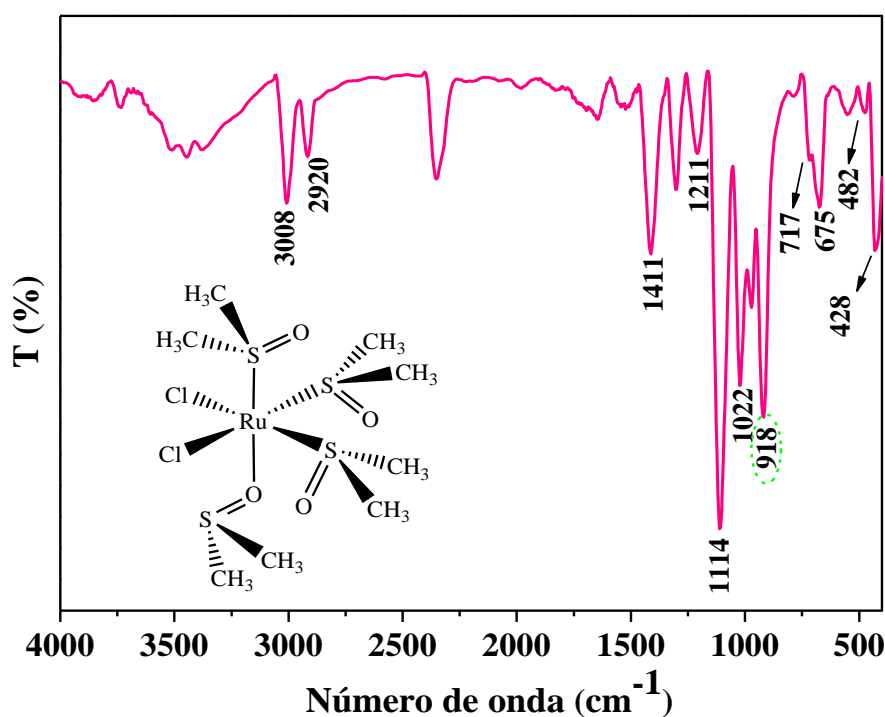
## 5.1.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Em química de coordenação a espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para se obter informações sobre a natureza da ligação metal-ligantes, pois o aparecimento de novas bandas pode ocorrer devido a uma mudança de simetria do ligante, quando coordenado ao metal. Quando se compara os espectros do ligante livre e coordenado, nota-se deslocamentos e intensificação de bandas, sendo esta uma maneira de verificar se uma reação ocorreu ou não.<sup>53</sup>

A Figura 5 mostra o espectro vibracional do complexo **1** onde o DMSO é o ligante que caracteriza o perfil do espectro no infravermelho.

A região de 3008 a 2920  $\text{cm}^{-1}$  é característica de modos vibracionais de estiramento  $\nu(\text{CH})$  de grupos metilas.<sup>53-55</sup>

As bandas que aparecem na região de 1458 a 1176  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de deformação angular no plano dos grupos metilas [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]. Essas bandas foram observadas no complexo e não apresentaram um deslocamento apreciável, porém ocorre uma intensificação de bandas em 1411 e 1211  $\text{cm}^{-1}$  com a coordenação.



**Figura 5.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *fac*-[ $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})$ ] em pastilha de CsI (1:100).

A banda correspondente ao estiramento da ligação  $\nu(\text{SO})$  do DMSO livre ( $1040 \text{ cm}^{-1}$ ) desdobra-se no espectro do complexo *fac*-[ $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})$ ], originando bandas em 1114 e 1022  $\text{cm}^{-1}$  e em 918  $\text{cm}^{-1}$ . As duas primeiras bandas que aparecem deslocadas para frequências maiores, quando comparadas ao sulfóxido livre atribuiu-se ao  $\nu(\text{SO})$  do S-dmsO e a última ao  $\nu(\text{SO})$  do O-dmsO.<sup>53,54</sup>

A frequência de vibração  $\nu(\text{SO})$  do S-dmso é alta, indicando que a retrodoação metal $\rightarrow$  sulfóxido não é tão forte como no caso do  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{dmso}](\text{PF}_6)_2$ ,<sup>55,56</sup> por exemplo, onde  $\nu(\text{SO}) = 1045 \text{ cm}^{-1}$ , por exemplo. Isto evidencia uma competição dos três dmso pelos elétrons  $d\pi$  do  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , que faz diminuir a retrodoação- $\pi$   $\text{Ru}^{\text{II}}\rightarrow\text{S-dmso}$  no *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ . A presença de bandas múltiplas na região desta vibração pode estar associada à não equivalência das moléculas de sulfóxidos no complexo.<sup>55-57</sup>

Os modos de estiramento assimétrico e simétrico das ligações CSC ( $\nu_{\text{as}}(\text{CSC})$ ) e ( $\nu_{\text{s}}(\text{CSC})$ ), que encontram-se, respectivamente, em 695 e 665  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do dmso livre, sofrem deslocamentos para energias maiores no espectro do complexo ( $\nu_{\text{as}}(\text{CSC}) = 717 \text{ cm}^{-1}$ ) e ( $\nu_{\text{s}}(\text{CSC}) = 675 \text{ cm}^{-1}$ ). Essas bandas são sensíveis à coordenação, uma vez que os comprimentos das ligações C-S podem ser afetados por mudanças na geometria da molécula, quando coordenada via átomo de enxofre.<sup>55,56</sup>

As bandas de frequências em 482 e 428  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{Ru-O})$  e  $\nu(\text{Ru-S})$ , respectivamente.

A Tabela 2 apresenta as bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ .

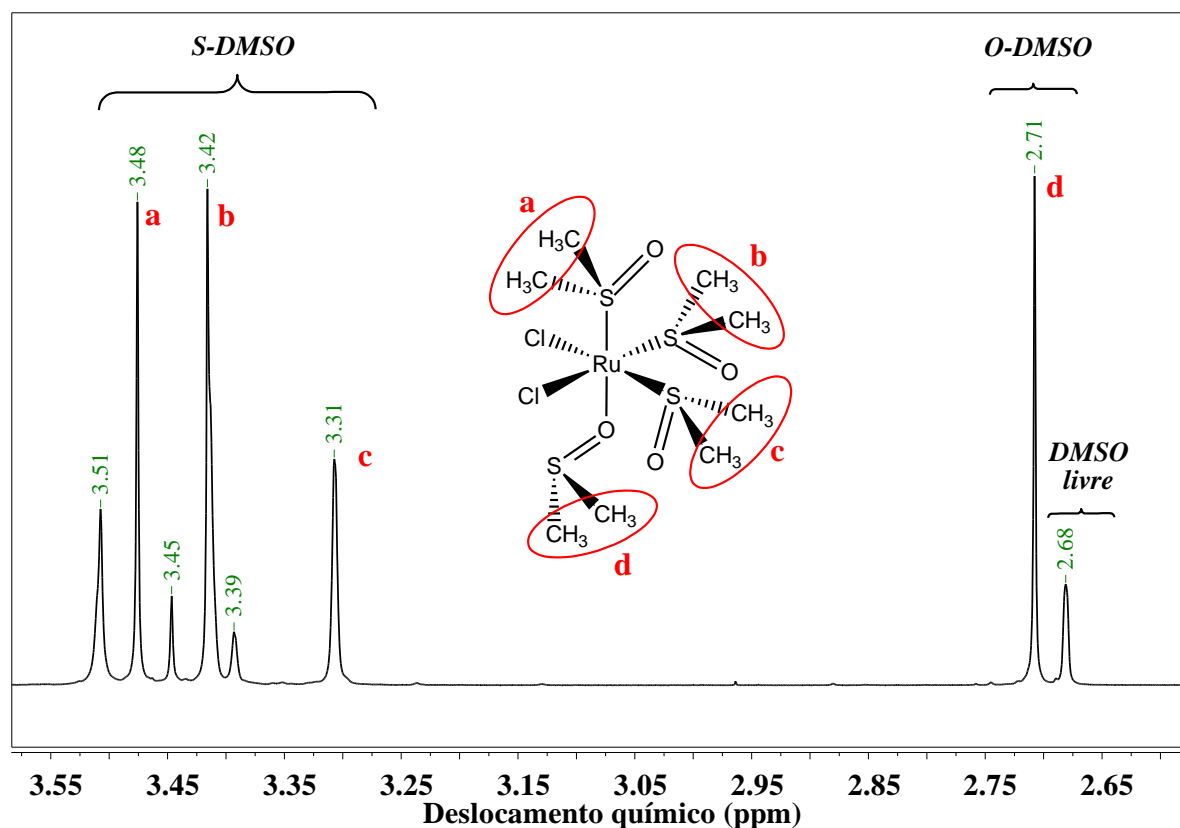
**Tabela 2.** Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)].

Ligante	Frequência vibracional (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	Atribuição
dms <sub>o</sub>	3008 – 2920	Fraca	v(C-H)
	1411,1211	Fraca	δ (CH <sub>3</sub> )
	1114,1022	Forte	v( <u>S</u> =O)
	918	Forte	v(S= <u>O</u> )
	717, 675	Média	v(CSC)
	482	Fraca	v(Ru-O)
	428	Média	v(Ru-S)
cloreto	315, 342	Fraca, Média	v(Ru-Cl)

### 5.1.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Para a caracterização dos dois complexos envolvidos nesse trabalho, utilizaram-se as espectroscopias de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e fósforo (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P), os quais foram realizados em CDCl<sub>3</sub> devido à solubilidade dos complexos nesse solvente.

A Figura 6 mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)]. O singlete observado em 2,63 ppm refere-se aos hidrogênios do ligante dms<sub>o</sub> livre. O sinal que aparece em 2,67 ppm é atribuído aos hidrogênios referentes à ligação O-dms<sub>o</sub>. Na região entre 3,25 e 3,50 ppm são referentes à ligação S-dms<sub>o</sub>. Apenas três sinais eram esperados e, conseqüentemente, os demais sinais observados referem-se à presença de uma espécie pentacoordenada.

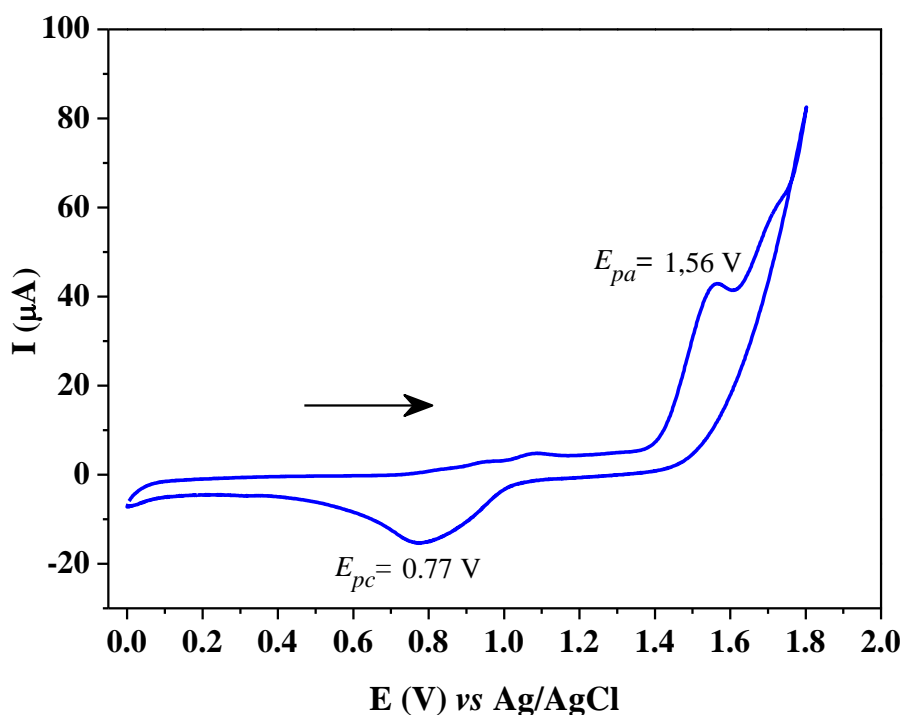


**Figura 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $\text{fac-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.1.1.4. Voltametria cíclica

Na química de coordenação, a voltametria cíclica é bastante útil na determinação de potencial redox de complexos, podendo fornecer informações sobre a capacidade doadora ou receptora dos ligantes em um determinado composto, através da comparação dos valores de potenciais catódicos e anódicos, bem como os valores de potenciais de meia-onda de sistemas reversíveis e quase-reversíveis.

A propriedade redox do complexo precursor foi investigada por voltametria cíclica (Figura 7). O voltamograma cíclico do  $\text{fac-}[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})_2]$  mostra um processo redox irreversível correspondente ao par redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ .



**Figura 7.** Voltamograma cíclico do complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dmsO)<sub>3</sub>(O-dmsO)] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>; janela de potencial de 0 a 1,8 V; [Ru] = 5 × 10<sup>-3</sup> M; eletrólito suporte [*n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>] = 0,1 M.

A voltametria cíclica evidencia um processo irreversível com  $\Delta_p = 0,79$  V, tal irreversibilidade pode estar relacionada à reorganização da esfera de coordenação, tal como isomerismo de ligação, ou uma mudança na estrutura do complexo no estado oxidado.

Essa irreversibilidade pode afetar diretamente no mecanismo da ATRP, uma vez que a efetividade desse tipo de polimerização envolve um equilíbrio redox.

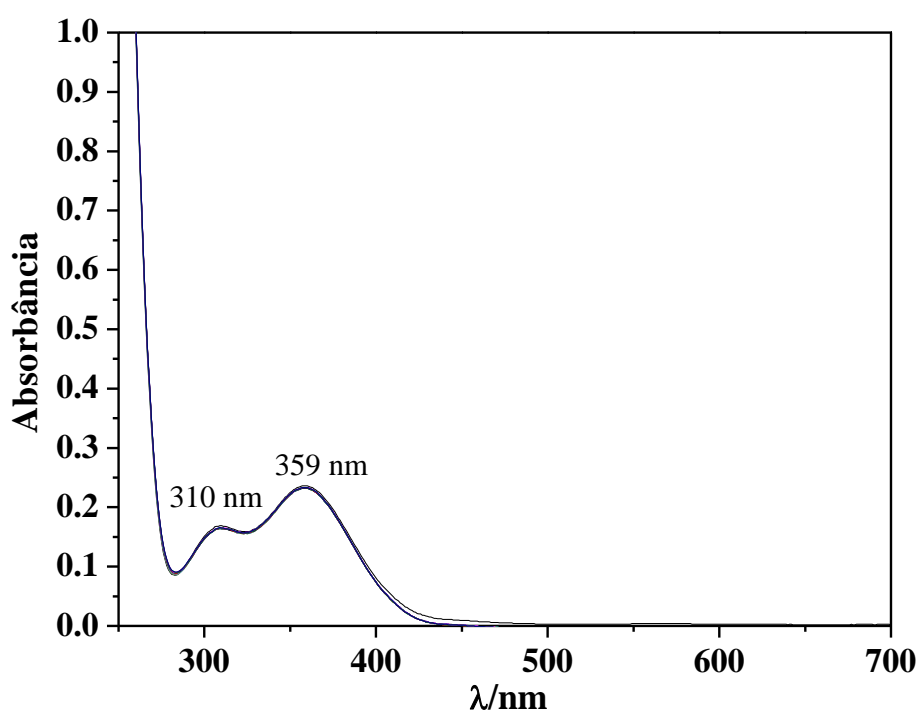
#### 5.1.1.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis)

No presente trabalho, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi utilizada para monitorar a dinâmica do complexo em solução a fim de se observar alguma mudança na



esfera de coordenação dos complexos bem como a reatividade dos complexos na presença dos ligantes em excesso.

A Figura 8 mostra o espectro no UV-Vis do complexo **1** em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em função do tempo (30 minutos) à 25 °C. O complexo apresenta duas bandas pouco intensas na região do visível (310 nm ( $\epsilon = 1,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e 359 nm ( $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )), que são características de transições *d-d*.<sup>57</sup>



**Figura 8.** Espectro no UV-Vis do complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(S-dms<sub>o</sub>)<sub>3</sub>(O-dms<sub>o</sub>)] (**1**) em diclorometano e concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M de complexo.

5.1.2. Complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$ 

## 5.1.2.1. Análise Elementar

O complexo **2** isolado em seu estado sólido não mostrou sinal no espectro de ressonância paramagnética eletrônica, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração  $d^6$  de spin baixo no estado de oxidação  $2+$ . Os valores da análise elementar da amostra são concordantes para uma espécie pentacoordenada, confirmando a substituição de duas moléculas de DMSO por uma molécula de trifenilfosfina no complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$  (**1**). A Tabela 3 mostra a seguir as porcentagens experimentais de carbono, hidrogênio e enxofre encontradas na amostra.

**Tabela 3.** Valores obtidos para análise elementar (CHS) de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsO})_2]$ .

Complexo	Análise elementar: Teórico (Experimental)		
	% C	% H	% S
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-DMSO})_2]$	44,75 (49,67)	4,61 (4,84)	10,71 (10,86)

## 5.1.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 9 mostra o espectro vibracional do complexo **2**. As bandas na região entre  $3058$  e  $2924 \text{ cm}^{-1}$  são características dos estiramentos  $\nu(\text{CH})$  de grupos metilas do ligante dmsO bem como dos estiramentos estiramento  $\nu(\text{CH})$  presentes nos anéis da  $\text{PPh}_3$ .

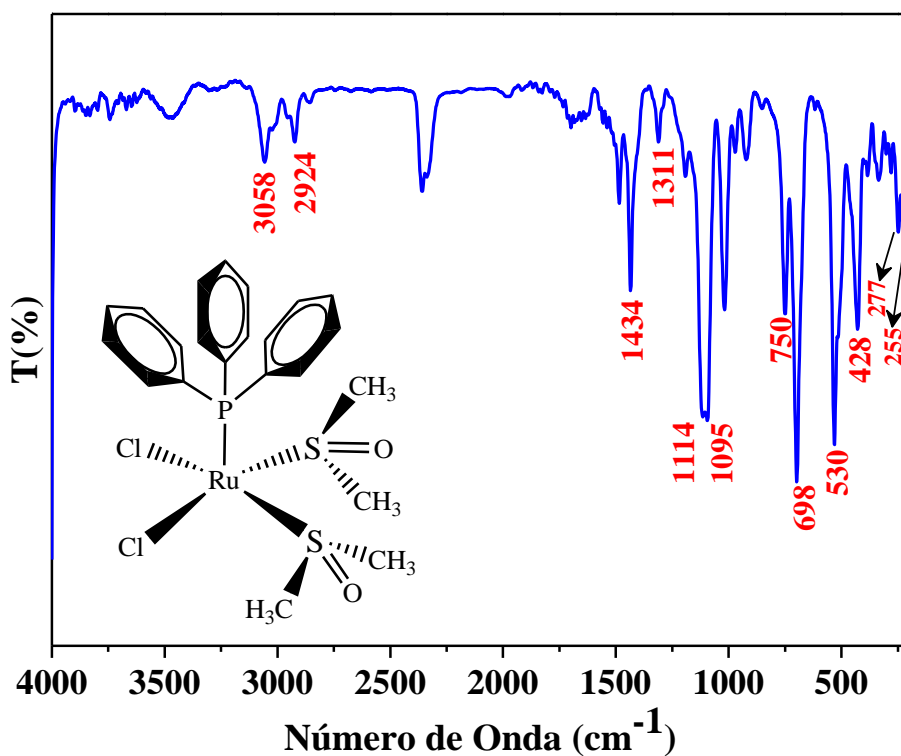
O desaparecimento da banda em  $918 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu(\text{SO})$  do O-dmsO, confirma que os ligantes sulfóxidos coordenados ao rutênio estão ligados pelo átomo de enxofre, essa

observação é suportada pelo aparecimento das bandas em 1114 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que essas bandas foram atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{SO})$  do S-dmso.

As bandas de frequências em 750 e 698  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento assimétrico e simétrico das ligações CSC ( $\nu_{\text{as}}(\text{CSC})$ ) e ( $\nu_{\text{s}}(\text{CSC})$ ).

Pode-se observar também o aparecimento de uma banda em 530  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento vibracional  $\nu(\text{Ru-P})$ , indicando a coordenação da  $\text{PPh}_3$  ao centro metálico. O estiramento  $\nu(\text{Ru-S})$  manteve-se em 428  $\text{cm}^{-1}$  para  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmso})_2]$ .

Além da confirmação da coordenação da  $\text{PPh}_3$ , a frequência vibracional para o estiramento  $\nu(\text{Ru-Cl})$  é observada em 255 e 277  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que os dois ligantes cloretos estão *cis*-posicionados um em relação ao outro na esfera de coordenação.<sup>53</sup>



**Figura 9.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{PPh}_3)]$  em pastilha de CsI (1:100).

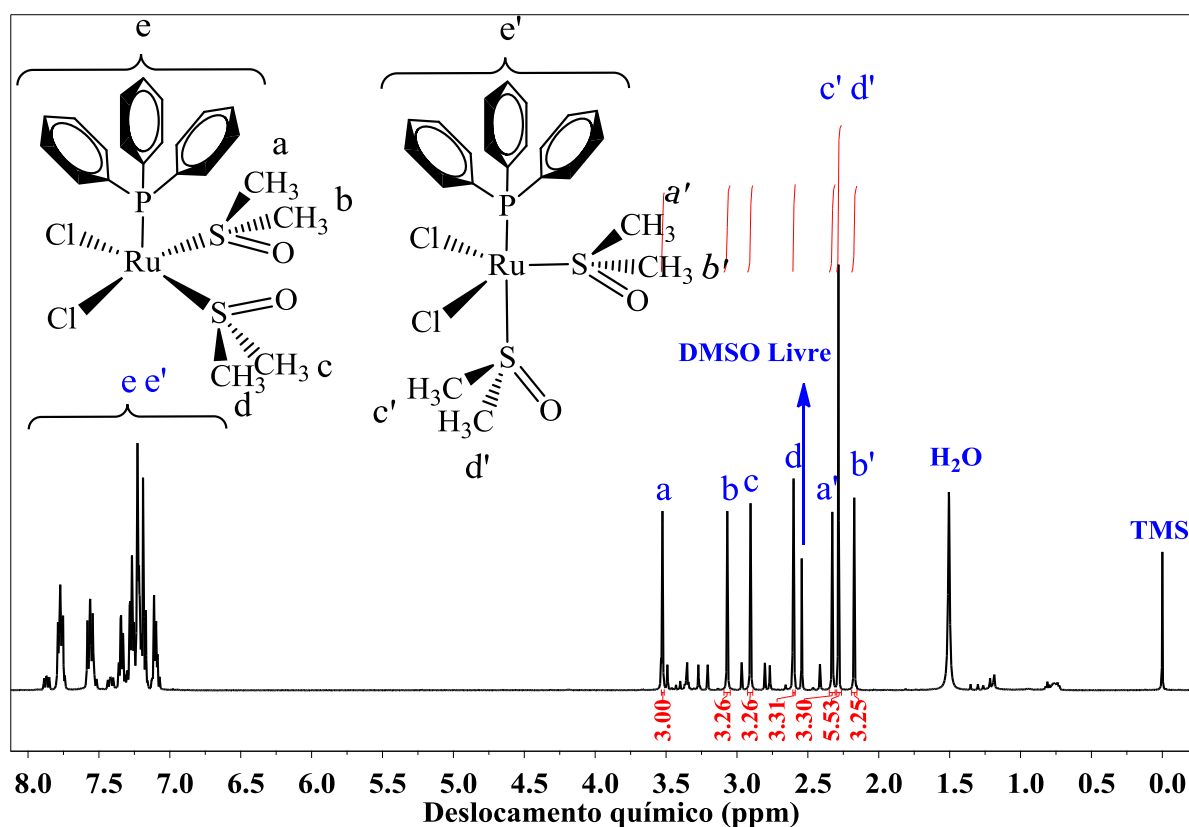
A Tabela 4 apresenta as bandas características do espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela 4.** Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$ .

Ligante	Frequência Vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade	Atribuição
dms	3058,2924	Fraca	$\nu(\text{C-H})$
	1434,1311	Média	$\delta(\text{CH}_3)$
	1114,1095	Forte	$\nu(\underline{\text{S}}=\text{O})$
	750, 698	Média	$\nu(\text{SCS})$
	530	Forte	$\nu(\text{Ru-P})$
	428	Média	$\nu(\text{Ru-S})$
cloro	255, 277	Fraca	$\nu(\text{Ru-Cl})$

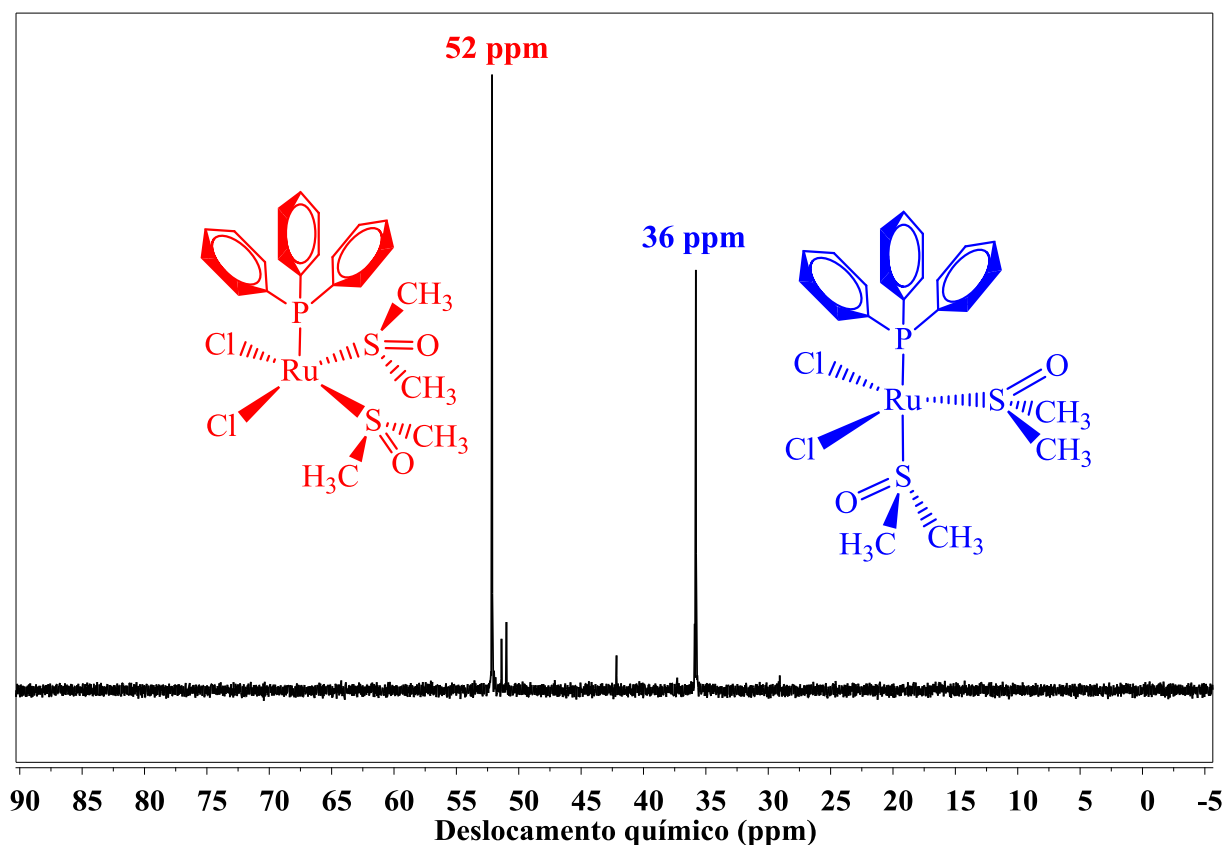
#### 5.1.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Um estudo minucioso do complexo **2** foi realizado por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{31}\text{P}$ , com o objetivo de caracterizar a estrutura do complexo. A partir do RMN de  $^1\text{H}$  do complexo é possível identificar a presença de dois isômeros geométricos. Na região das metilas do ligante DMSO é possível identificar 7 sinais em 3,52, 3,07, 2,90, 2,60, 2,33, 2,28 e 2,17 ppm em uma razão de 1:1:1:1:1:2:1, respectivamente, os quais após serem integrados somam um total de 24 hidrogênios (Figura 10). Os sinais na região de 7 a 8 ppm são atribuídos aos hidrogênios pertencentes aos grupos aromáticos do ligante  $\text{PPh}_3$ .



**Figura 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  em  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C mostra dois singletos em 52 e 36 ppm confirmando a presença de dois isômeros geométricos (Figura 11). Correlacionando esse resultado com a análise do espectro na região do infravermelho, a qual sugeriu que os dois ligantes cloretos estão *cis*-posicionados, uma configuração geométrica do tipo pirâmide de base quadrada é atribuída para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$ , com o ligante  $\text{PPh}_3$  na posição axial. Para o singlete em 36 ppm é atribuída uma estrutura bipirâmide trigonal.<sup>51</sup> Nesta espécie em 36 ppm, há uma competição- $\pi$  no eixo axial, diminuindo a retrodoação- $\pi$  de  $\text{Ru}\rightarrow\text{P}$ , onde o par de elétrons do fósforo coordenado ao rutênio está mais deslocalizado para o fósforo, fazendo com que este esteja mais blindado, localizando-se em campo mais alto.



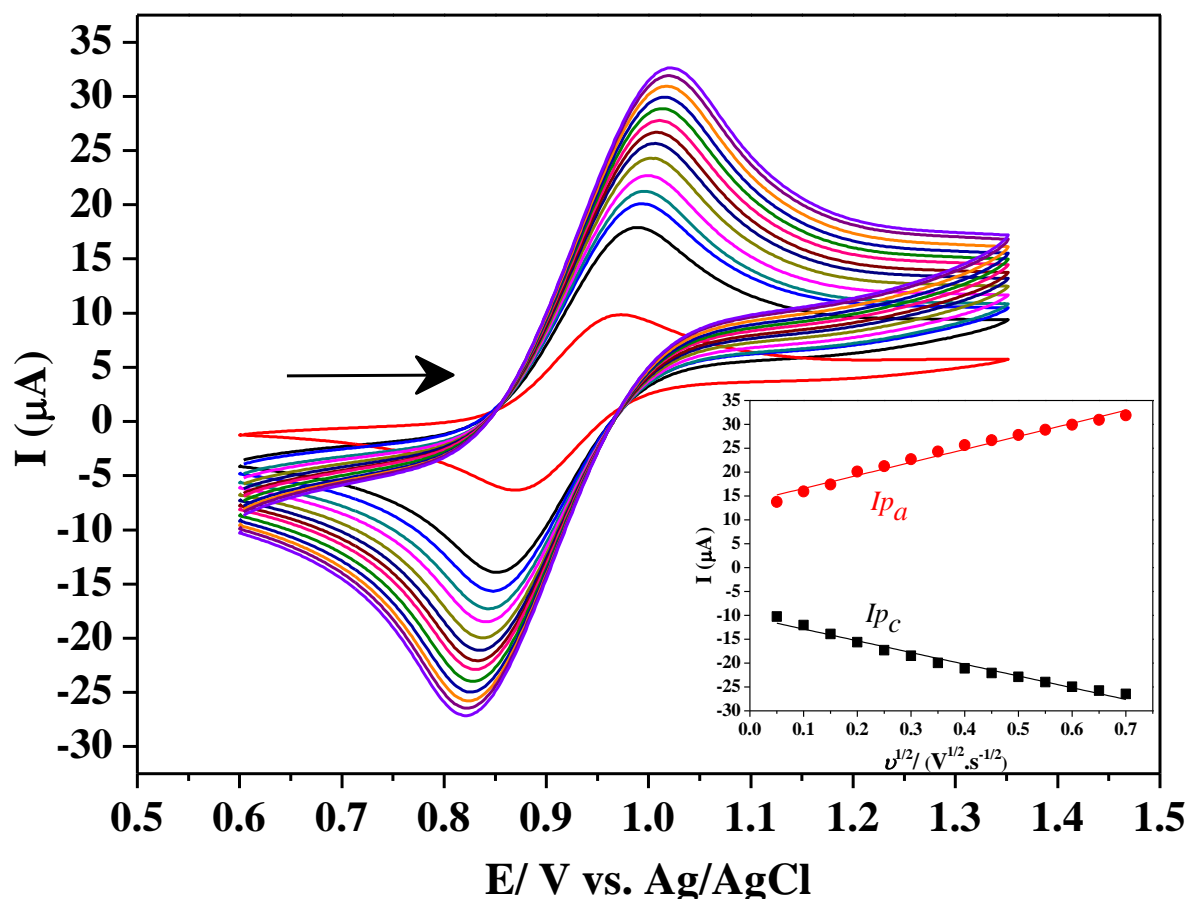
**Figura 11.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  em  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.1.2.4. Voltametria cíclica

O voltamograma cíclico do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  (Figura 12) apresentou um processo redox reversível no intervalo de potencial de 1,1 a partir de 0,7 V correspondente à conversão  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$  com  $E_{1/2} = 0,92 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Os altos valores de potencial redox estão associados à ocorrência da retrodoação- $\pi$  que ocorre do orbital  $d$  do metal que possui energia e simetria favorável para se combinar com o orbital  $\pi^*$  do ligante dms:  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{S-DMSO}$  o qual estabiliza o orbital HOMO no estado fundamental.<sup>9</sup>

O comportamento eletroquímico de  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{PPh}_3)]$  foi estudado com base nas velocidades de varreduras que variaram de 50 a 700  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Avaliando a dependência da raiz quadrada de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (*Inserção*: Figura 12) confirma-se a reversibilidade do processo redox de  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_2(\text{PPh}_3)]$ .

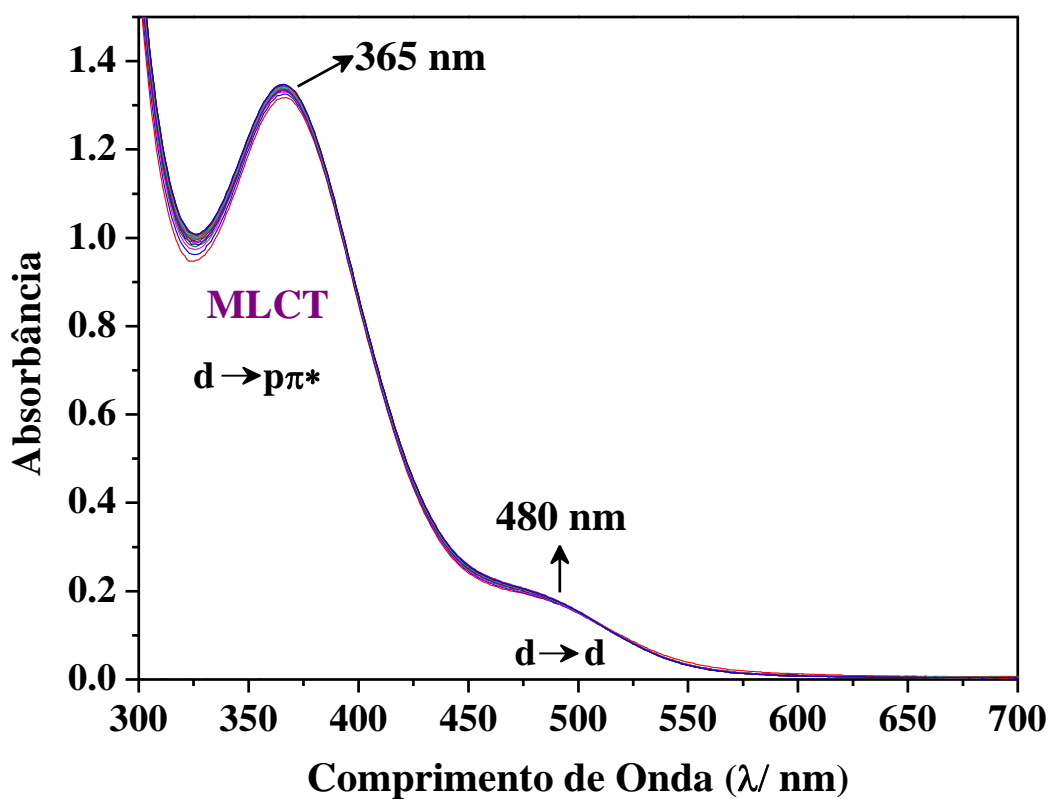


**Figura 12.** Voltamograma cíclico do complexo **2** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 25 °C.  $[\text{Ru}] = 10 \text{ mM}$ ;  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$ ; a) corrente anódica iniciando em 0.6 V nas velocidades de varredura 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Gráfico inserido: Corrente ( $I$ ) dos processos anódicos ( $I_{pa}$ ) e catódicos ( $I_{pc}$ ) em função do quadrado da velocidade de varredura.

Deve ser enfatizado que a reversibilidade da oxidação de um complexo de coordenação usado como catalisador é uma das condições necessárias mas não suficientes para a sua eficiência na ATRP.

## 5.1.2.5. Espectroscopia na região do ultravioleta – (UV-Vis)

A Figura 13 mostra o acompanhamento cinético no UV-Vis do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsso})_2]$  (**2**) por 30 minutos à 25 °C. O espectro eletrônico apresenta uma banda intensa em 365 nm ( $\epsilon = 1,32 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) referente à transição eletrônica do tipo MLCT  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{PPh}_3$  e  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{S-DMSO}$ <sup>9,12</sup> e outra banda pouco intensa em 480 nm ( $\epsilon = 2,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a qual pode ser atribuída às transições  $d-d$ .<sup>57</sup>



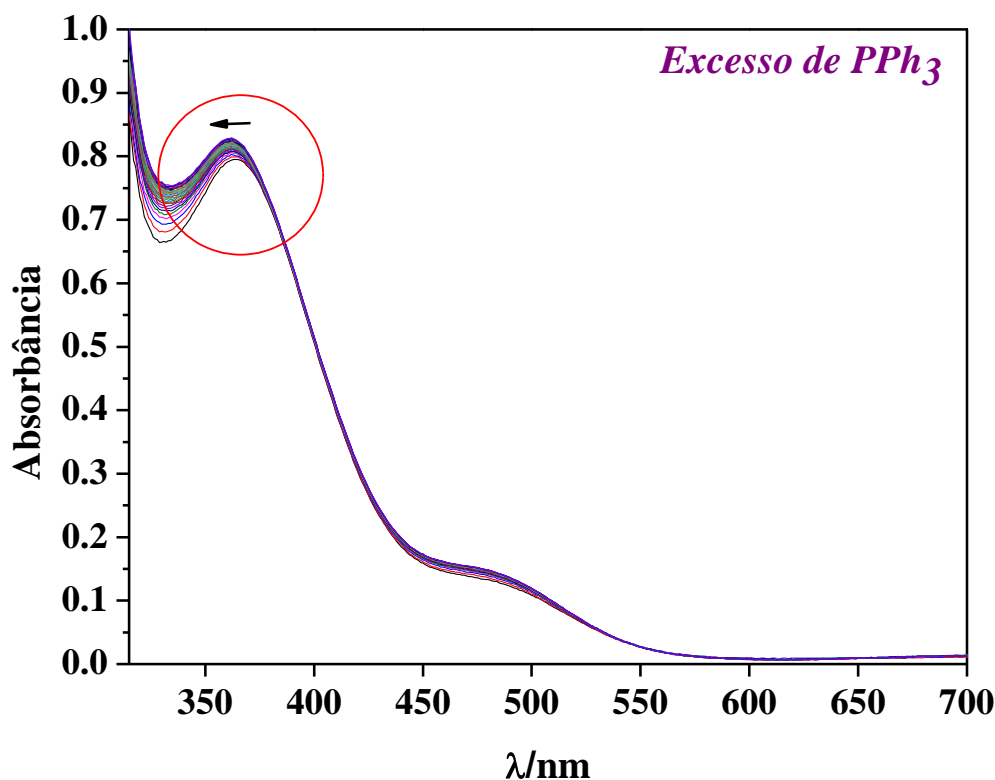
**Figura 13.** Espectro de absorção do complexo **2** em função do tempo em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 25 °C;  $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



5.1.2.5.1. UV-Vis com excesso de ligantes (PPh<sub>3</sub> e DMSO)

O comportamento do complexo em solução foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis com excesso de ligantes para averiguar o mecanismo de reação nas reações de ROMP.

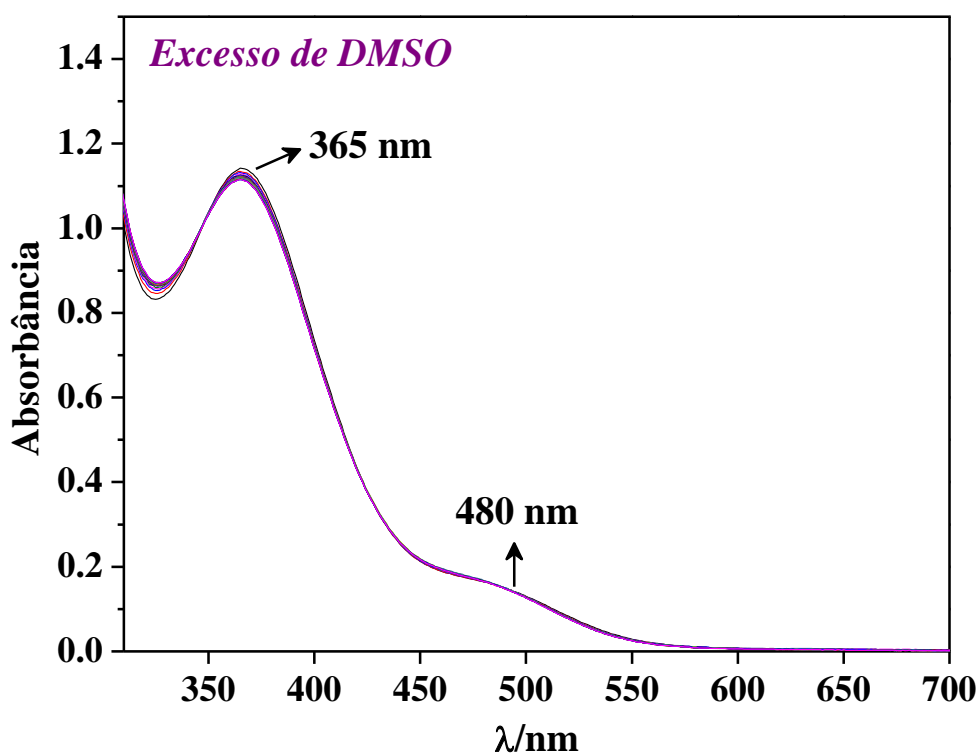
Quando um excesso de 20 vezes de trifenilfosfina foi adicionado em solução observa-se uma pequena variação no  $\lambda_{\text{max}}$  em 365 nm para menores comprimentos de onda que pode estar relacionada a uma mudança na esfera de coordenação, sugerindo que a PPh<sub>3</sub> permanece coordenada na esfera de coordenação e pode ter ocorrido a labilização de um DMSO. O espectro de absorção na região do ultravioleta é mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** Espectro de absorção da região do UV-Vis para o complexo 2 (1 x 10<sup>-4</sup> M) com 20 vezes de excesso de PPh<sub>3</sub> em diclorometano a 25 °C.

Por outro lado, ao se adicionar 20 vezes de excesso de dimetilsulfóxido em solução, observou-se que não houve variação dos espectros durante o estudo cinético, conforme mostra a Figura 15, isso mostra que a provável saída do ligante DMSO foi suprimida e não há labilização da trifenilfosfina, indicando que de fato, o DMSO que pode ser labilizado.

Este estudo é primordial para estabelecer o mecanismo da ROMP para este complexo, comprovando que o DMSO deve ser labilizado rapidamente para que o mecanismo se proceda de maneira eficiente.



**Figura 15.** Espectro de absorção da região do UV-Vis para o complexo 2 ( $1 \times 10^{-4}$  M) com 20 vezes de excesso de dmsso em diclorometano a 25 °C.

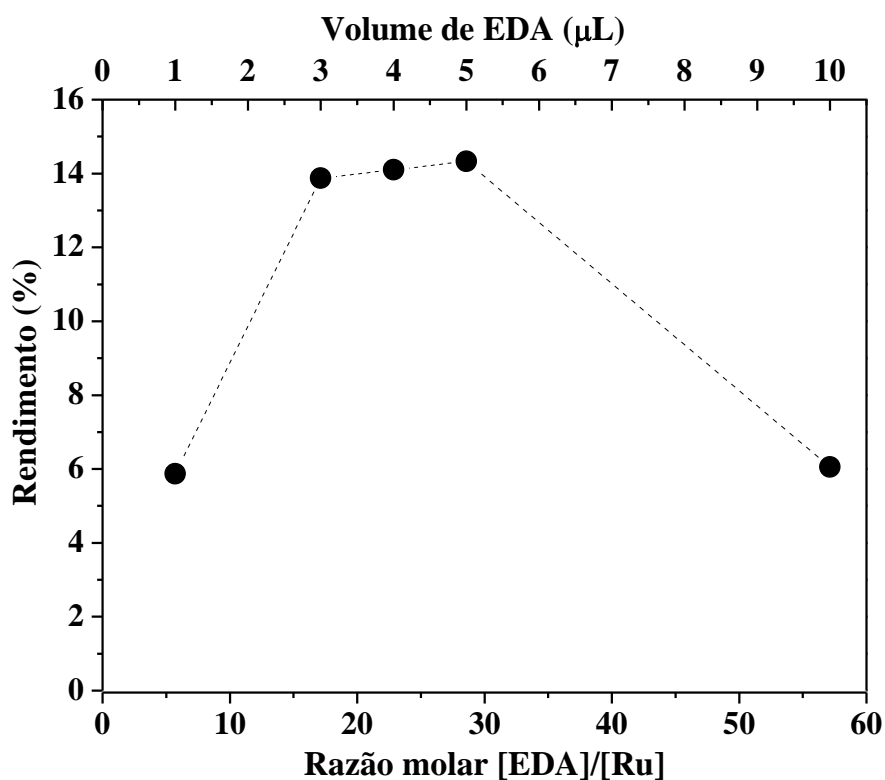
## 5.2. REAÇÕES DE ROMP DE NORBORNENO COM $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-DMSO})_2]$

Com a finalidade de se obter os melhores parâmetros para a ROMP usando o complexo **2** como precursor catalítico, investigou-se as razões molares de  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$  e  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  bem como a variação do tempo e temperatura. A finalidade deste estudo é encontrar a condição ideal de polimerização, onde o catalisador apresente uma atividade catalítica máxima, aliada à obtenção de polímeros com baixa polidispersidade e com alta massa molar.

Os valores de rendimentos e massas moleculares dos polímeros obtidos utilizando diferentes condições reacionais para ROMP de NBE estão discutidos a seguir. Para cada parâmetro avaliado, selecionou-se a melhor condição para os estudos seguintes.

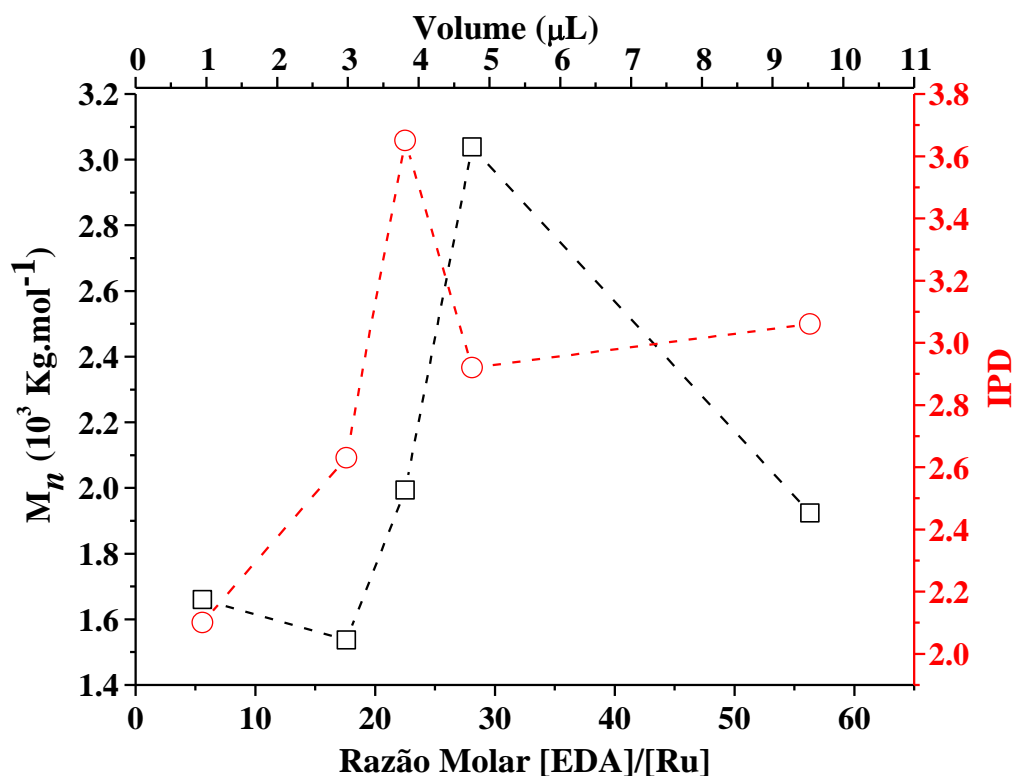
### 5.2.1. Variação da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$

A habilidade de **2** para a formação da espécie metal-carbeno gerada *in situ* foi inicialmente investigada na ROMP de NBE. Em uma série inicial de experimentos, polimerizações foram realizadas em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 25 ° C, variando-se a razão molar  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$  para formar as espécies ativas. O efeito da variação da quantidade de EDA sobre o rendimento de polímero está mostrado na Figura 16. A atividade catalítica mostrou ser sensível à concentração de EDA, com um aumento nos valores de rendimento até uma razão  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ , seguido por uma diminuição acentuada para a razão  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] > 28$ , quando usado uma razão molar  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$  por 5 min à 25 °C. Não foi observado a formação de polímero na ausência de EDA.



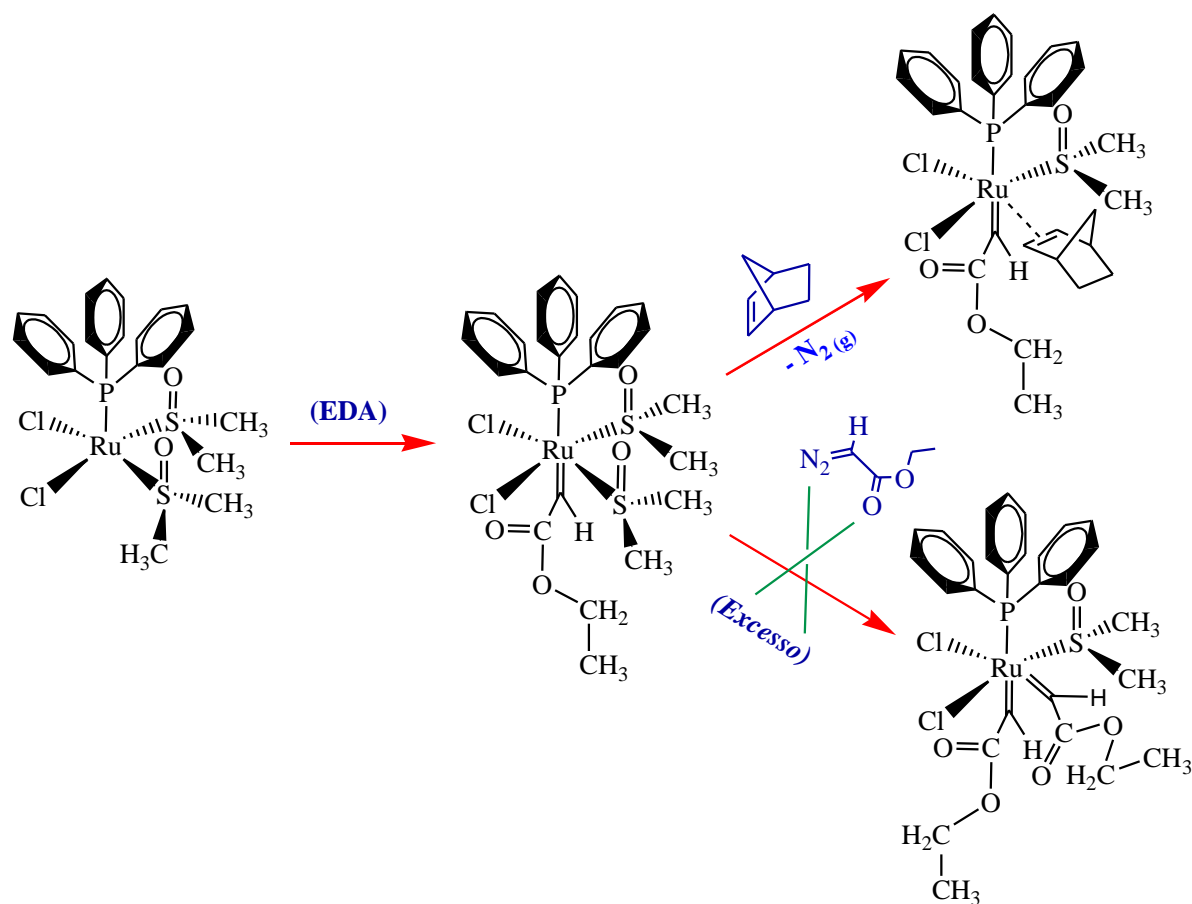
**Figura 16.** Dependência dos valores de rendimento em função da variação de EDA na ROMP de NBE usando  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$  à 25 °C;  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ .

Os valores de  $M_n$  apresentam um perfil semelhante ao da atividade catalítica de acordo com a Figura 17, ou seja, há um aumento de massas molares de poliNBE até  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ , seguido por um decréscimo de  $3,0 \times 10^3$  para  $1,9 \times 10^3$  Kg/mol. Assim, os melhores valores de rendimento,  $M_n$  e IPD foram obtidos com a razão  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ , sugerindo que esta concentração de EDA é a mais satisfatória para a formação da espécie ativa durante o período de indução.



**Figura 17.** Dependência dos valores de  $M_n$  e IPD em função da variação de EDA na ROMP de NBE usando  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$  à 25 °C;  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ .

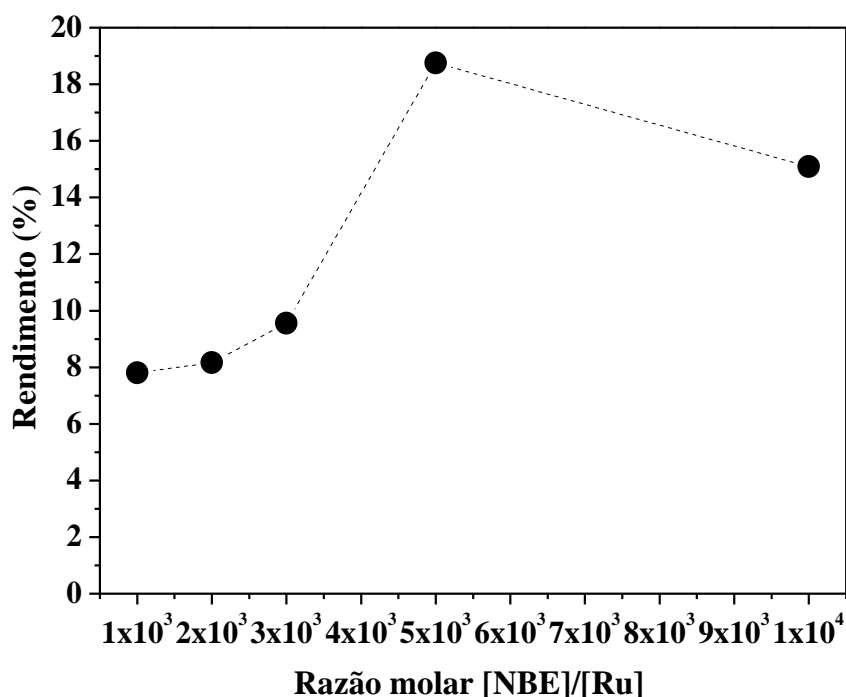
Quando a concentração de EDA foi duplicada ( $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 56$ ), o efeito do excesso de EDA sobre os rendimentos e massas molares dos polímeros pode estar associado a uma conversão ineficiente do metal-carbeno, bem como na etapa de iniciação. Isto ocorre devido a uma competição pelos sítios ligantes do rutênio entre NBE e EDA, que afeta negativamente a cinética de iniciação da ROMP e, como resultado aumenta o IPD e conduz à formação e cadeias curtas de polímero, conforme elucidado no Esquema 6.



**Esquema 8.** Ilustração da competição por sítios de coordenação no centro metálico pelo NBE e EDA.

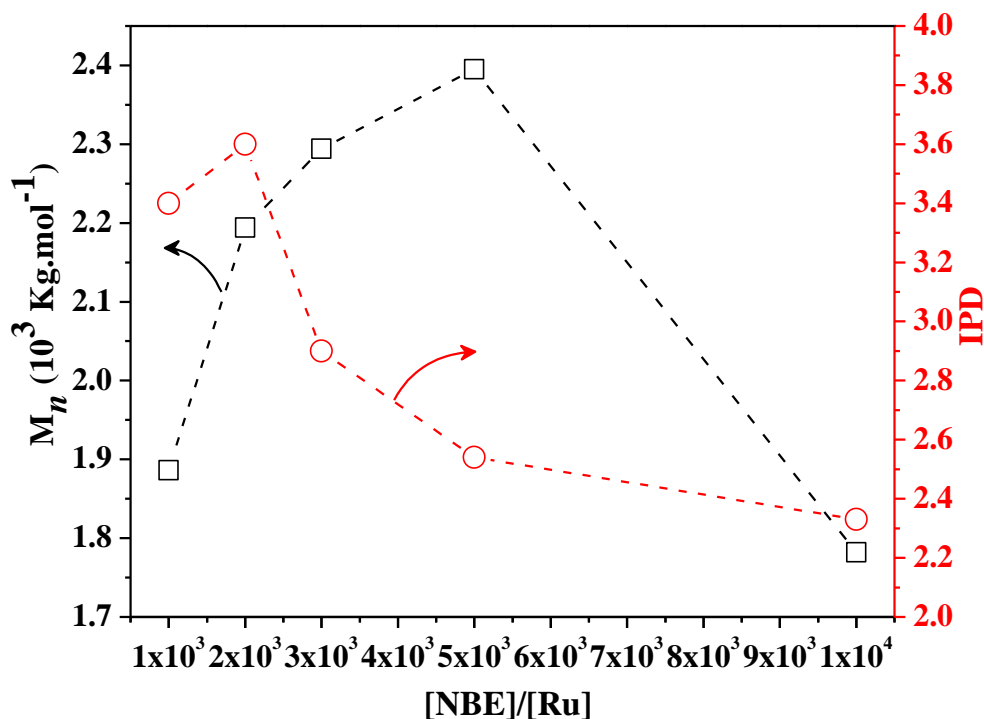
### 5.2.2. Variação da razão molar [NBE]/[Ru]

A atividade catalítica de **2** inicialmente aumenta com a concentração de NBE e, em seguida, diminui após ter atingido um máximo, quando se utiliza  $[EDA]/[Ru] = 28$  durante 5 minutos à 25 °C, como mostrado na Figura 18. O rendimento aumenta com o aumento da razão  $[NBE]/[Ru]$  de 1000 até 5000.



**Figura 18.** Dependência dos valores de rendimento em função da variação de NBE na ROMP de NBE usando  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_2(\text{PPh}_3)]$  à 25 °C;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$  (volume de EDA = 5  $\mu\text{L}$ ).

Os valores de  $M_n$  e IPD também foram analisados por cromatografia de permeação em gel quando a quantidade de monômero foi variada conforme observado na Figura 19. As razões de NBE analisadas foram: 1000, 2000, 3000, 5000 e 10000. Para estas razões, pode-se observar um tamanho máximo de cadeia monomérica para a razão 5000 e altos valores de IPD quando comparado com sistemas controlados ( $\text{IPD} < 1,5$ ).

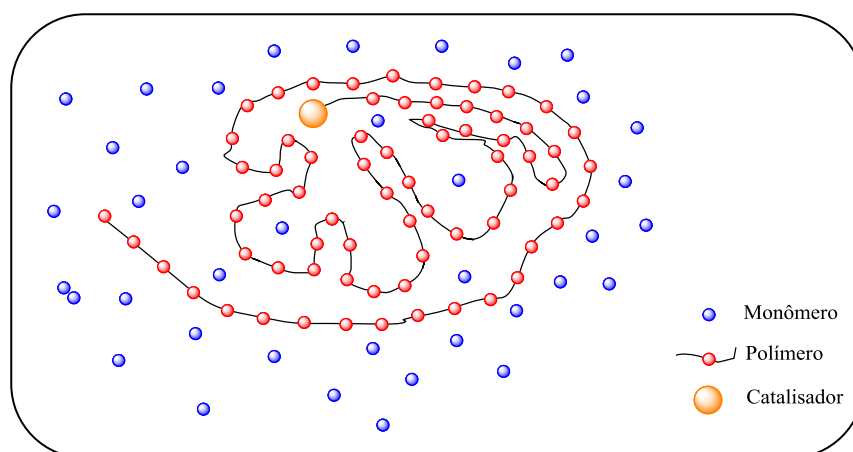


**Figura 19.** Dependência dos valores de  $M_n$  e IPD em função da variação de NBE na ROMP de NBE usando  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_2(\text{PPh}_3)]$  (2) à 25 °C;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$  (volume de EDA = 5  $\mu\text{L}$ ).

Quanto aos valores de IPD, estes diminuíram progressivamente com o aumento da concentração de NBE a partir de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 2000$ , ao passo que os valores de  $M_n$  aumentaram de  $1,8 \times 10^3$  até  $2,4 \times 10^3 \text{ Kg/mol}$  quando a razão  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  foi aumentada a partir de 1000 até 5000. De 1000 até 2000, observou-se um aumento dos valores de IPD, provavelmente devido ao fato de que a concentração de metal é alta quando a concentração de monômero é baixa, podendo produzir pequenas cadeias com tamanhos diferentes.<sup>23,24</sup> Por outro lado, o fato de que o IPD diminuiu quando se aumenta a razão de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$  de 2000 a 10000, com distribuição da massa molar monomodal, sugere que a relação entre etapas de iniciação e propagação é mantida durante todo o intervalo investigado de  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ . O aumento da atividade catalítica, bem como os valores de  $M_n$  com o aumento da concentração de NBE no intervalo de 1000 até 5000 é consistente com o fato de que a condição mais



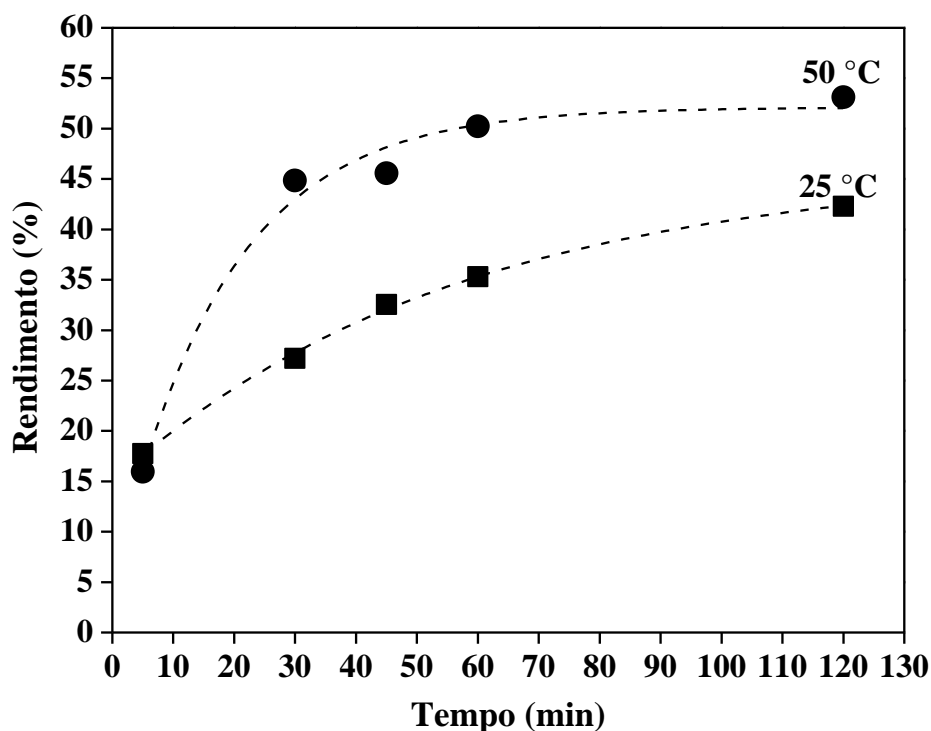
favorável para a ROMP é utilizar uma maior concentração de monômero a baixas temperaturas. Quando se avalia a massa molar de poliNBE com o aumento da razão molar  $[NBE]/[Ru]$  é possível observar que os valores de  $M_n$  aumentam até uma razão molar  $[NBE]/[Ru] = 5000$ . Para razões molares  $[NBE]/[Ru] > 5000$ , observa-se que os valores de  $M_n$  diminuem bruscamente. Tal comportamento pode estar associado com o enovelamento das espécies catalíticas (metal carbeno) pela própria cadeia polimérica, denominado “efeito gaiola” ou *Transdorf*, que dificulta a aproximação do monômero ao centro metálico e, conseqüentemente, retarda a propagação (Esquema 9).



**Esquema 9.** Ilustração do “efeito gaiola”, que resulta no confinamento das espécies propagantes pelas cadeias poliméricas.<sup>53</sup>

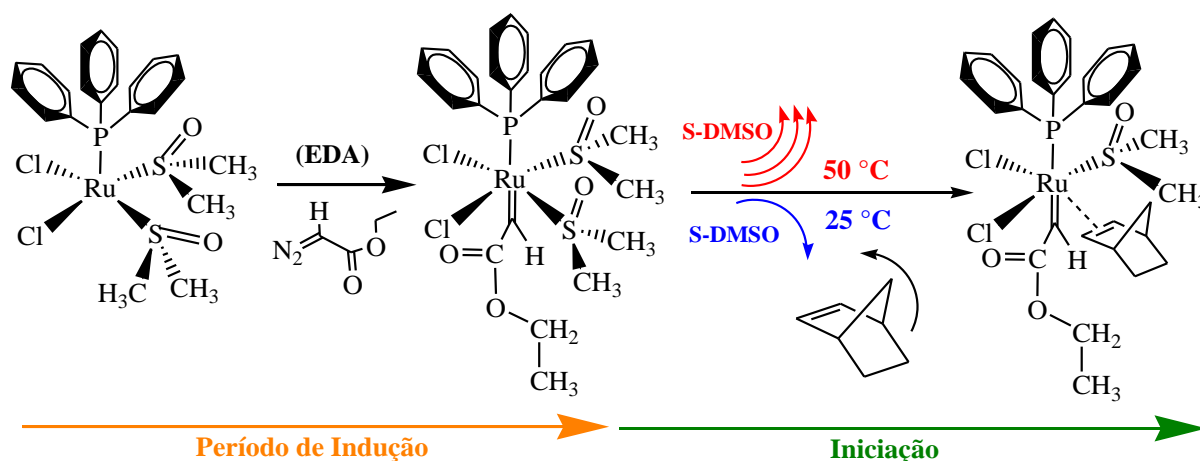
### 5.2.3. Variação do tempo e da temperatura

Nas experiências realizadas em função do tempo, à 25 ou 50 °C os rendimentos aumentam até 60 minutos. A atividade catalítica é sensível ao aumento da temperatura, atingindo resultados de 40% a 25 °C e de 50% a 50 °C. No entanto, a diferença no rendimento é somente observada após 5 minutos.



**Figura 20.** Dependência dos valores de rendimento em função da variação do tempo na ROMP de NBE usando  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$  (2) à 50 (●) e 25 °C (■);  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ ;  $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$  (volume de EDA = 5  $\mu\text{L}$ ).

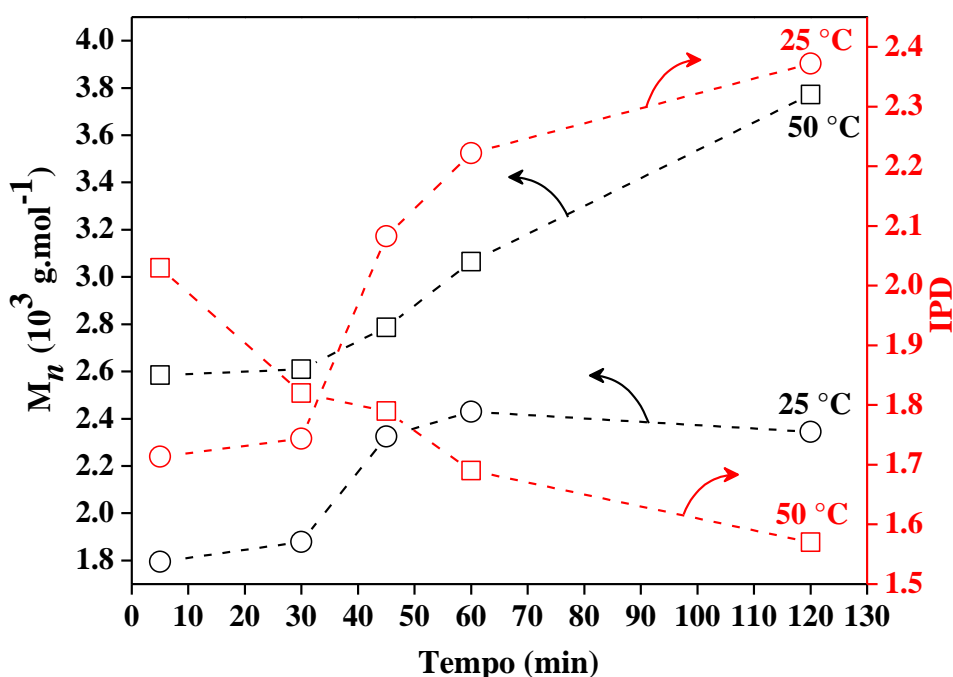
Durante a iniciação, deve ocorrer a saída de um ligante S-DMSO para a coordenação com uma unidade de monômero, e isso foi observado através dos rendimentos obtidos conforme a Figura 20. O aumento da temperatura favorece a labilidade desse ligante e, conseqüentemente, uma formação mais eficiente de poliNBE, conforme ilustrado no Esquema 10.



**Esquema 10.** Ilustração do efeito da temperatura durante o período de indução e na etapa de iniciação na reação de ROMP.

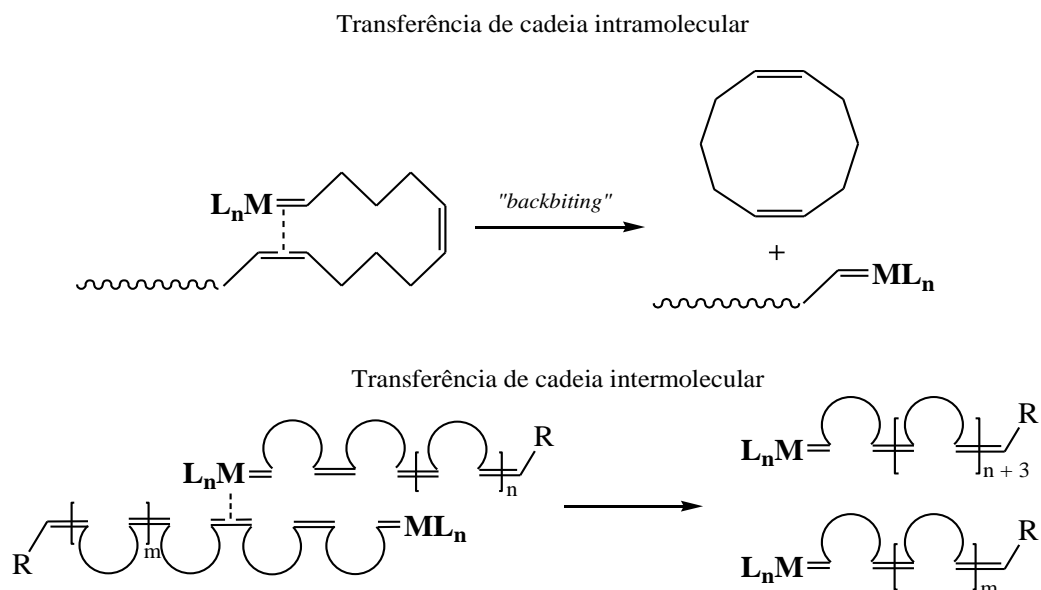
As polimerizações realizadas na presença de excesso de  $\text{PPh}_3$  alcançaram 20% de rendimento a 50 °C durante 60 minutos e razão  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ . Na presença de excesso de DMSO, os rendimentos foram menores do que 3% de poliNBE sob as mesmas condições. Neste último caso, provavelmente um ligante S-DMSO coordena-se na posição vaga do complexo, impedindo o início da ROMP. No primeiro caso, a presença de fosfina pode desacelerar as reações de iniciação e propagação através de uma coordenação competitiva com o monômero. No entanto, o principal processo inibidor deve ser a liberação de DMSO, no período de indução. Assim, os rendimentos de poliNBE em função do tempo em diferentes temperaturas pode ser explicado, onde as condições favoráveis para liberar DMSO a 50 °C foram estabelecidas, resultando em melhores rendimentos. Por outro lado, mais tempo é necessário para se alcançar rendimentos elevados a 25 °C. Neste contexto, o longo período de indução que ocorre à 25 °C resulta em baixos rendimentos, enquanto que uma rápida formação *in situ* da espécie ativa à 50 °C, explica os maiores rendimentos obtidos. Dessa maneira, o período de indução mostrou-se um parâmetro crítico para fazer uso de **2** como precursor catalítico.

Os valores de  $M_n$  aumentam gradualmente a partir de  $2,6 \times 10^3$  para  $3,7 \times 10^3$  Kg/mol, com a tendência de diminuir os valores de IPD quando os experimentos foram realizados em função de tempo a 50 °C usando-se as melhores razões encontradas anteriormente:  $[NBE]/[Ru] = 5000$  e  $[EDA]/[Ru] = 28$ . Já os valores de  $M_n$  aumentaram apenas até 60 minutos a 25 °C seguido por uma ligeira diminuição em 120 minutos com o aumento dos valores de IPD, sob as mesmas condições de acordo com a Figura 21.



**Figura 21.** Dependência dos valores de  $M_n$  e IPD em função da variação do tempo na ROMP de NBE usando  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (2) à 25 °C (○,○) e 50 °C (□,□) ;  $[NBE]/[Ru] = 5000$ ; volume de EDA = 5  $\mu$ L.

Essa queda dos valores de  $M_n$  com aumento dos valores de IPD após 60 minutos a 25 °C pode estar associada à ocorrência de reações secundárias, tais como transferência de cadeia inter- ou intra-molecular. O Esquema 11 a seguir ilustra esse tipo de reação.



**Esquema 11.** Ilustração de reações de transferência de cadeia intra- e inter-molecular em reações de ROMP.

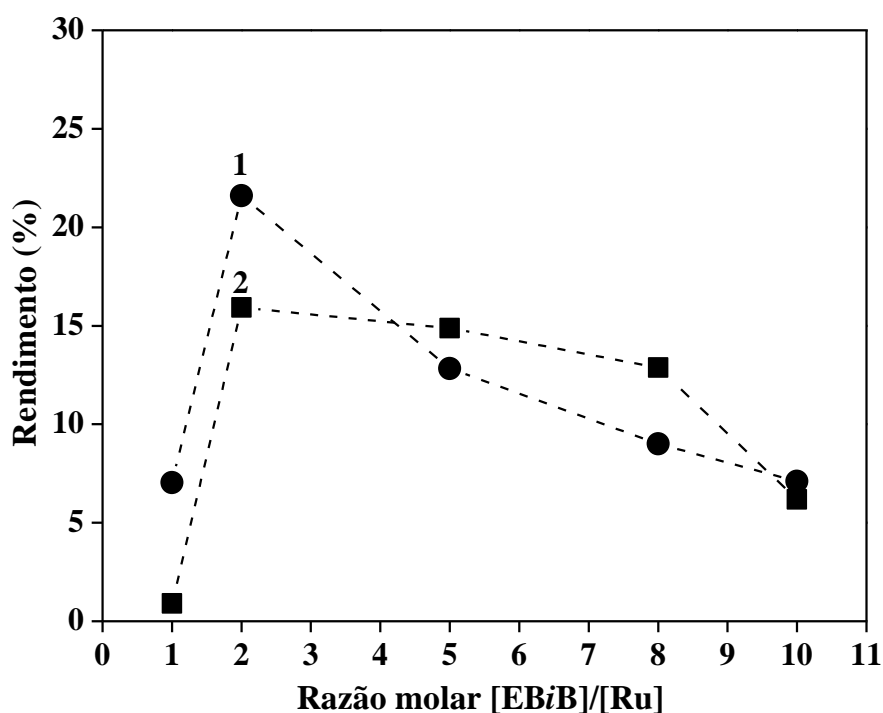
Tendo em vista a melhoria do rendimento bem como dos valores de  $M_n$  e IPD à 50 °C durante os intervalos de tempo, acredita-se que o aumento da temperatura favoreceu um período de indução uniforme.

### 5.3. REAÇÕES DE ATRP DE METACRILATO DE METILA

As atividades catalíticas de **1** e **2** foram testadas para a polimerização radicalar de MMA utilizado EB*i*B como iniciador. As polimerizações foram realizadas em função da variação da razão [EB*i*B]/[Ru] e [MMA]/[Ru] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 85 °C. Verificou-se o mecanismo radicalar na ausência do iniciador (EB*i*B) e observou-se que não ocorre formação de polímero.

5.3.1. Variação da razão molar  $[EBiB]/[Ru]$ 

Para iniciar as investigações, as polimerizações foram realizadas variando-se a razão  $[EBiB]/[Ru]$  para se determinar uma concentração ideal de iniciador com a finalidade de uma ativação rápida e uniforme da ATRP. O efeito da razão  $[EBiB]/[Ru]$  sobre o rendimento do polímero isolado é mostrado na Figura 22. Os rendimentos da reação mostraram-se favoráveis na dependência da concentração de EBiB até  $[EBiB]/[Ru] = 2$  com uma tendência decrescente para reações com razões molares maiores que 2 ( $[EBiB]/[Ru] > 2$ ) ao usar  $[MMA]/[Ru] = 3000$  para 17 h à 85 °C.

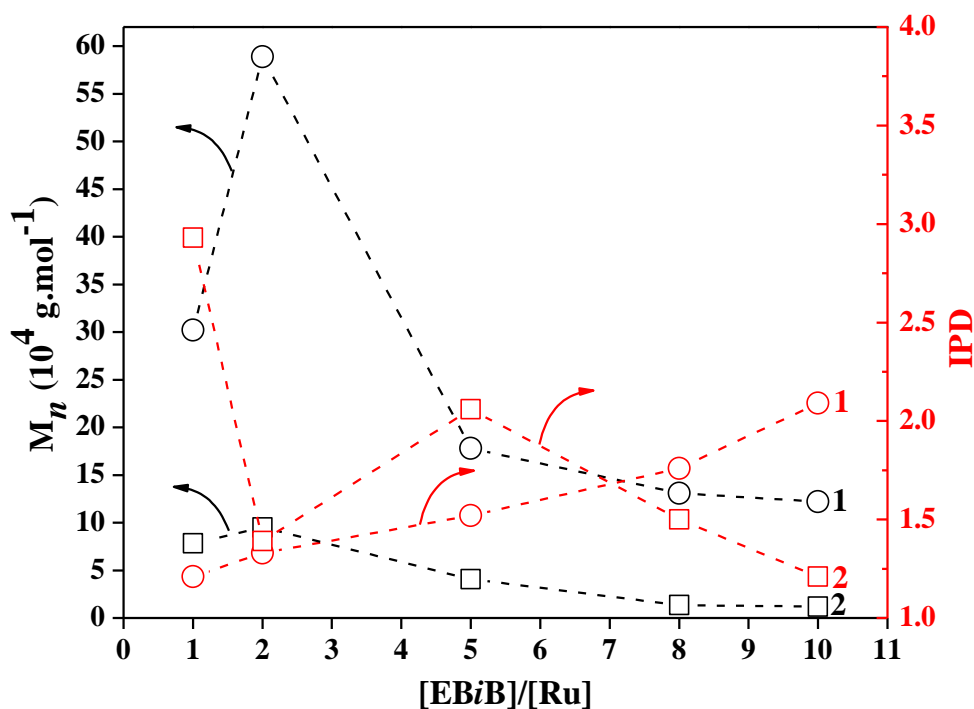


**Figura 22.** Dependência do rendimento em função da razão molar  $[EBiB]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $fac-[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (1) (●) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (2) (■);  $[MMA]/[Ru] = 3000$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C por 17 h.

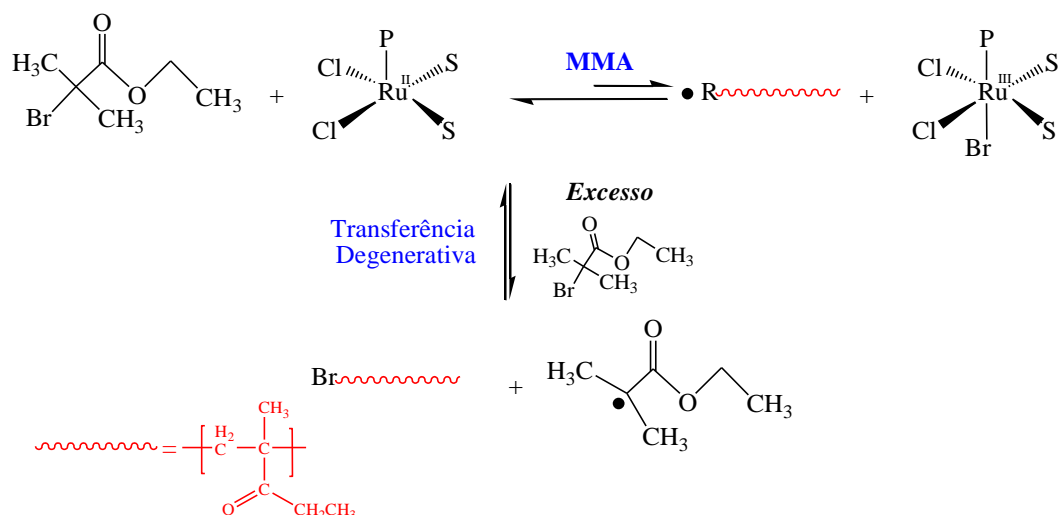
Os valores de  $M_n$  demonstrados na Figura 23 seguem o mesmo perfil da curva como observado para os resultados de rendimentos (Figura 22).

O excesso de EBiB ( $[EBiB]/[Ru] \gg 2$ ) inibe a etapa de propagação, provavelmente devido à ocorrência de reações de transferência degenerativa (Esquema 12). Isto implica, em uma reação não controlada, resultando em polímeros com valores de IPD elevados.

É interessante observar a similaridade dos perfis das curvas de massa molecular quando se varia o catalisador. No entanto, é nítido a diferença nos resultados dos valores de IPD para os polímeros obtidos com cada catalisador.



**Figura 23.** Dependência do  $M_n$  e IPD em função da razão molar  $[EBiB]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (1) (○, ○) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (2) (□, □);  $[MMA]/[Ru] = 3000$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C por 17 h.



**Esquema 12.** Ilustração da reação de transferência degenerativa da espécie propagante com o iniciador.

Para o complexo **1**, os valores de  $M_n$  alcançam um máximo quando um maior rendimento de poliMMA é obtido e, a partir dos valores de IPD, observa-se que há um maior controle na reação de ATRP quando as razões molares  $[EBiB]/[Ru] \leq 2$ , uma vez que estes foram menores que 1,5. Por outro lado, para razões molares  $[EBiB]/[Ru] > 2$ , observa-se um descontrole da reação de polimerização.

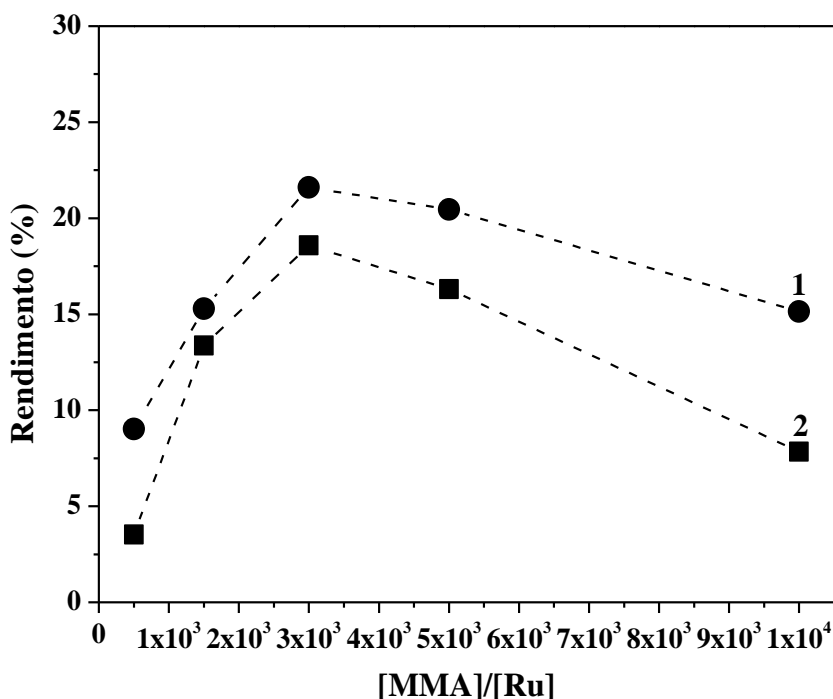
Considerando os bons resultados com  $[EBiB]/[Ru] = 2$ , essa razão molar foi selecionada para os próximos estudos.

### 5.3.2. Variação da razão molar $[MMA]/[Ru]$

Ao avaliar o efeito da variação da razão molar  $[MMA]/[Ru]$ , a atividade do catalisador de **1** e **2** foi aumentada de 500 até 3000 e, em seguida, cai após ter atingido um máximo ( $[MMA]/[Ru] > 3000$ ) conforme mostrado na Figura 24 quando se utiliza  $[EBiB]/[Ru] = 2$  durante 17 h à 85 °C. Os rendimentos de poliMMA praticamente triplicaram com o complexo **1** (a partir de 8 a ~ 24 %) e **2** (a partir do 5 a 19%) quando a razão molar

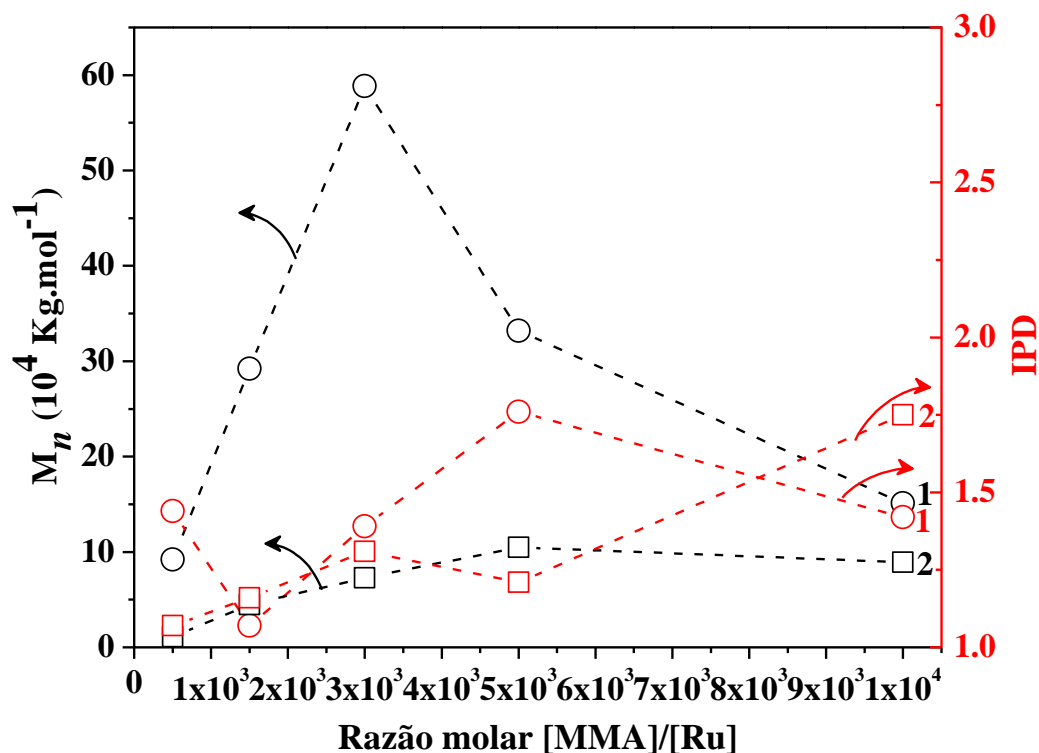


aumentada de 500 a 3000. Os rendimentos mostraram-se sensíveis ao uso do catalisador. Para reações em que  $[MMA]/[Ru] > 3000$ , os rendimentos diminuíram significativamente usando qualquer catalisador. Isto pode estar associado com a geleificação da solução, que afeta a etapa de propagação.



**Figura 24.** Dependência dos valores do rendimento em função da razão molar  $[MMA]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dms)_3(O-dms)]$  (1) (●) e  $[RuCl_2(S-dms)_2(PPh_3)]$  (2) (■);  $[MMA]/[Ru] = 3000$  com  $0,2 \mu\text{mol}$  de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à  $85^\circ\text{C}$  por 17 h.

Os valores  $M_n$  aumentam linearmente de  $9,9 \times 10^4$  até  $5,8 \times 10^5$  Kg/mol com **1** e de  $4,0 \times 10^4$  até  $1,0 \times 10^5$  g/mol com **2** quando o  $[MMA]/[Ru]$  foi aumentada de 500 até 3000 e baixos valores de IPD (1,39 e 1,31 para **1** e **2**, respectivamente) (Figura 25). Para polimerizações com  $[MMA]/[Ru] > 3000$ , as massas moleculares dos poliMMAs obtidos seguem o mesmo perfil da curva dos resultados de rendimento e os valores de IPD foram mais altos.

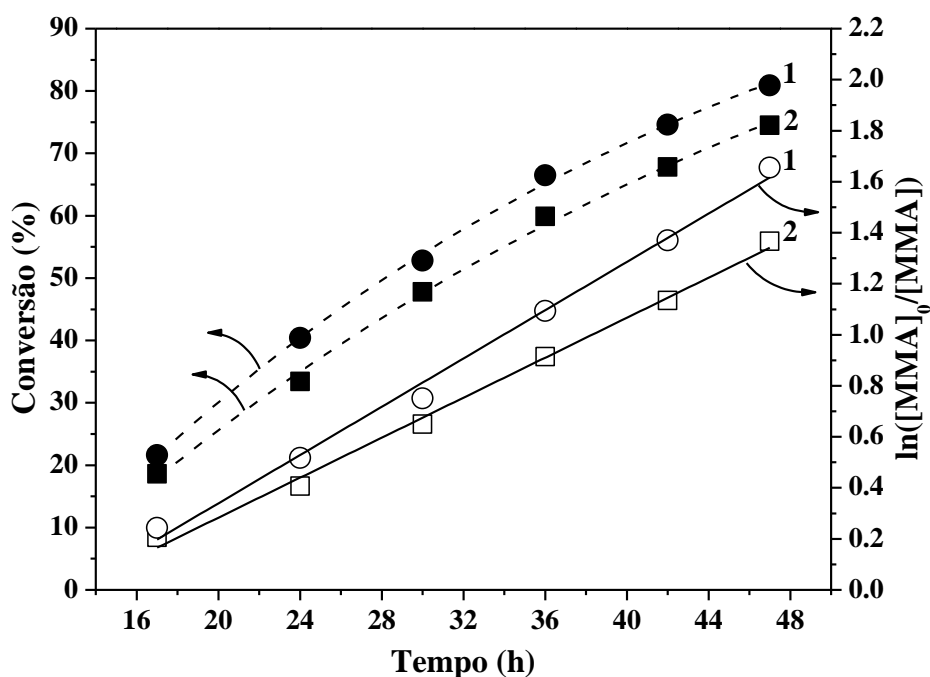


**Figura 25.** Dependência dos valores de  $M_n$  e IPD em função da razão molar  $[MMA]/[Ru]$  para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (1) (○, ○) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (2) (□, □);  $[EBiB]/[Ru] = 2$  com 0,2  $\mu$ mol de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à 85 °C por 17 h.

### 5.3.3. Variação do tempo de polimerização

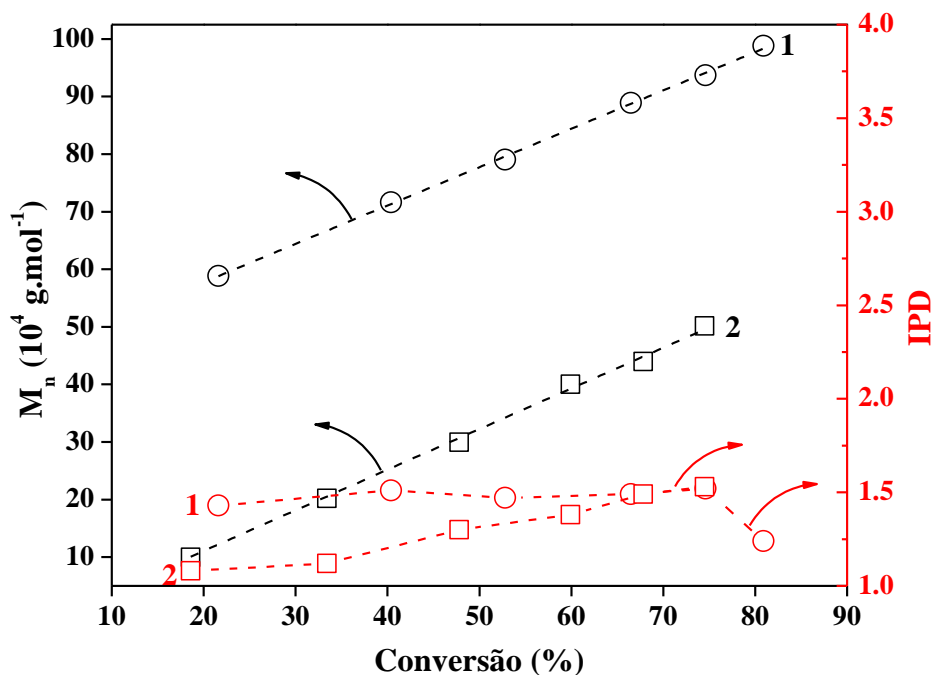
A conversão de MMA alcançou valores altos para ambos os catalisadores. A conversão de MMA obtido com **1** foi maior do que com **2**, que atingiu 82 % e 75% após 48 h, respectivamente (Figura 26).

A correlação linear entre a dependência do  $\ln([MMA]_0/[MMA])$  e o tempo de reação ( $r^2 = 0,98$  e  $0,99$  para **1** e **2**, respectivamente) indica claramente que a concentração de radicais permanece constante durante a polimerização de MMA, o que é característica de uma polimerização com constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) igual a  $1,31 \times 10^5$  e  $1,09 \times 10^5 s^{-1}$  para **1** e **2**, respectivamente.



**Figura 26.** Dependência dos valores do rendimento e  $\ln([MMA]_0/[MMA])$  em função do tempo de reação para ATRP de MMA com  $[RuCl_2(S-dmsO)_3(O-dmsO)]$  (1) (●,○) e  $[RuCl_2(S-dmsO)_2(PPh_3)]$  (2) (■,□);  $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 3000/2/1$  com  $0,2 \mu\text{mol}$  de catalisador em  $CH_2Cl_2$  à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir da Figura 27, pode ser observado que a massa molecular de poliMMA aumenta linearmente em função da conversão de MMA e os valores de IPD foram relativamente baixos para ambos catalisadores. Com **1**, a massa molecular do poliMMA ( $M_{n,exp} = 5,8 \times 10^5 \text{ Kg/mol}$ ) foi muito maior do que o previsto ( $M_{n,th} = 6,3 \times 10^4 \text{ Kg/mol}$ ) e o valor de IPD relativamente moderado ( $IPD = 1,43$ ) sob as seguintes condições ( $[EBiB]/[Ru] > 2$ ;  $[MMA]/[Ru] = 3000$  em 17 h à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Com **2**, a reação de polimerização tornou-se mais lenta. No entanto, a massa molecular do poliMMA obtido ( $M_{n,exp} = 9,9 \times 10^4 \text{ Kg/mol}$ ) foi mais próxima para o valor calculado ( $M_{n,th} = 5,6 \times 10^4 \text{ Kg/mol}$ ) e o valor de IPD foi extremamente baixo ( $IPD = 1,08$ ). Tudo isto demonstra que o processo de polimerização com **2** foi mais controlado quando comparado com o de **1**.



**Figura 27.** Dependência de  $M_n$  e IPD sobre a conversão na ATRP de MMA com  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$  (1) ( $\circ, \circ$ ) and  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PPh}_3)]$  (2) ( $\square, \square$ );  $[\text{MMA}]/[\text{Ru}] = 3000$  e  $[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 2$  com  $0,2 \mu\text{mol}$  de catalisador em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $85^\circ\text{C}$ .

#### 5.3.4 Comparação da atividade catalítica

Quando se avalia a atividade catalítica de **1** e **2** em reações de ROMP, verifica-se que **1** produz poliNBE com aproximadamente 80% de rendimento durante 5 min a  $25^\circ\text{C}$  com  $5 \mu\text{L}$  de EDA,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ , enquanto **2** produz aproximadamente 20% sob as mesmas condições. Desta maneira, o complexo **1** apresenta maior atividade catalítica na polimerização de NBE do que o complexo **2**. Isto pode estar associado com uma maior estabilidade obtida com a coordenação de  $\text{PPh}_3$  em **2** no que diz respeito à labilidade do DMSO coordenado ao centro metálico, o que retardou o período de indução ou a etapa de iniciação da ROMP.<sup>53</sup>

Por outro lado, a atividade catalítica de **1** e **2** em reações de ATRP de MMA foi avaliada e verificou-se que ambos os catalisadores foram bastante semelhantes alcançando valores de conversão próximos sob as mesmas condições. As massas moleculares dos polímeros aumentaram linearmente com o aumento da conversão do monômero, indicando uma maneira de polimerização controlada. Esta semelhança na atividade catalítica parece inicialmente ilógica por duas razões:

- O complexo **2** é pentacoordenado e tem uma posição livre no eixo axial para reagir prontamente com o iniciador.
- O complexo **1** tem um potencial de oxidação maior do que **2**, que deve impedir a adição do átomo de halogênio e, conseqüentemente, deve retardar a polimerização. Ao mesmo tempo, deve-se considerar que fatores estéricos e labilidade dos ligantes não desempenham um papel substancial no caso de uma oxidação de elétrons na célula eletroquímica, enquanto que a interação do complexo metálico com o iniciador depende, em grande extensão, de fatores estéricos.

No entanto, deve-se salientar que **1** tem um ligante lábil na esfera de coordenação, o O-dmso. Por outro lado, a massa molecular do poliMMA obtido com **2** foi mais próxima do valor teórico do que com **1**, o qual também apresentou uma distribuição de massa molecular relativamente estreita, indicando que a reversibilidade redox em **2** possui um papel importante para uma propagação controlada.

## 6.0. CONCLUSÃO

Os complexos **1** e **2** foram sintetizados e devidamente caracterizados por análise elementar, FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ , UV-Vis e voltametria cíclica. Os complexos **1** e **2** podem ser aplicados como catalisadores para as reações de ROMP de NBE<sup>60</sup> e ATRP de MMA.

Sínteses de poliNBE via ROMP com  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{S-dmsO})_2]$  como pré-catalisador foram inicialmente investigada sob diferentes condições de reação ( $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ ,  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ , temperatura e tempo de polimerização). Os melhores rendimentos de poliNBE foram obtidos a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 120 min com razão molar  $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ , na presença de  $5\ \mu\text{L}$  de EDA. O complexo **1** apresentou maior atividade catalítica na polimerização de NBE que o complexo **2**, conforme investigado na literatura.<sup>58</sup> Isto está associado com uma maior dependência cinética obtida com a coordenação de  $\text{PPh}_3$  no complexo **2** em relação à perda de ligantes do centro de rutênio. Diferente da ROMP, verificou-se que **2** atuou de maneira mais eficiente do que **1** no controle da ATRP de MMA. Os valores de  $M_n$  do poliMMA obtido com **2** foram mais próximos dos valores teórico do que com **1** com valores de IPD mais baixos, provando que a reversibilidade redox em **2** possui um papel importante para uma propagação controlada.

Pode-se concluir que os catalisadores alternativos com ligantes auxiliares simples e baratos podem sintonizar a reatividade de catalisadores para ROMP de NBE e para ATRP de MMA, proporcionando aplicação prática no sentido de escala preparativa.

## 7.0. DESAFIOS

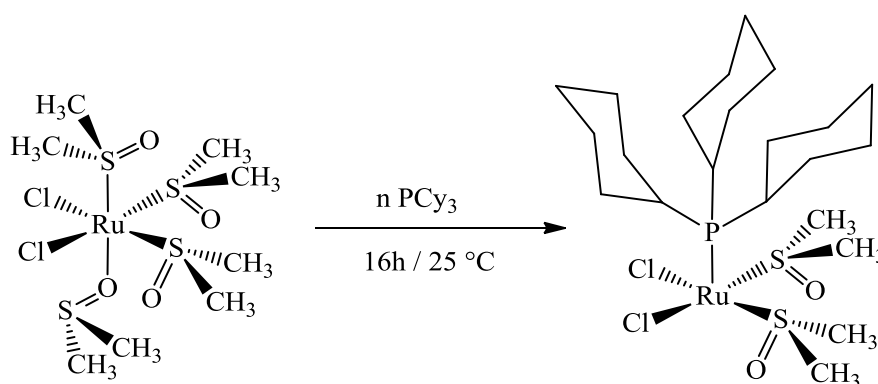
Com o objetivo de comparar o efeito do sinergismo eletrônico existente em uma fosfina básica ( $\text{PCy}_3$ ) e outra ácida ( $\text{PPh}_3$ ) para ROMP e ATRP, avaliou-se a possibilidade de usar a tricicloexilfosfina como ligante básico, no entanto, verificou-se que trata-se de um complexo instável e de difícil obtenção. Aqui, o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{S-dmsO})_2]$  pôde ser chamado de complexo **3**.

### 7.1 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{RuCl}_2(\text{S-DMSO})_2(\text{PCy}_3)]$

Foram realizadas duas sínteses desse complexo em diferentes razões de ligante:

1° síntese 1[Ru]: 1,5[ $\text{PCy}_3$ ] ( $\text{S}_1$ ) e 2° síntese 1[Ru]: 2[ $\text{PCy}_3$ ] ( $\text{S}_2$ ).

Na tentativa de adquirir um terceiro composto com uma fosfina com anéis saturados substituída na esfera de coordenação do centro metálico a fim de variar as propriedades sinérgicas do complexo, pode-se verificar a formação de um composto instável e inviável para o uso em ATRP e ROMP. A síntese desse complexo é especificada pelo sistema abaixo:

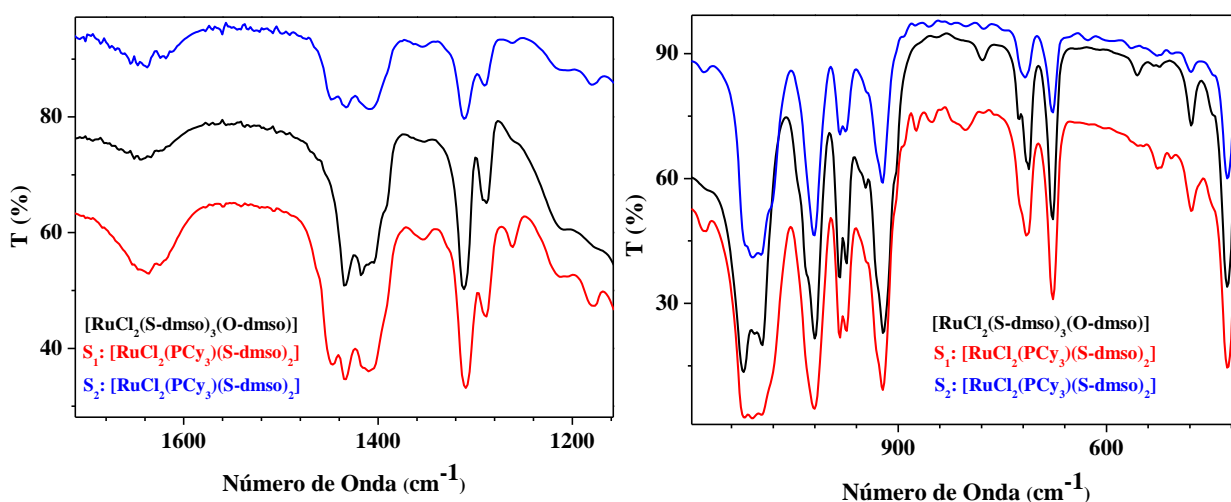


**Esquema 13.** Reação de formação do  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{PCy}_3)]$ .

## 7.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO:

### 7.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho:

A análise realizada pela espectroscopia na região do infravermelho mostrou a formação de bandas semelhantes às bandas do precursor, e também não foi possível observar o estiramento Ru-P na região de 500-550  $\text{cm}^{-1}$ , o que evidencia que realmente não houve a formação do complexo.

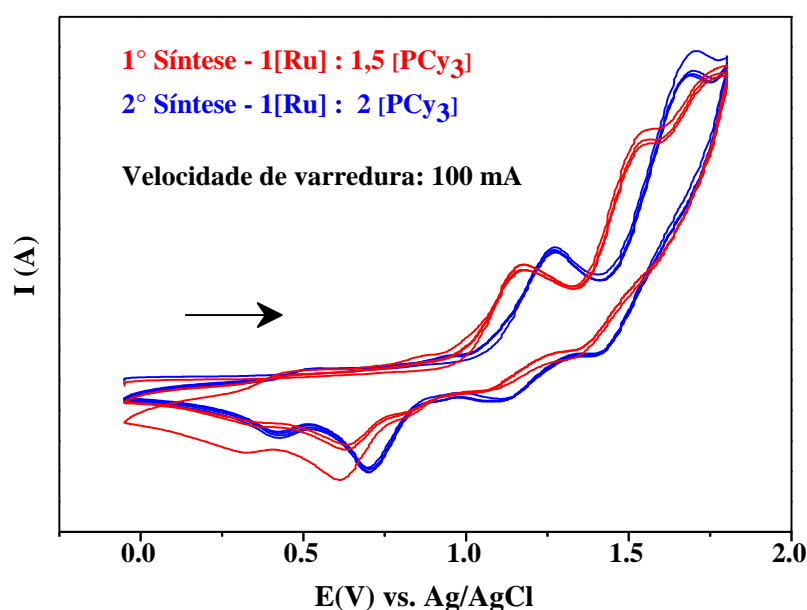


**Figura 28.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsō})_2(\text{PCy}_3)]$  em pastilha de CsI (1:100) para as sínteses 1 e 2 sobrepostos com o espectro de infravermelho do complexo 1.



## 7.2.2 Voltametria Cíclica:

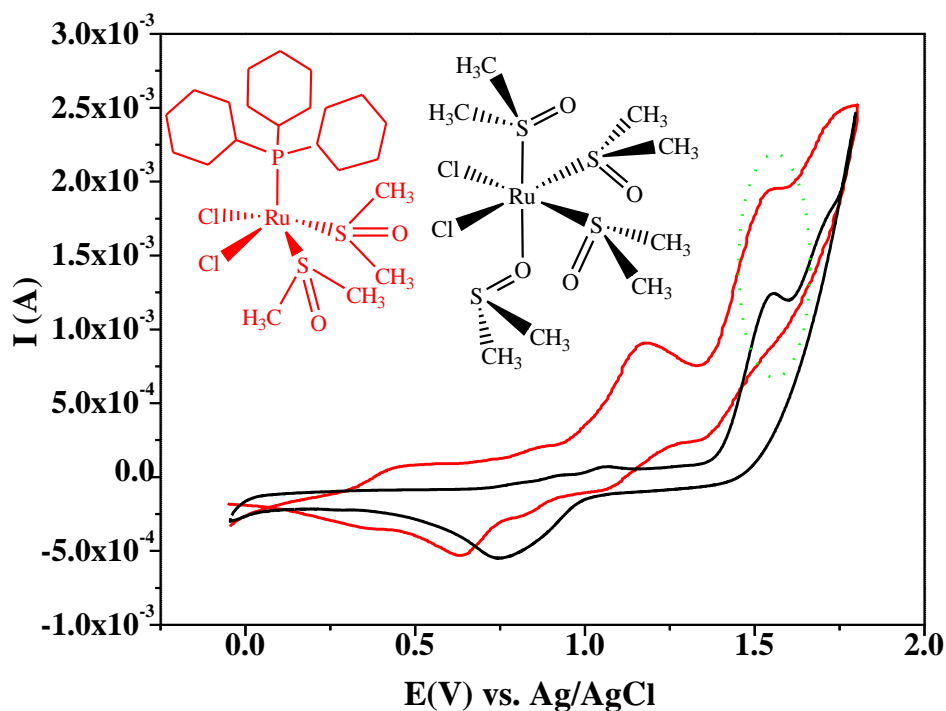
As propriedades eletroquímicas também foram investigadas para este complexo e o voltamograma cíclico mostra que houve a formação de uma mistura devido à presença de dois potenciais anódicos, o que evidencia que mesmo com a variação da razão em mols do ligante, ainda há precursor no meio reacional, sendo assim, não foi possível isolar um único composto.



**Figura 29.** Voltamograma Cíclico do complexo **3** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .  $[\text{Ru}] = 10\text{ mM}$ ;  $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0.1\text{ M}$ ; a) corrente anódica iniciando em  $0\text{ V}$  até uma janela de potencial de  $1,8\text{ V}$ .

Os voltamogramas cíclicos dos complexos **1** e **3** foram sobrepostos para salientar que na formação do complexo **3** verifica-se também a formação de uma mistura, uma vez que há precursor no meio que não reagiu com a  $\text{PCy}_3$ . Muitos estudos ainda devem ser realizados para a obtenção deste complexo puro ao passo que procuramos um aperfeiçoamento no método de síntese. Há a grande interesse em prosseguir com a síntese de complexos com

fósforo substituído em um projeto de doutorado e aplicá-los em testes catalíticos para reações de ROMP e ATRP bem como avaliar o efeito do  $pka$  e do impedimento estérico à estes catalisadores ( $\Theta = 170^\circ$ ,  $pka = 9,7$ ) e  $PPh_3$  ( $\Theta = 145^\circ$ ,  $pka = 2,7$ ).



**Figura 30.** Voltamograma cíclico dos complexo 1 (em preto) e 3 (em vermelho) sobrepostos em  $CH_2Cl_2$  à  $25^\circ C$ .  $[Ru] = 10 \text{ mM}$ ;  $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$ ; a) corrente anódica iniciando em 0 V até uma janela de potencial de 1,8 V.

**REFERÊNCIAS**

- <sup>1</sup> IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997.
- <sup>2</sup> GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis: catalyst development**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- <sup>3</sup> SLUGOVIC, C. The ring opening metathesis polymerization toolbox. **Macromolecular Rapid Communications**, Basel, v. 25, n. 14, p. 1283-1297, 2004.
- <sup>4</sup> LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, C. The ROMP toolbox upgraded. **Polymer**, London, v. 51, n.14, p. 2927-2946, 2010.
- <sup>5</sup> BUCHMEISER, M. R. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 100, n. 1, p. 1565-1604, 2000.
- <sup>6</sup> DERAEDT, C.; D'HALLUIN, M.; ASTRUC, D. Metathesis reactions: recent trends and challenges. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2013, n. 28, p. 4881-4908, 2013.
- <sup>7</sup> DING, L.; YANG, G.; XIE, M.; GAO, D.; YU B, J.; ZHANG, Y. More insight into tandem ROMP and ADMET polymerization for yielding reactive long-chain highly branched polymers and their transformation to functional polymer nanoparticles. **Polymer**, London, v. 53, n. 2, p. 333-341, 2012.
- <sup>8</sup> FOGG, D.E.; AMOROSO, D.; DROUIN, S.D.; SNELGROVE, J.; CONRAD, J.; ZAMANIAN, F. Ligand manipulation and design for ruthenium metathesis and tandem metathesis-hydrogenation catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 190, n. 2, p. 177-184, 2002.
- <sup>9</sup> NAYAB, S.; PARK, W.; WOOA, H.Y.; SUNG, I.K.; HWANG, W.S.; LEE, H. Synthesis and characterization of novel tungsten complexes and their activity in the ROMP of cyclic olefins. **Polyhedron**, New York, v. 42, n.1, p. 102-109, 2012.
- <sup>10</sup> NAKAYAMA, Y.; TANIMOTO, M.; SHIONO, T. Effect of cocatalysts on the catalytic activities of tantalum- and niobium-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization of norbornene. **Macromolecular Rapid Communications**, Basel, v. 28, n. 5, p. 646-650, 2007.

- <sup>11</sup> OLSZEWSKI, T. K.; BIENIEK, M.; SKOWERSKI, K.; GRELA, K. A new tool in the toolbox: electron-withdrawing group activated ruthenium catalysts for olefin metathesis. **Synlett**, New York, v. 24, n. 8, p. 903-919, 2013.
- <sup>12</sup> OPSTAL, T.; VERPOORT, F. Easily accessible and robust olefin-metathesis catalysts based on ruthenium vinylidene complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 200, n. 1, p. 49-61, 2003.
- <sup>13</sup> VOUGIOUKALAKIS, J.; GRUBBS, R.H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin methathesis catalysts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 3, p. 1746-1787, 2010.
- <sup>14</sup> SCHROCK, R. R. Synthesis of stereo regular ROMP polymers using molybdenum and tungsten imido alkylidene initiators. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 40, n. 29 p. 7484-7495, 2011.
- <sup>15</sup> SAMOJŁOWICZ, C.; BIENIEK, M.; GRELA, K. **N-heterocyclic complexes in olefin metathesis**. New York: Springer, v.109, n. 8, p. 3708-3742, 2009.
- <sup>16</sup> OLSEN, B. D.; SEGALMAN, R. A. **Optical properties of functional polymers and nano engineering applications**. p. 37-66, 2008.
- <sup>17</sup> LIU, C. L.; LIN, C. H.; KUO, C. C.; LIN, S. T.; CHEN, W. C. Synthesis, morphology, and field-effect transistor characteristics of new crystalline–crystalline diblock copolymers of poly(3-hexylthiophene-*block*-steryl acrylate). **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, New York, v. 50, p.686-695, 2011.
- <sup>18</sup> GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron: the international journal of organic chemistry**, p.7117-7140, 2004.
- <sup>19</sup> BIELAWSKI, C.W.; GRUBBS, R.H. Living-ring opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v.32, p. 1-29, 2007.
- <sup>20</sup> ALLAERT, B.; DIELTIENS, N.; LEDOUX, N.; VERCAEMST, C.; VAN DER VOORT, P.; STEVENS, C.V.; LINDEN, A.; VERPOORT, F. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 260, n. 1, p. 221-226, 2006.
- <sup>21</sup> CHERUMUTTATHU, H. S.; NOBUAKI, K. Orbital interactions in the ruthenium olefin metathesis catalysts. **Organometallics**, Washington, v. 23, n. 1, p. 76-80, 2004.

- <sup>22</sup> SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C.W.; GRUBBS, R.H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, Washington, v. 1, n. 6, p. 953-956, 1999.
- <sup>23</sup> KEITZ, B. K.; FEDOROV, A.; GRUBBS, R. H. Cis-selective ring-opening metathesis polymerization with ruthenium catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 134, n. 4, p. 2040-2043, 2012.
- <sup>24</sup> HONG, S. H.; GRUBBS, R. H. Highly active water-soluble olefin metathesis catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 128, n. 11, p. 3508-3509, 2006.
- <sup>25</sup> SAMEC, J.S.M.; KEITZ, B.K.; GRUBBS, R.H. Latent ruthenium olefin metathesis catalysts featuring a phosphine or an N-heterocyclic carbene ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 695, n. 14, p. 1831-1837, 2010.
- <sup>26</sup> VIDAUSKY, Y.; ANABY, A.; LEMCOFF, N. G. Chelating alkylidene ligands as pacifiers for ruthenium catalysed olefin metathesis. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 41, n. 1, 32-43, 2012.
- <sup>27</sup> MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 9, p. 2921-2990, 2001.
- <sup>28</sup> MATYJASZEWSKI, K. Macromolecular engineering: from rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v.30, p. 858-875, 2005.
- <sup>29</sup> MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. **Macromolecules**, Easton, v.45, n. 10, p. 4015-4039, 2012.
- <sup>30</sup> DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 35, n. 3, p. 959-1021, 2010.
- <sup>31</sup> SIEGWART, D. J.; KWON Oh., J., MATYJASZEWSKI, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 37, n. 1, p.18-37, 2012.
- <sup>32</sup> JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electrons transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. **Macromolecules**, Easton, v. 39, n.1, p. 39-45, 2006.

- <sup>33</sup> SZWARC, M.; 'Living' polymers. **Nature**, London, v.176, n.1, p. 1168-1169, 1956.
- <sup>34</sup> MENDES, J.S. M. P. **Síntese de hidrogéis de base acrílica recorrendo as técnicas de polimerização radicalar viva: potencial de aplicação como fármacos poliméricos**. 2011. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2011.
- <sup>35</sup> BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. Toronto: John Wiley & Sons, 1999.
- <sup>36</sup> MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T.P., **Handbook of radical polymerization**. Toronto: Wiley-Interscience. 2002.
- <sup>37</sup> MOAD, G.; RIZZARDO E.; THANG S. Toward living radical polymerization. American Chemical Society, p. 1133-1142, 2008.
- <sup>38</sup> FISCHER, H.; The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. **Chemical Reviews**, Washington, v.101, n.12, p. 3581-3610, 2001.
- <sup>39</sup> OUCHI, M.; TERASHIMA, T.; SAWAMOTO, M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v.109, n.11, p. 4963-5050, 2009.
- <sup>40</sup> BERGENUDD, H. **Understanding the mechanisms behind atom transfer radical polymerization: exploring the limit of control**. 2011. Dissertation for the degree of technological PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2011.
- <sup>41</sup> WILKINSON, C.; BOCHMANN, M., COTTON, F.A., MURILLO, C.A., **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- <sup>42</sup> TOLMA, C.A.; Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, **Chemical Reviews**, Washington, v.77, n.3, p. 313-348, 1977.
- <sup>43</sup> HEGEDUS, L. S. **Transition metals in the synthesis of complex organic molecules**. University Science Books, CA(USA), v.107, n.5, 1995.

- <sup>44</sup> MATSON, J. B.; GRUBBS, R. H.; ROMP– ATRP block copolymers prepared from monotelechelic poly (oxa) norbornenes using a difunctional terminating agent. **Macromolecules**, Easton, v.41, n.15, p. 5626-5631, 2008.
- <sup>45</sup> MORANDI, G.; PIOGÉ, S.; PASCUAL, S.; MONTEBAULT, V.; LEGOUPY, S.; FONTAINE, L.; ATRP and ROMP: modular chemical tools for advanced macromolecular engineering. **Material Science and Engineering**, Amsterdam, v.29, n.2, p. 367–371, 2009.
- <sup>46</sup> COCA, S.; PAIK, H.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of polymers: new structures and methods. **Macromolecules**, Easton, p. 6513-6516, v.30, 1997.
- <sup>47</sup> CHARVET, R.; NOVAK, B. M. Olefin metathesis: theory and practice. **Macromolecules**, Easton, v.37, p. 8808–8811, 2004.
- <sup>48</sup> CHENG, C.; KHOSHDEL, E.; WOOLEY, K. L. Handbook of metathesis. **Nano Letters**, Washington, v.6, p. 1741–1746, 2006.
- <sup>49</sup> NGUYEN, M. N.; MOUGNIER, S.; IBARBOURE, E.; HEROGUEZ, V. Synthesis of polynorbornene-poly (tert-butyl acrylate) nanoparticles with original morphologies by tandem ROMP and ATRP in microemulsion. **Journal of Polymer Science**, Part A: Polymer Chemistry, New York, v.49, n.6, p. 1471-1482, 2011.
- <sup>50</sup> QUÉMENER, D.; BOUSQUET, A.; HÉROGUEZ, V.; GNANOU, Y. **Macromolecules**, Easton, v.39, p. 5589-5591, 2006.
- <sup>51</sup> BIELAWSKI, C. W.; LOUIE, J.; GRUBBS, R. H. Tandem catalysis: three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.122, n.51, p.12872-12873, 2000.
- <sup>52</sup> EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON G. Dichlorotetrakis (dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society**, Dalton Transactions, London, n. 2, p.204-209,1973.
- <sup>53</sup> CARVALHO-JR, V. P.; **Reatividade de complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{N}^{\text{III}})_2]$  para a ROMP de norborneno**. 2008. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
- <sup>54</sup> NAKAMOTO, K.; **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1978.

<sup>55</sup> SOCRATES, G. **Infrared and raman spectra characteristic group frequencies**. 3. Ed. New York: John Wiley, p. 366, 2001.

<sup>56</sup> DAVIES, J. The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, New York, v. 24, p. 115-187, 1981.

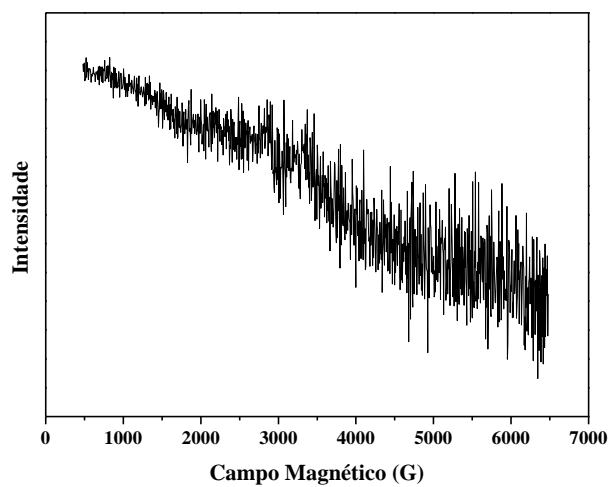
<sup>57</sup> OLIVEIRA, D. **Estrutura e reatividade de sulfóxidos de rutênio com bases heterocíclicas nitrogenadas**. 1990. 208 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

<sup>58</sup> SANTANA, S. A. A.; CARVALHO-JR, V. P.;LIMA-NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v.21, n. 2, p. S1-S6, 2010.

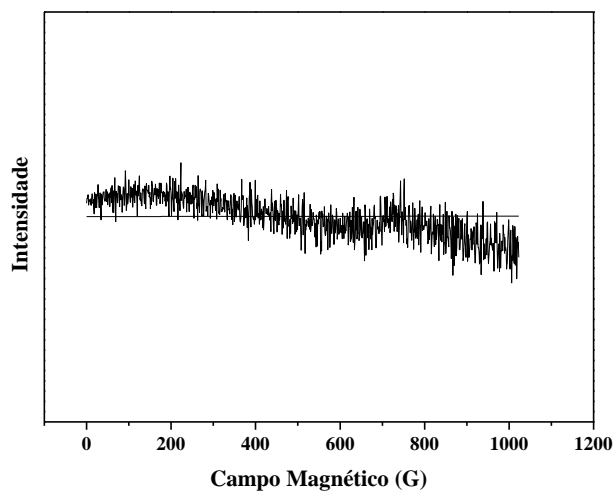


# Anexos

**Anexo I - Espectro de RPE para o complexo 1:**



**Anexo II - Espectro de RPE para o complexo 2:**



**Anexo III - Espectro de RPE para o complexo 3:**

