



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

André Hideki Silva Idehara

Complexos de rutênio(II) coordenados a carbenos *N*-heterocíclicos como pré-catalisadores para mediar reações de ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

São José do Rio Preto
2017

André Hideki Silva Idehara

Complexos de Rutênio(II) coordenados a carbenos *N*-heterocíclicos como pré-catalisadores para mediar reações de ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

São José do Rio Preto
2017

Idehara, André Hideki Silva.

Complexos de rutênio(II) coordenados a carbenos N-heterocíclicos como pré-catalisadores para mediar reações de ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila / André Hideki Silva Idehara. -- São José do Rio Preto, 2017
94 f. : il., tabs.

Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Catalisadores. 3. Rutênio. 4. ROMP. 5. ATRP.
I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.
CDU – 546

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

André Hideki Silva Idehara

Complexos de Rutênio(II) coordenados a carbenos *N*-heterocíclicos como pré-catalisadores para mediar reações de ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
UNESP – Presidente Prudente, SP
Orientador

Prof. Dr. André Luiz Bogado
UFU – Uberlândia, MG

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

São José do Rio Preto
19 de Maio de 2017

DEDICATÓRIA

*“Dedico essa dissertação para
minha amada Vovó Antônia
Vaini Silva, minha amada mãe
Simara e meus amados irmãos
Taiki, Suemi e Fernandinha.”*

AGRADECIMENTOS

São tantas pessoas que indiretamente participaram dessa caminhada que seria injusto começar esses agradecimentos sem citá-los: Muito obrigado a vocês que praticaram o verdadeiro ato de caridade!

À minha vovó que é sábia e bondosa de coração. Não conseguiria descrever o sentimento que carrego pela senhora. Você, minha vó, conhece cada passo e cada gesto que eu faço. Não seria absolutamente nada sem você. Espero poder retribuir todo esse carinho e atenção futuramente. Minha paixão, força para continuar nossa caminhada! Você ainda tem que ver muitas coisas belas!

À minha mãe e meus irmãos, sempre que lembro de você não consigo conter a saudade e as lágrimas que invadem meu coração. A senhora está longe, mas todo dia agradeço pelos ensinamentos quando era pequeno. O velho “cresça e apareça” me irritava, odiava. Ah mãe, obrigado por tudo. Cresci, e espero crescer muito mais para, um dia, poder ampará-la.

À minha namorada Taíse. Tatinha, você é uma pessoa iluminada e quero sempre contribuir para que você possa brilhar ainda mais. Muito obrigado por me aguentar nos momentos difíceis e principalmente nos meus momentos de solidão e desamor que sentia. Seu sorriso é tão resplandescente, que deixou meu coração alegre! Obrigado Linda!

Ao meu amigo Champs (vulgo Henrique), que nunca titubiu e questionou sobre algum pedido meu de ajuda. Obrigado mano! Sinta-se amado! (CH₂).

Aos amigos Caveira (Rods), Rafa (Britch): pessoas que me fizeram perceber que ainda preciso melhorar e amadurecer muito. Suportam-me até hoje, o que prova o vigor da amizade de vocês. Podem ter certeza, meus queridos, estarão sempre em meu coração.

A todo pessoal do LaCOM: Yanzin (Meu irmão mais novo), Patrik (cara bom e trabalhador), Kakozu (Menino “bão”) (Leais), Biazinha (Quase entrou no grupo), Ju mãezona (Obrigado pelas broncas) entre outras pessoas: obrigado pela paciência e carinho por mim!

Ao meu orientador Prof. Valdemiro, dono das histórias mais engraçadas e ouvinte dos meus desabafos mais sinceros (É): Obrigado pela parceria e pela paciência professô! Você e o grupo com certeza fizeram esses dois anos serem mais felizes para mim e vão ficar para sempre no meu coração!

EPÍGRAFE

“Não se pode aprender algo de uma lição sem dor, já que não se pode ganhar sem algum sacrifício. Mas quando essa dor é superada e a lição incorporada, o resultado é um coração forte... sim, um coração de aço.”

FullMetal Alchemist

RESUMO

A investigação de sistemas catalíticos duais capazes de mediar as reações de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) e de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) simultaneamente é de grande interesse e importância na obtenção de novos materiais com potencial de aplicação. Neste estudo, novos complexos de Rutênio(II) coordenados a diferentes carbenos *N*-heterocíclicos derivados de cicloalquilaminas (ciclopentil (IPent) (**1a**), ciclohexil (IHex) (**1b**), cicloheptil (IHept) (**1c**) e ciclooctil (IOct) (**1d**)) foram sintetizados: $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IPent})]$ (**2a**), $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHex})]$ (**2b**), $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHept})]$ (**2c**) e $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IOct})]$ (**2d**). Os sais imidazólicos e seus respectivos complexos de rutênio foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, RMN e voltametria cíclica, comprovando-se o sucesso na síntese dos mesmos. Os complexos planejados foram avaliados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno (NBE) e em reações de ATRP de metacrilato de metila (MMA). As sínteses de polinorborneno (poliNBE) via ROMP com os complexos **2a-d** como pré-catalisadores foram avaliadas sob condições de reação ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ (5 μL), $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, temperatura de 50 °C, utilizando clorofórmio como solvente, variando o tempo até 60 minutos. A polimerização de MMA via ATRP foi conduzida usando os complexos **2a-d** na presença de etil- α -bromoisobutirato (EBIB) como iniciador. Os testes catalíticos foram avaliados em função do tempo de reação usando a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBIB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$. Todos os experimentos via ATRP foram conduzidos à 85 °C. A correlação linear do $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}])$ em função do tempo na ATRP de MMA mediada pelos complexos **2a-d** indica que a concentração de radicais permanece constante durante a polimerização. As massas moleculares aumentaram com a conversão com a diminuição dos valores de IPD, no entanto, as massas moleculares experimentais foram maiores do que as massas moleculares teóricas. Percebeu-se então que o melhor complexo, para mecanismo via ATRP, na condição descrita, foi o complexo **2d**, mostrando uma boa conversão (próximo de 80%) com baixo IPD, enquanto que, para o mecanismo via ROMP, o complexo de melhor atividade foi o **2a**.

Palavras chave: Sais imidazólicos. Carbenos *N*-heterocíclicos. Rutênio. ROMP. ATRP.

ABSTRACT

The investigation of dual catalytic systems able to mediate simultaneously ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and atom-transfer radical polymerization (ATRP) reactions is of great interest and importance in obtaining new materials with potential for application. In the study, new complexes of Ruthenium (II) coordinated to different N-heterocyclic carbenes derived from cycloalkylamines (cyclopentyl (IPent) (**1a**), cyclohexyl (IHex) (**1b**), cycloheptyl (IHept) (**1c**) and cyclooctyl (IOct) (**1d**), $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHept})]$ (**2a**), $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHex})]$ (**2b**) $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHept})]$ (**2c**) and $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IOct})]$ (**2d**). The imidazole salts and their respective ruthenium complexes were characterized by FTIR, UV-Vis, NMR and cyclic voltammetry, proving the success in their synthesis. The planned complexes were evaluated as catalytic precursors in norbornene ROMP (NBE) reactions and in methyl methacrylate (MMA) ATRP reactions. The polynorbornene (polyNBE) syntheses via ROMP with complexes **2a-d** as pre-catalysts were evaluated under reaction conditions ($[\text{EDA}] / [\text{Ru}] = 28$ (5 μL), $[\text{NBE}] / [\text{Ru}] = 5000$, The polymerization of MMA via ATRP was conducted using the complexes **2a-d** in the presence of ethyl α -bromoisobutyrate (EBiB) as the initiator. The catalytic tests were evaluated As a function of the reaction time using the molar ratio $[\text{MMA}] / [\text{EBiB}] / [\text{Ru}] = 1000/2/1$. All ATRP experiments were conducted at 85 °C. The linear correlation of $\ln([\text{MMA}]_0 / [\text{MMA}])$ as a function of time in MMA ATRP mediated by complexes **2a-d** indicates that the concentration of radicals remains constant for a polymerization. As molecular weights increased with a conversion with a decrease in IPD values, however, as experimental molecular masses were higher than as theoretical molecular masses. It was then realized that the best complex, for mechanism via ATRP and in condition, was the **2d** complex, showing a good conversion (close to 80%) with low IPD, whereas, for the mechanism via ROMP, the complex of Best activity was the **2a**.

Keywords: imidazolium salts. N-heterocyclic carbenes. Ruthenium. ROMP. ATRP

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP (ADAPTADO).....	23
Figura 2. Síntese do IHex.HCl proposta por Hermann <i>et al.</i>	35
Figura 3. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 1b, com cloreto como contra íon, em CD ₃ CN.....	36
Figura 4. Espectro de RMN de ¹ H das diiminas com os substituintes a) ciclopentil, b) cicloexil, c) cicloheptil e d) ciclooctil em CDCl ₃	38
Figura 5. Produto da síntese proposta por Arduengo <i>et al.</i>	39
Figura 6. Etapa de desprotonação do ligante no início, uma hora e duas horas depois.....	44
Figura 7. Procedimento de preparo dos complexos: solução do precursor com diclorometano (A), transferência via cânula (B), e solução final (C).....	45
Figura 8. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.....	47
Figura 9. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.....	48
Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclopentilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante 1a diluídos em pastilha de KBr 1:100.....	52
Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclohexilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante 1b diluídos em pastilha de KBr 1:100.....	53
Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho da cicloheptilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante 1c diluídos em pastilha de KBr 1:100.....	53

Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclooctilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante 1d diluídos em pastilha de KBr 1:100.....	54
Figura 14. Comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes 1a (preto), 1b (vermelho), 1c (azul) e 1d (rosa) diluídos em pastilha de KBr 1:100.....	54
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclopentilimidazólico (1a) em CDCl_3	56
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (1b) em CDCl_3	57
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-dicicloheptilimidazólico (1c) em CDCl_3	57
Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclooctilimidazólico (1d) em CDCl_3	58
Figura 19. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos ligantes 1a (preto), 1b (vermelho), 1c (azul) e 1d (rosa) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{NHC}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	58
Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (Roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclopentilimidazólico (Azul) e complexo $[\text{RuCl}_2 (\text{S-dms})_2(\text{IPent})]$ (Laranja).....	62
Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (Roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (Azul) e complexo $[\text{RuCl}_2 (\text{S-dms})_2(\text{IHex})]$ (Laranja).....	63
Figura 22. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (Roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-dicicloheptilimidazólico (Azul) e complexo $[\text{RuCl}_2 (\text{S-dms})_2(\text{IHept})]$ (Laranja).....	63

Figura 23. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (Roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclooctilimidazólico (Azul) e complexo [RuCl ₂ (S-dmsO) ₂ (IOct)] (Laranja).....	64
Figura 24. Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2a em CDCl ₃	67
Figura 25. Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2b em CDCl ₃	67
Figura 26. Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2c em CDCl ₃	68
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H do complexo 2d em CDCl ₃	68
Figura 28. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2a (azul), o ligante 1a (vermelho) e precursor (preto) em CHCl ₃ a 25°C; [Ru] = 1x 10 ⁻⁴ M.....	71
Figura 29. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2b (azul), o ligante 1b (vermelho) e precursor (preto) em CHCl ₃ a 25°C; [Ru] = 1x 10 ⁻⁴ M.....	71
Figura 30. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2c (azul), o ligante 1c (vermelho) e precursor (preto) em CHCl ₃ a 25°C; [Ru] = 1x 10 ⁻⁴ M.....	72
Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2d (azul), o ligante 1d (vermelho) e precursor (preto) em CHCl ₃ a 25°C; [Ru] = 1x 10 ⁻⁴ M.....	72
Figura 32. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2a-2d para visualização das transições d-d.....	73
Figura 33. Voltamograma cíclico precursor [RuCl ₂ (S-dmsO) ₃ (O-dmsO)] em clorofórmio. Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V; [Ru] = 5,0 x 10 ⁻³ . Eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol.L ⁻¹	75
Figura 34. Voltamograma cíclico dos complexos 2a (roxo), 2b (preto), 2c (vermelho) e 2d (azul) em clorofórmio. Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; [Ru] = 5,0.10 ⁻³ M; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M.....	77

Figura 35. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos 2a-2d; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[EDA]/[Ru] = 28$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	80
Figura 36. Dependência dos valores de conversão em função do tempo na ATRP de MMA usando os complexos 2a-2d; $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1$ à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$	82
Figura 37. Dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os complexos 2a-2d; $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1$	83
Figura 38. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os complexos 2a-2d; $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1$, $M_{n,th} = [MMA]/[EBiB] \times M_{w,MMA} \times$ Conversão (linha pontilhada).....	85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.....	19
Esquema 2. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.....	20
Esquema 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ATRP.....	21
Esquema 4. Ilustração do mecanismo de um processo auto-tandem.....	24
Esquema 5. Reação proposta por Herrmann <i>et al.</i>	34
Esquema 6. Reação proposta por Tronnier <i>et al.</i>	35
Esquema 7. Reação proposta por Arduengo <i>et al.</i>	37
Esquema 8. Síntese dos ligantes N-heterocíclicos 1a-1d.....	39
Esquema 9. Reação de formação do <i>fac</i> -[RuCl ₂ (S-dms ₂) ₃ (O-dms ₂)]......	40
Esquema 10. Etapa de desprotonação do ligante.....	42
Esquema 11. Síntese do complexo através da desprotonação do ligante partindo do precursor.....	44
Esquema 12. Proposta de mecanismo da polimerização de norborneno via ROMP através dos complexos 2a-2d com labilização do DMSO cis-posicionado para entrada de norborneno...	79
Esquema 13. Mecanismo da polimerização de MMA via ATRP através dos complexos 2a-2d.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.....	32
Tabela 2. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes 1a-1d.....	45
Tabela 3. Valores/atribuição dos deslocamento químico para RMN de ¹ H representados para os ligantes 1a-1d.....	59
Tabela 4. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos 2a-2d.....	65
Tabela 5. Valores de deslocamento químico e atribuições para RMN de ¹ H representados para os complexos 2a-2d.....	69
Tabela 6. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para ligantes 1a-d e os complexos 2a-2d.....	74
Tabela 7. Valores dos potenciais obtidos através dos voltamogramas cíclicos dos complexos 2a-2d.....	78
Tabela 8. Rendimento, M _n e IPD de poliNBE sintetizado com os complexos 2a-2d em função do tempo; 5 μL de EDA, [NBE]/[Ru] = 5000, 50 °C.....	81
Tabela 9. Dados de conversão, M _n e IPD de poliMMA sintetizado com os complexos 2a-2d em função do tempo; [MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1 à 85 °C.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
EB/B	Etilbromo- α -isobutirato
MMA	Metacrilato de Metila
ROMP	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
EDA	Etildiazoacetato
NBE	Norborneno
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
RX	Haleto de alquila
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
E_{pa}	Potencial de Pico Anódico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
ΔE_p	Varição de Potencial
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-il)oxil

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP.....	19
1.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP....	21
1.3. Polímeros mecanisticamente incompatíveis.....	22
1.4. O desafio da Catálise tandem.....	23
1.5. Planejamento do Catalisador.....	25
1.6. Rutênio.....	26
1.7. Ligantes: Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos e Dimetilsulfóxidos.....	27
2. OBJETIVOS	30
2.1. Objetivos Gerais.....	30
2.2. Objetivos Específicos.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1. Procedimentos Gerais.....	31
3.2. Sínteses.....	33
3.2.1 Método Hermann – 1 ^o Tentativa.....	34
3.2.2 Método Tronnier – 2 ^o Tentativa.....	36
3.2.3 Método Delaude - 3 ^a tentativa.....	40
3.2.4. Síntese do complexo precursor [RuCl ₂ (S-dms _o) ₃ (O-dms _o)].....	42
3.2.5. Síntese dos Complexos [RuCl ₂ (S-dms _o) ₂ (IHex)] (2b).....	42
3.3. Reações de polimerização.....	46
3.3.1. Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP.....	46
3.3.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP via acompanhamento cinético.....	47
3.4. Instrumentação e Análises.....	48
3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR).....	48

3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN).....	49
3.4.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis).....	49
3.4.4. Voltametria cíclica.....	49
3.4.5. Cromatografia gasosa (CG).....	50
3.4.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC).....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1. Caracterização dos ligantes IPent.HBF ₄ (1a), IHex.HBF ₄ (1b), IHept.HBF ₄ (1c) e IOct.HBF ₄ (1d).....	51
....4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	51
4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN).....	56
....4.1.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).	59
4.2. Caracterização dos complexos RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (IPent)] (2a), RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (IHex)] (2b), RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (IHept)] (2c) e RuCl ₂ (S-dmso) ₂ (IOct)] (2d).....	61
....4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	61
4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN).....	66
4.2.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....	70
4.2.4. Voltametria Cíclica.....	70
4.3. Reações de ROMP de NBE.....	78
4.4. Reações de ATRP de MMA.....	82
5.0. CONCLUSÃO.....	87
6.0. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
REFERÊNCIAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

A tentativa de combinar diferentes tipos de técnicas de polimerização viva mecanisticamente incompatíveis tem sido o foco de vários estudos nos últimos anos. O interesse é impulsionado pelo desenvolvimento de novos materiais poliméricos que exibam propriedades específicas e performances sofisticadas que supram os requisitos das tecnologias emergentes nas áreas biológica, eletrônica e mecânica. Neste sentido, a combinação entre técnicas de polimerização distintas tem se mostrado uma estratégia interessante na síntese concertada de polímeros bem-definidos [1-6].

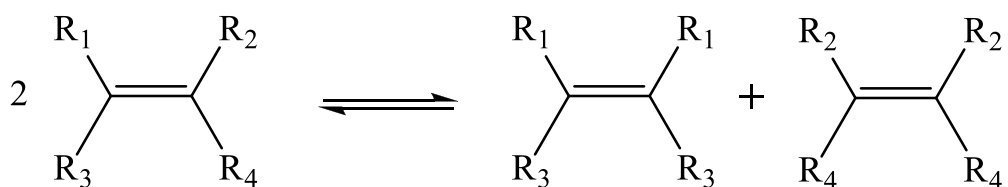
Um grande número de acoplamentos de diferentes métodos de polimerização tem sido desenvolvido para a obtenção de copolímeros pela adição sequencial dos monômeros através de uma polimerização viva [1-8]. As desvantagens desta estratégia são: necessidade de proteção dos intermediários, etapas de transformações, uso de vários catalisadores e iniciadores no meio reacional, dentre outras [3]. Portanto, o uso de catalisadores duais, catalisadores de componente único capazes de mediar reações mecanisticamente distintas, apresenta muitas vantagens quando comparado ao método clássico de síntese de copolímeros em bloco. Essa estratégia permite combinar monômeros incompatíveis em uma macromolécula sem a necessidade de intervenções durante a polimerização, oferecendo novas oportunidades no planejamento de novos materiais [3-8].

Nessa direção, o desenvolvimento de catalisadores duais para mediar a catálise tandem de polimerizações controlada/viva incompatíveis, em especial a polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) e a polimerização radicalar controlada (CRP) é de grande interesse na síntese de materiais bem definidos. A principal vantagem da combinação entre essas duas técnicas de polimerização viva é a possibilidade de preparar copolímeros em bloco/enxertado com estruturas bem definidas em termos de controle da massa molecular, possibilidade de

funcionalização nas extremidades das cadeias e polímeros com baixa polidispersidade.

1.1. Polimerização por abertura de anel via metátese - ROMP

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se à troca dos átomos de carbono olefínico para produzir duas novas olefinas como ilustrado no Esquema 1.



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

Fonte: Autoria própria.

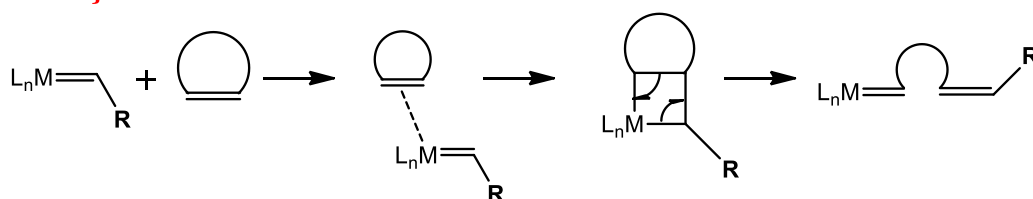
A ROMP é um tipo de metátese entre olefinas cíclicas que resulta em um polímero insaturado. A reação é catalisada por um complexo metalo-carbeno do tipo $[L_nM=CHR]$, que mimetiza uma das olefinas na reação [9-13].

A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo carbênico para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, seguido da formação da primeira unidade polimérica. 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.

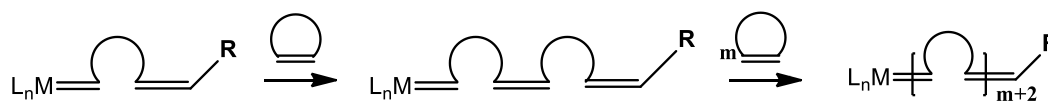
Na etapa de propagação, a nova espécie metal carbeno reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma seqüência de

reações de forma similar à etapa de iniciação. Este processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero, caracterizando uma polimerização viva (“living polymerization”). A reação pode ser finalizada pela adição de um agente de terminação de cadeia (Esquema 2) [9-13].

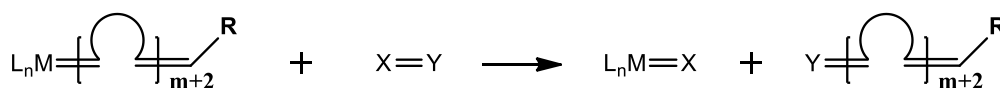
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



Esquema 2. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.

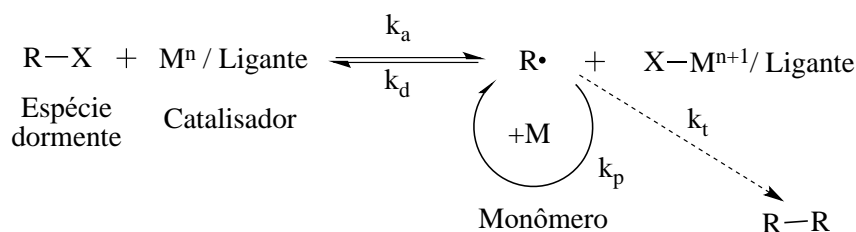
Fonte: Autoria própria.

Uma grande vantagem da ROMP é que suas características podem ser ajustadas, permitindo um maior controle sobre a massa molar, a forma e a funcionalidade do polímero. Através da seleção do catalisador, a ROMP pode ser usada como uma polimerização viva sem a presença de reações secundárias e, conseqüentemente, polímeros com massas molares pré-determinadas e com baixa polidispersidade podem ser sintetizados [12-14], além da possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco através da

adição sequencial de diferentes monômeros [15-16].

1.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo - ATRP

A ATRP é uma das técnicas mais importantes de polimerização radicalar controlada (CRP), onde o princípio deste tipo de polimerização é o equilíbrio químico entre as espécies dormentes e ativas. No caso da ATRP, a espécie dormente é um composto halogenado (Esquema 3).



Esquema 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ATRP.

Fonte: Autoria própria.

O radical livre é originado com a 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. Com isso, 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} . Para não haver possibilidade de uma adição oxidativa de dois elétrons (M^{n+2}), o radical formado (R) é oriundo de um haleto de alquila que, quando ocorre a cisão homolítica, gera um radical de carbono terciário, não favorecendo assim a coordenação do substrato na esfera de coordenação do complexo pelo impedimento estérico. Assim, tal 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) [17-19].

A ATRP possui um sistema catalítico que envolve um complexo de metal de transição, com um iniciador versátil a ponto de a polimerização ocorrer em condições onde a linearidade do crescimento da massa molar com a conversão e a polidispersidade dos polímeros obtidos é muito próxima das polimerizações ditas vivas [17-20].

A ATRP tem se mostrado como 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 das cadeias ou ao longo das cadeias poliméricas [19,21].

A desvantagem do método ATRP está relacionada ao uso do catalisador, que por ser um metal altamente redutor, 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 grande quantidade de catalisador utilizada impregna uma coloração ao polímero, exigindo etapas posteriores de purificação [19,22].

1.3. Polímeros mecanisticamente incompatíveis

Copolímeros em bloco frequentemente exibem as propriedades individuais de cada um dos seus homopolímeros [23]. Além disso, copolímeros são utilizados para proporcionar um nível adicional de controle sobre a morfologia. A abordagem mais comum para a preparação de copolímeros em bloco, é a adição sequencial de dois monômeros diferentes. No entanto, quando são usados dois (ou mais) monômeros que

não podem ser polimerizados pelo mesmo mecanismo, várias etapas são necessárias. Por exemplo, os copolímeros poli(estireno)-*b*-poli(norborneno) e poli(acrilato de metila)-*b*-poli(norborneno) foram preparados através da combinação sequencial de ATRP com ROMP. Neste caso, norborneno foi polimerizado via ROMP e funcionalizado com um grupo contendo um haleto de alquila terminal que foi subsequentemente utilizado como um iniciador para a ATRP de estireno ou acrilato de metila (Figura 1). Em adição aos copolímeros em bloco lineares, a combinação de várias técnicas de polimerização viva tem sido utilizada para preparar outros tipos de arquiteturas poliméricas com segmentos de monômeros mecanisticamente incompatíveis incluindo copolímeros triblocos, copolímeros grafitizados (ou exertado) e os copolímeros estrela.

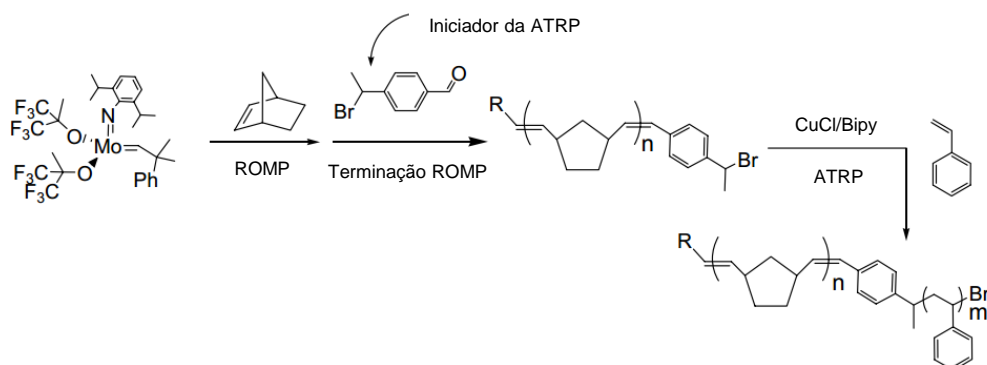


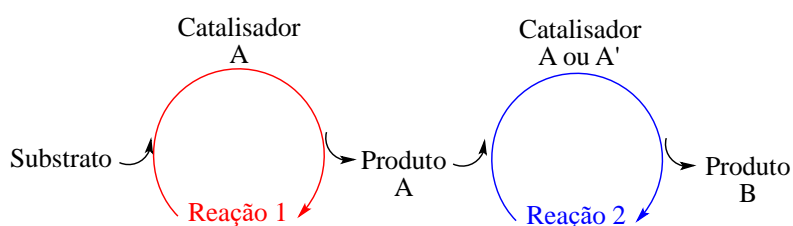
Figura 1. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborneno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP (ADAPTADO).

1.4. O desafio da Catálise tandem

A combinação de várias reações em um único sistema reacional, a qual é denominada de processo tandem [22,24], é uma estratégia poderosa e versátil para melhorar a eficiência sintética e, conseqüentemente, tem sido amplamente utilizada na química de polímeros. A modificação de um

polímero após a sua polimerização em uma única operação é um exemplo típico de uma polimerização do tipo tandem.

O processo auto-tandem envolve dois ou mais mecanismos distintos, catalisados por um mesmo precursor catalítico. Todos os ciclos ocorrem espontaneamente por interação cooperativa das várias espécies (catalisador, substratos e outros reagentes) já presentes no meio reacional [22,24]. Neste processo, um substrato interage com um catalisador A, gerando o produto A, que entra em um segundo ciclo catalítico, para originar o produto B, na presença do mesmo catalisador A, ou A' (A' é um catalisador gerado a partir do mesmo precursor que origina A), como é mostrado no Esquema 4.



Esquema 4. Ilustração do mecanismo de um processo auto-tandem.

Fonte: Autoria própria.

A preparação de copolímeros compostos de segmentos no qual não podem ser obtidos pelo mesmo mecanismo de polimerização ainda é um desafio na química de polímeros sintéticos. Assim, muitas estratégias sintéticas novas emergiram, as quais são baseadas no uso de substratos que são capazes de iniciar mais de um tipo de polimerização [3-8]. No entanto, dentre estas estratégias somente algumas delas permitem a adição de todos os monômeros de interesse no início da polimerização, a maior parte dos exemplos requerem adições temporizadas (ou seja, uma polimerização deve finalizar completamente antes da outra poder iniciar). Além disso, diferentes catalisadores e co-catalisadores devem ser adicionados para controlar a polimerização.

Neste contexto, catalisadores são tradicionalmente sintetizados e otimizados para mediar uma única reação. Todavia, com o aumento do número de aplicações que requerem a combinação entre diferentes técnicas de polimerização, torna-se desejável o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos que possuam a habilidade de mediar várias transformações mecanisticamente diferentes, seja esta ocorrendo diretamente ou mediante simples modificação. Além disso, seria desejável se ter o catalisador e iniciador em um sistema de componente único, exigindo somente a adição dos monômeros de interesse (preferencialmente ao mesmo tempo) para a síntese de copolímeros a partir da combinação de monômeros mecanisticamente incompatíveis.

Até o momento, os poucos trabalhos que envolvem a combinação da reação de ROMP com a ATRP têm se concentrado em realizar novas estratégias para tornar possível o acoplamento dessas duas metodologias [7,8,23-30]. No entanto, parte desse desenvolvimento se baseia no uso de dois catalisadores distintos no meio reacional para promover cada uma das reações envolvidas separadamente.

1.5. Planejamento do Catalisador

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

No que se refere ao planejamento e desenvolvimento de catalisadores de complexos de coordenação para mediar simultaneamente

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 [10-14,19,20]. 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 em outras moléculas presentes no meio.

1.6. Rutênio

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, ao custo acessível 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 a possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos, requisito extremamente importante no planejamento de catalisadores.

Em especial, catalisadores de Ru^{II} apresentam-se altamente seletivos frente a substratos funcionalizados em reações de metátese, dada suas preferências eletrônicas por olefinas pois o íon Ru^{II} é um bom doador- π de elétrons com configuração $4d_{\pi}^6$ de spin baixo [10-12,14]. Tal característica torna os complexos de Ru^{II} uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP. Ainda, a necessidade da reversibilidade eletrônica dos catalisadores nas reações de ATRP, processo redox de um elétron que esses complexos experimentam

durante uma polimerização radicalar controlada, elege os complexos de Ru^{II} como uma boa opção como catalisadores em potencial para ATRP, devido ao par redox Ru^{III}/Ru^{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.

1.7. Ligantes: Carbenos *N*-heterocíclicos e Dimetilsulfóxidos

Atualmente, os carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's) são os ligantes ancilares que mais se destacam em catálise homogênea mediada por metais de transição com a função de sintonia eletrônica e de impedimento estérico junto ao centro metálico, os quais são parâmetros decisivos nos mecanismos de reação em termos de seletividade [31].

Em muitas situações os NHC's mimetizam as fosfinas, ligantes amplamente usados em catálise, mas superam estes últimos com enormes vantagens e aplicabilidade. A separação entre efeitos estéricos e eletrônicos para as fosfinas não é possível, uma vez que o substituinte está diretamente ligado ao átomo doador. Logo, uma mudança no padrão de substituição tem uma forte consequência não somente em termos estéricos, mas também no efeito eletrônico do ligante. Nos NHC's, os substituintes estão posicionados em átomos uma ou duas ligações mais distantes da posição doadora e, embora uma quantificação precisa e separação completa dos efeitos estéricos e eletrônicos não tenham sido feitas, tudo indica que a variação do substituinte causa uma variação no impedimento estérico do NHC, acompanhada de uma pequena modificação do componente eletrônico.

Ao contrário dos NHC's, os ligantes sulfóxidos são ligantes ambidentados, ou seja, possuem 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- π quando coordenados pelo átomo de enxofre ou como doadores- π quando coordenados pelo átomo de oxigênio. Ainda há, portanto, a 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 Ru^{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 equilíbrio redox (Ru^{III}/Ru^{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 Ru^{III}/Ru^{II} sendo que a presença do grupo NHC, agente doador- σ , causa uma maior disponibilidade desse par redox, facilitando sua oxidação/redução e, conseqüentemente, justificando o uso dos ligantes NHC's. Em adição, espera-se que a reversibilidade Ru^{III}/Ru^{II} seja alcançada através da contribuição que o dinamismo doação- σ /recepção- π de elétrons pode inferir na esfera de coordenação, para que o bromo (um excelente grupo abandonador) seja abstraído do agente iniciador. Nesse processo, a espécie Ru^{III}-Br é gerada, mas essa etapa deve ser reversível, regenerando a espécie Ru^{II} e a espécie dormente, como apresentado no Esquema 3.

Nesse equilíbrio, o uso de sulfóxidos como ligantes anfifílicos pode viabilizar a formação do par Ru^{II}-S(R₂SO)/Ru^{III}-O(R₂SO), 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.

Nessa direção, esta dissertação visa um estudo sistemático da combinação dos ligantes ancilares selecionados como fatores que influenciam na reatividade dos complexos. Desta maneira, pretende-se alcançar um ajuste ideal na esfera de coordenação para se obter uma eficiência e robustez satisfatória dos catalisadores duais na polimerização tandem ROMP/ATRP e, com isso, permitir a síntese de polímeros com arquitetura inédita e complexa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar complexos inéditos de rutênio coordenados a carbenos *N*-heterocíclicos e testá-los como precursores catalíticos em reações de ROMP e ATRP.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar ligantes carbenos *N*-heterocíclicos, variando os grupos cicloalquílicos: ciclopentil (IPent) (**1a**), ciclohexil (IHex) (**1b**), cicloheptil (IHept) (**1c**) e ciclooctil (IOct) (**1d**).
- Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{IPent})(\text{S-dmsO})_2]$ (**2a**), $[\text{RuCl}_2(\text{IHex})(\text{S-dmsO})_2]$ (**2b**), $[\text{RuCl}_2(\text{IHept})(\text{S-dmsO})_2]$ (**2c**) e $[\text{RuCl}_2(\text{IOct})(\text{S-dmsO})_2]$ (**2d**).
- Aplicar os complexos sintetizados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno (NBE).
- Aplicar os complexos sintetizados como precursores catalíticos em reações de ATRP de metacrilato de metila (MMA).
- Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos em ambas reações.
- Avaliar as massas moleculares e IPD's dos polímeros obtidos.
- Encontrar um ajuste fino e ideal para a polimerização via ROMP e ATRP.

3. PARTE EXPERIMENTAL

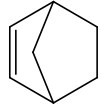
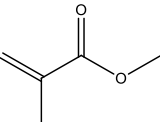
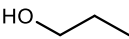
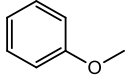
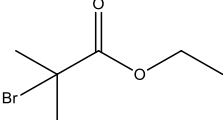
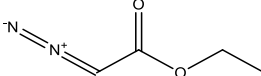
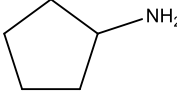
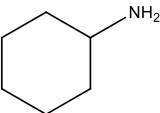
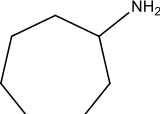
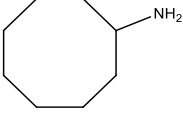
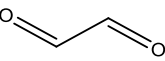
3.1. Procedimentos Gerais

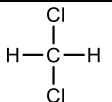
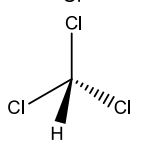
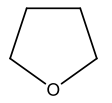
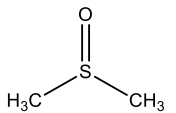
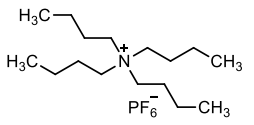
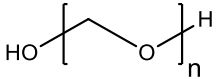
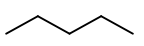
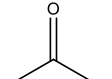
Todas as sínteses e polimerizações foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás nitrogênio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados a linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau HPLC de procedência Aldrich. O THF foi destilado ao abrigo da luz, seco com sódio metálico e benzofenona, acoplados a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. Os reagentes $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) etil-bromo- α -isobutirato (EBiB), dimetilsulfóxido, ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloheptilamina, paraformaldeído, ácido fluorobórico (HBF_4) 50%, solução aquosa de Glioxal 40%, metilbenzeno, ácido clorídrico 37%, norborneno (NBE) e etil diazoacetato (EDA) foram obtidos da Aldrich e utilizados como recebidos, com suas propriedades descritas na Tabela 1.

O metacrilato de metila (MMA) obtido da Aldrich foi lavado em solução de NaOH 5% (3x) e em seguida com água destilada (3x), onde as fases foram separadas através de um funil de separação. Posteriormente deixado sob agitação em sulfato de magnésio anidro por 24 horas para secagem e destilado a vácuo na presença hidreto de cálcio após agitação prévia de 16 horas. Foi armazenado sob nitrogênio a -18°C .

Para análises de RMN de ^1H foi utilizado clorofórmio deuterado de procedência Aldrich. Para análise de cromatografia por permeação em gel foi utilizado THF de grau HPLC de procedência Aldrich.

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Norborneno	94,15		99 %	44-46	96	-
Metacrilato de Metila (MMA)	100,12		99%	-48	100	0,936
Acetonitrila	41,05	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	99,9 %	-45	82	0,79
Álcool metílico (metanol)	32,04	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	ACS	-98	65	0,79
Álcool propílico (n-propanol)	60,10		ACS	-126	97	0,80
Anisol (metoxibenzeno)	108,14		99 %	-37	154	0,99
Etil α -bromoisobutirato (EBib)	195,05		98%	-	65-67	1,329
Etil diazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140-141	1,085
Ciclopentilamina	85,15		99 %	-	106-108	0,863
Ciclohexilamina	99,17		99%	-17	134	0,867
Cicloheptilamina	113,20		99%	-	54	0,889
Ciclooctilamina	127,23		97%	-48	190	0,928
Cloreto de Rutênio hidratado	207,43	$\text{RuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	40-49 %	-	-	3,3
Glioxal	58,04		40%	-	-	1,265

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Diclorometano	84,93		99,8 %	-96,6	39,6	1,32
Clorofórmio	119,38		≥99,9 %	-63	60- 61,5	1,48
Tetrahidrofurano (THF)	72,11		≥99,9 %	- 108,4	66	0,8892
Dimetilsulfóxido (DMSO)	78,13		≥99,9 %	16- 19	-	1,10
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆)	387,43		98 %	244	-	-
Paraformaldeído	30,03		95%	120- 170	-	0,88
Pentano	72,15		98 %	-130	35,9	0,62
Acetona	58,08		99,5 %	-94,7	56,05	0,7845

3.2. Sínteses

Os carbenos *N*-heterocíclicos foram obtidos através de rotas adaptadas envolvendo uma reação “one-pot” proposta por Delaude *et al* [39]. No entanto, até a obtenção de tais ligantes, foram buscadas diferentes rotas para se chegar ao produto final. A procura por uma rota sintética efetiva para a síntese dos quatro ligantes NHC’s com diferentes substituintes cicloalcanos, iniciou-se a busca a partir dos procedimentos clássicos reportados para a síntese de sais imidazólicos.

3.2.1. Método Herrmann – 1ª Tentativa

Em um balão de 500 mL foram adicionados 100 mmol de ciclohexilamina (9,92 g, 11,5 mL) e 100 mmol de paraformaldeído (3,0 g) em 100 mL de tolueno, deixando sob vigorosa agitação. Depois de 30 minutos em temperatura ambiente, o balão foi resfriado para 0°C e o outro equivalente de ciclohexilamina (100 mmol) foi adicionado. Depois de 10 minutos, foi adicionado, lentamente, 30 mL de solução 3,3 mol.L⁻¹ de HCl. Foi deixada a solução até estabilizar em temperatura ambiente e, em seguida, adicionada lentamente 100 mmol de glicoxal 40% (145 mL), como mostrado no Esquema 5. A mistura resultante de aspecto nubloso foi agitada por 12 horas em 50°C. Após a mistura ser resfriada para temperatura ambiente, 100 mL de éter e 100 mL de solução saturada de Na₂CO₃ foram adicionados, formando duas fases. A fase aquosa foi lavada três vezes com porções de 100 mL de éter. Os compostos voláteis foram retirados via vácuo e o resíduo foi extraído com 150 mL de diclorometano, seguido de secagem através de agitação com MgSO₄ e subsequente filtração. Após remover todos os solventes, foi obtido um pó branco higroscópico, obtendo um rendimento de 55,3%. Embora esta rota de síntese tenha sido efetiva para síntese do IHex.HCl, como mostrado na Figura 2, a mesma foi ineficiente frente a diferentes aminas propostas (ciclopentilamina, cicloheptilaminas e ciclooctilaminas).

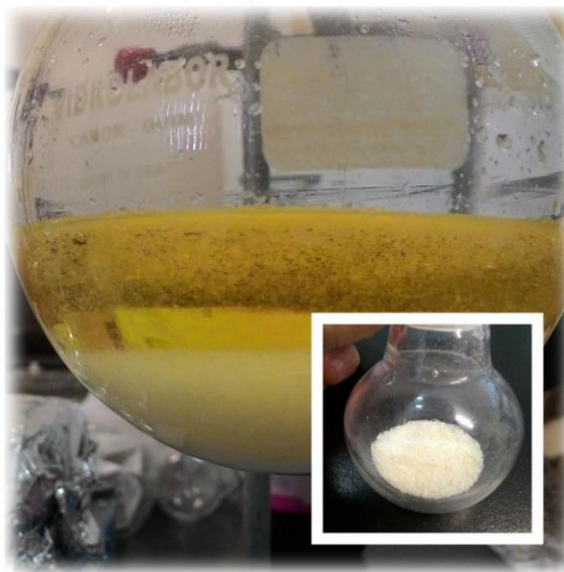
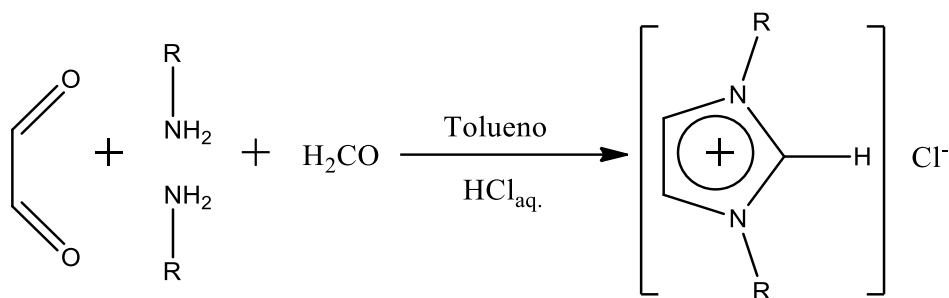


Figura 2. Síntese do IHex.HCl proposta por Hermann *et al.* [35]

Ainda, Jafarpour *et. al* [36] reporta que a troca do contra íon cloreto (Cl⁻) por tetrafluoroborato (BF₄⁻) do sal imidazólico produz um composto com maior robustez frente a umidade, facilitando assim sua purificação e uso nas seguintes etapas. Contudo, não insistimos nesta substituição do contra-íon, uma vez que não foi possível obter os demais ligantes com diferentes grupos cicloalquílicos (ciclopentil, cicloheptil e ciclooctil).

Tal reação foi de grande importância, já que o espectro gerado através da análise de ressonância magnética nuclear (RMN) serviu como base para a tentativa de obtenção dos outros ligantes (Figura 3). Como os ligantes almejados eram de estruturas semelhantes (adicionava-se apenas um grupo metilênico no cicloalquil), esperava-se que os demais ligantes apresentassem espectros muito semelhantes ao IHex.HCl já obtido.



Esquema 5. Reação proposta por Herrmann *et al.*

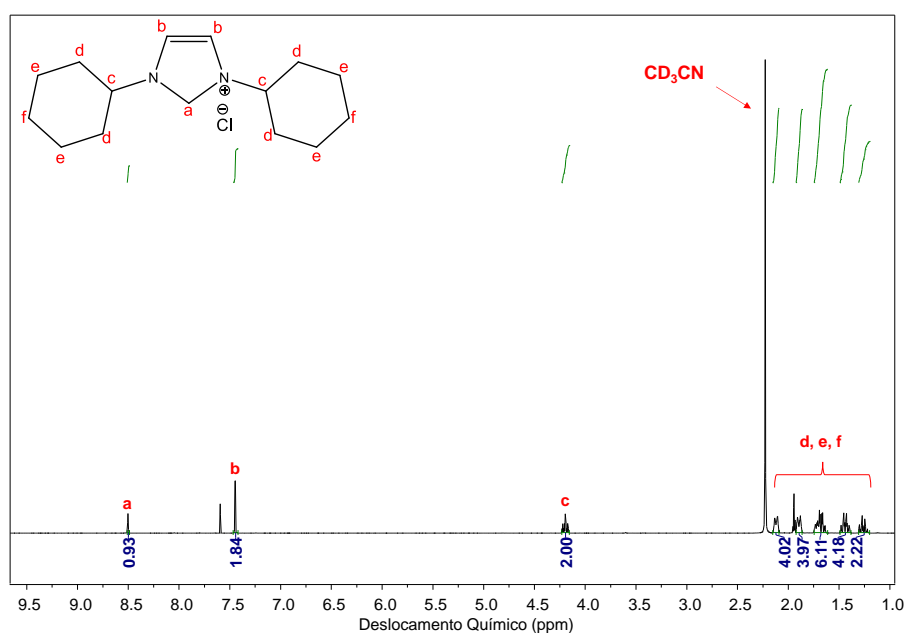
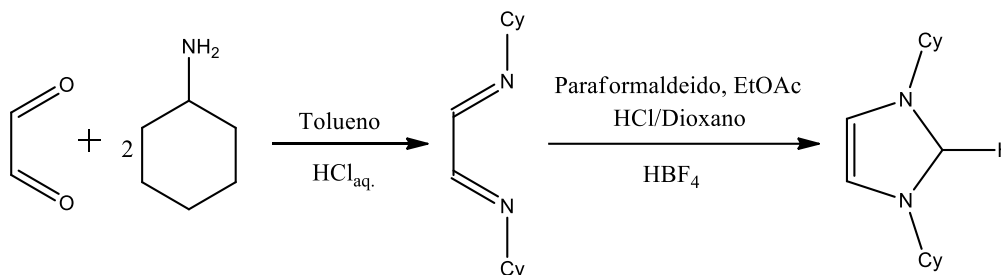


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H do ligante **1b**, com cloreto como contra íon, em CD_3CN .

3.2.2. Método Troppier - 2^a tentativa

Nessa estratégia de síntese para obtenção dos NHC's com cicloalcanos, a primeira etapa envolveu a formação da diimina, a qual já contém parte da estrutura do ligante e assim parte da extensão π . Ambos *N*-substituintes no anel heterocíclico são prontamente introduzidos em uma única etapa reacional pela condensação com as aminas primárias,

seguido pela ciclização da diimina formada com trietilortoformato e ácido fluorobórico, como ilustrado no Esquema 6.



Esquema 6. Reação proposta por Tronnier *et al.* [37]

Dissolveu-se a fenilamina (4,66 g, 50 mmol) em 80 mL de metanol e adicionou-se solução aquosa de glicoxal a 40% (2,82 mL, 25 mmol) deixando a mistura ser agitada durante 72 h a temperatura ambiente. A mistura foi evaporada até à secura, e o resíduo foi dissolvido em 70 mL de acetato de etila. Após a secagem, adicionou-se paraformaldeído (0,94 g, 31,3 mmol) e, aos poucos, foi inserindo na solução determinada quantidade de ácido clorídrico 4 mol.L⁻¹ em 1,4-dioxano (9,4 mL, 37,5 mmol). Depois de se agitar durante 3 h, a reação foi finalizada através da adição de uma solução saturada de bicarbonato de sódio. A solução aquosa foi extraída duas vezes com 100 mL de éter dietílico e, após separar a fase aquosa, foi adicionado a solução de ácido fluorobórico 50% (5,5 mL), turvando rapidamente a solução. O sólido precipitado foi recolhido, lavado com água e seco em vácuo, obtendo um rendimento de 10% (0,77 g)

Essa rota foi efetiva para síntese do ligante *IHex.HBF₄*, contudo o rendimento de síntese foi baixo. As diiminas com os substituinte ciclopentil, cicloheptil e ciclooctil foram obtidas com sucesso (Figura 4), porém a etapa de ciclização falhou.

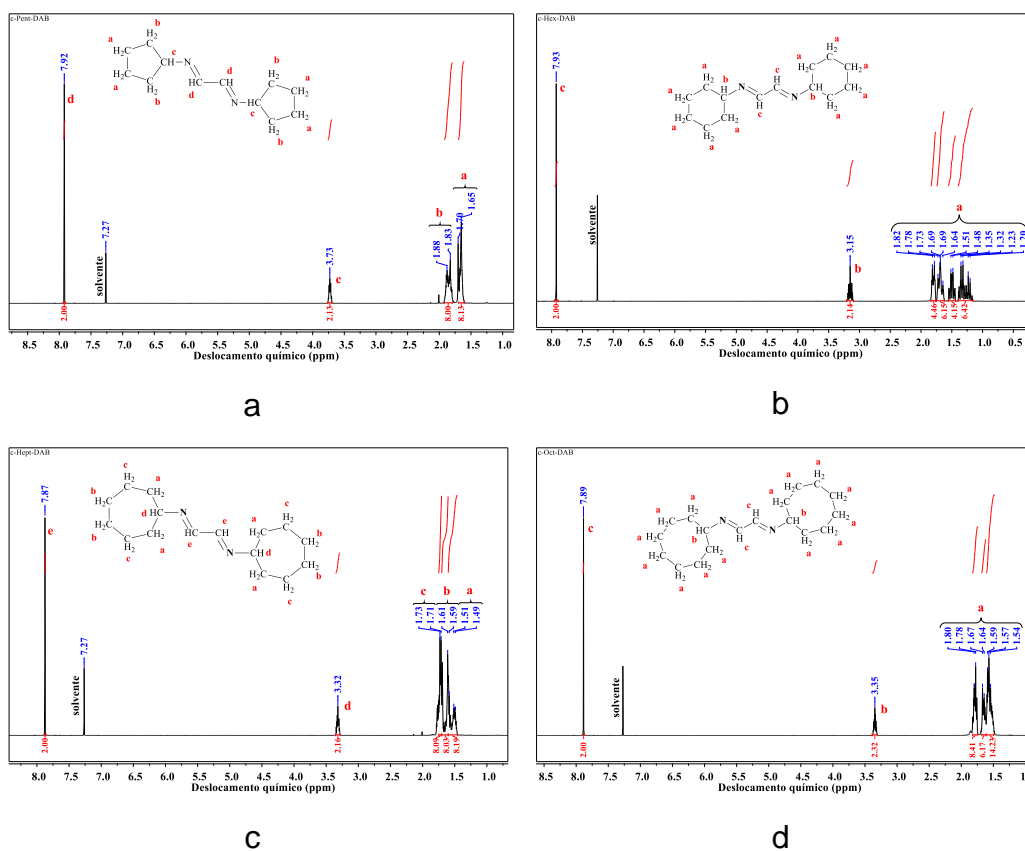


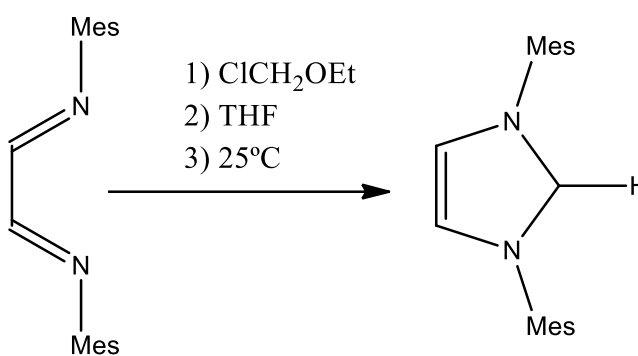
Figura 4. Espectro de RMN de ^1H das diiminas com os substituintes a) ciclopentil, b) cicloexil, c) cicloheptil e d) ciclooctil em CDCl_3 .

Uma outra rota de ciclização de diiminas com substituintes alquilas foi reportada quando tratadas com trietilortoformato a elevadas temperaturas. [38]. Embora esse procedimento tenha sido eficiente quando aplicado a alquilaminas simples, sua extensão para a síntese de sais imidazólicos com substituintes arilas fenil e diisopropil falharam, devido a formação de uma mistura escura, apresentando grande dificuldade para seu processo de purificação, como mostrado na Figura 5.



Figura 5. Produto da síntese proposta por Arduengo *et al.* [38]

A ciclização também não ocorreu com nenhum substituinte cicloaquila, limitando-se apenas ao substituinte mesitil (Esquema 7).



Esquema 7. Reação proposta por Arduengo *et al.* [38]

3.2.3. Método Delaude - 3ª tentativa

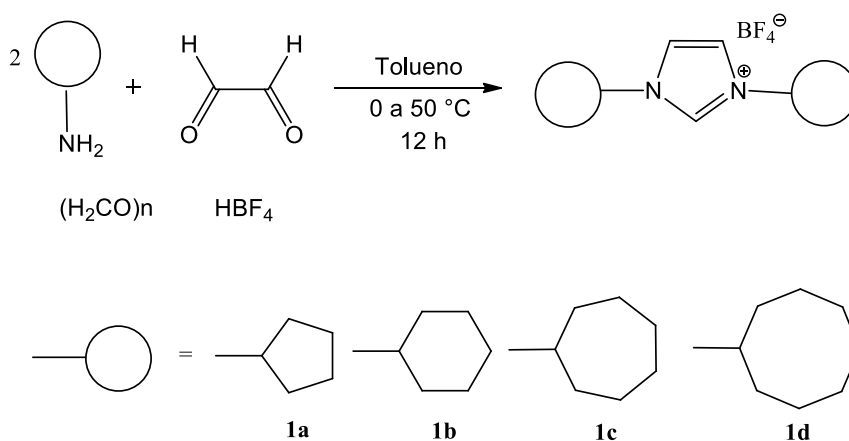
Na síntese de etapa única do IHex.HBF₄, dois equivalentes da cicloexilamina foram inicialmente condensadas com um equivalente de paraformaldeído seguido com o acoplamento realizado pela adição de solução aquosa de Glioxal 40%. Toda reação ocorria via “one-pot” e sem necessidade de método de purificação. [42]

Em um balão de 50 mL foi adicionado o primeiro equivalente de Cicloexilamina (10 mmol, 1,2 mL), tolueno (10 mL) e paraformaldeído (10 mmol, 0,3 g). A mistura foi agitada com uma barra magnética, gerando uma suspensão com aspecto leitoso, durante 30 minutos em temperatura ambiente até quase solubilizar por completo. Então a mistura foi resfriada a 0°C, com o auxílio de um banho de gelo, para a adição do segundo equivalente de amina (10 mmol, 1,2 mL). Após 10 minutos, a solução tornou-se amarela e então foi adicionado, lentamente, solução de ácido tetrafluorobórico (HBF₄, 12,5 mmol, 1,63 mL). Retirou-se o banho de gelo para adição do glioxal (40% solução aquosa, 10 mmol, 1,45 mL), obtendo assim uma solução nebulosa. A mistura foi deixada em um banho de 50°C previamente estabilizada durante o período de, aproximadamente, 12 horas (overnight). No dia seguinte, após resfriar até temperatura ambiente, foi adicionado 10 mL de água e 10 mL de diclorometano, afim de separar a fase orgânica e aquosa. A fase aquosa foi extraída com 3 porções de diclorometano (5 mL cada) para obter o máximo de fase orgânica possível. Logo após o processo de separação, as fases orgânicas foram combinadas e, assim, secas através da adição de sulfato de magnésio (MgSO₄) previamente secado a 125°C, em estufa, por três dias. Depois da filtração a vácuo da fase orgânica seca, foi iniciado o processo de rotaevaporação, obtendo assim um composto de coloração marrom claro. Tal resíduo foi recristalizado utilizando isopropanol, afim de purificar o sal Tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (IHex.HBF₄) (**1b**) na forma de agulhas brancas, obtendo um rendimento de 64,5%. Sendo sua reação de

formação e com outros diferentes grupos cicloalquílicos descritos no Esquema 8.

Além do bom rendimento, esse procedimento foi efetivo para as demais cicloaminas (ciclopentilamina, cicloheptilamina e ciclooctilamina), possibilitando obter ligantes inéditos.

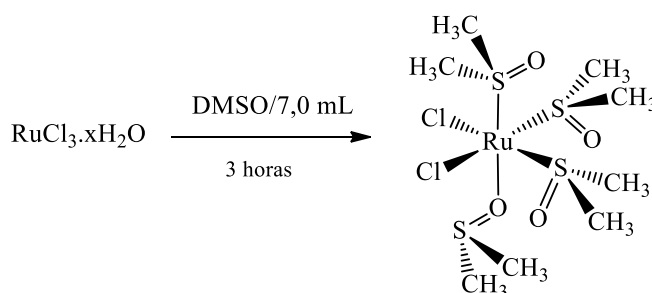
Uma possível proposta para mecanismo de reação foi reportado por Hintermann [39], sugerindo que os anéis imidazólicos eram formados através da 1,5 –dipolar eletrociclização, sendo a única diferença o íon BF_4^- como contra-íon do sal imidazólico formado.



Esquema 8. Síntese dos ligantes N-heterocíclicos **1a-1d**.

3.2.4. Síntese do complexo precursor [RuCl₂(S-dms_o)₃(O-dms_o)]

O RuCl₃.H₂O (400 mg) foi adicionado em dimetilsulfóxido (7 mL) em um balão de fundo redondo de 50 mL previamente preparado via ciclo de vácuo e gás (3 vezes) como mostrado no Esquema 9. A solução de coloração avermelhada foi adicionada em um banho de 140°C durante o período de 3 horas, tornando-se uma solução alaranjada. Em seguida, foi iniciado o processo de evaporação do DMSO, através do rotaevaporador. Após todo DMSO sair da solução, precipita um sólido de coloração amarelada. Para purificar tal composto, foi lavado com acetona previamente borbulhada de N₂ por 3 vezes, desaerada e seco sob vácuo. O rendimento foi de 84%.



Esquema 9. Reação de formação do *fac*-[RuCl₂(S-dms_o)₃(O-dms_o)]

Fonte: Própria autoria.

3.2.5. Síntese dos Complexos [RuCl₂(S-dms_o)₂(IHex)] (2b)

Todo procedimento experimental realizado para a síntese do complexo [RuCl₂(S-dms_o)₂(IHex)] foi sob atmosfera inerte (N₂) utilizando técnicas de Schlenk. O precursor e o ligante Tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (IHex.HBF₄) (**1b**) foram secos durante 12 horas (overnight) em estufa, na temperatura de 40°C. O solvente diclorometano (DCM) foi seco com hidreto de cálcio e destilado.

O THF foi seco com sódio metálico e benzofenona para indicar a secagem do mesmo através da coloração azul intenso. O solvente foi coletado do sistema de destilação através de um balão de duas bocas com torneira de vidro e rolha oca acopladas. Teve-se o cuidado de não permitir entrada de ar atmosférico/umidade ao balão, mesmo no momento da coleta do solvente. Os solventes foram desaerados com N₂ durante 60 min. As bases utilizadas (KOtBu/NaH) foram estocadas sob atmosfera inerte em balões Schlenk. As vidrarias foram deixadas também na estufa por 12 h, afim de evitar a presença umidade.

✓ *1ª Etapa: Desprotonação dos ligantes (1a-1d)*

O ligante IHex·HBF₄ (**1b**) (1 mmol, 320 mg) foi adicionado a um balão Schlenk de 50 mL, juntamente com KOtBu (1,0 mmol, 0,112 g) como agente desprotonante. No entanto o KOtBu não é um bom nucleófilo, o que necessita de aditivo (uso do NaH) para melhorar seu poder nucleofílico [50], desprotonando o ligante imidazólico. Após a adição de quantidade catalítica de NaH no balão reacional, foram realizados 3 ciclos de vácuo/gás. Em seguida, foi adicionado THF seco e deixado sob agitação por 2 horas para o processo de desprotonação e geração do carbeno, como mostrado na Figura 6 e demonstrado a formação do carbeno no Esquema 10.

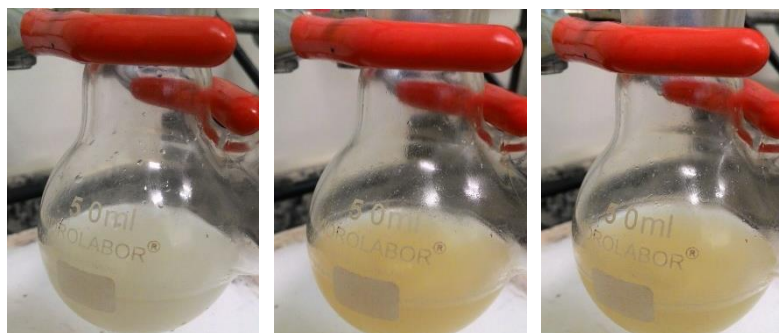
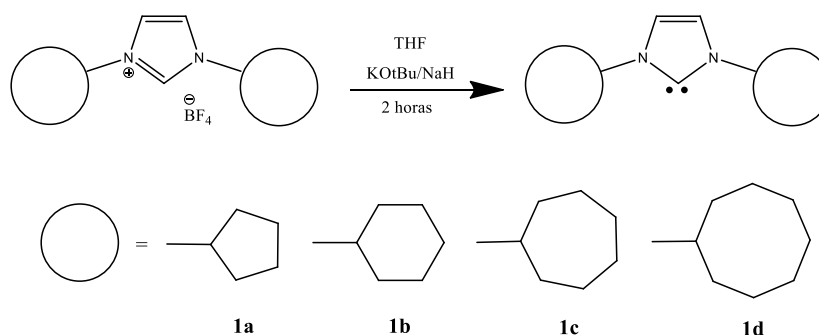


Figura 6. Etapa de desprotonação do ligante no início, uma hora e duas horas depois.



Esquema 10. Etapa de desprotonação do ligante.

Fonte: Própria autoria.

✓ **2ª Etapa: Síntese do complexo**

O precursor $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ (0,72 mmol, 350 mg) foi adicionado em outro balão Schlenk de 50 mL e realizado 3 ciclos de vácuo/gás. Posteriormente, 10 mL de diclorometano (DCM) foi transferido via cânula para o balão contendo o complexo e agitado durante 10 minutos em temperatura ambiente até completa dissolução.

Após o preparo das duas soluções, foi utilizado um filtro de placa porosa, juntamente com Celite®, acoplado ao balão que continha o

precursor, para poder reter o ligante que não sofreu processo de formação de carbeno, como mostrado na Figura 7.

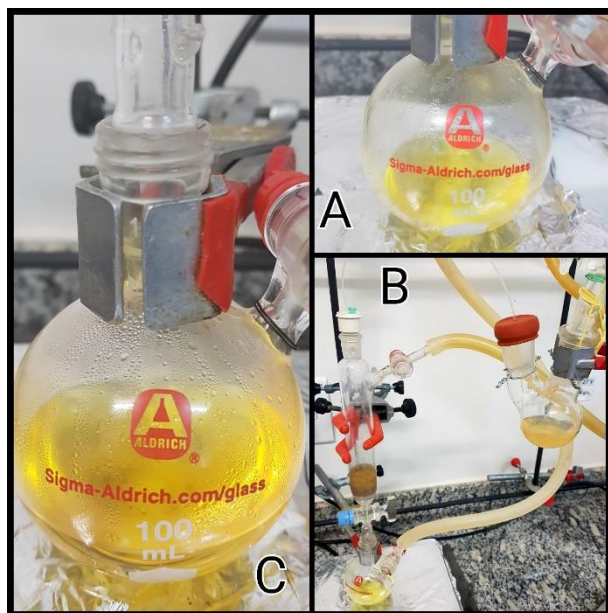
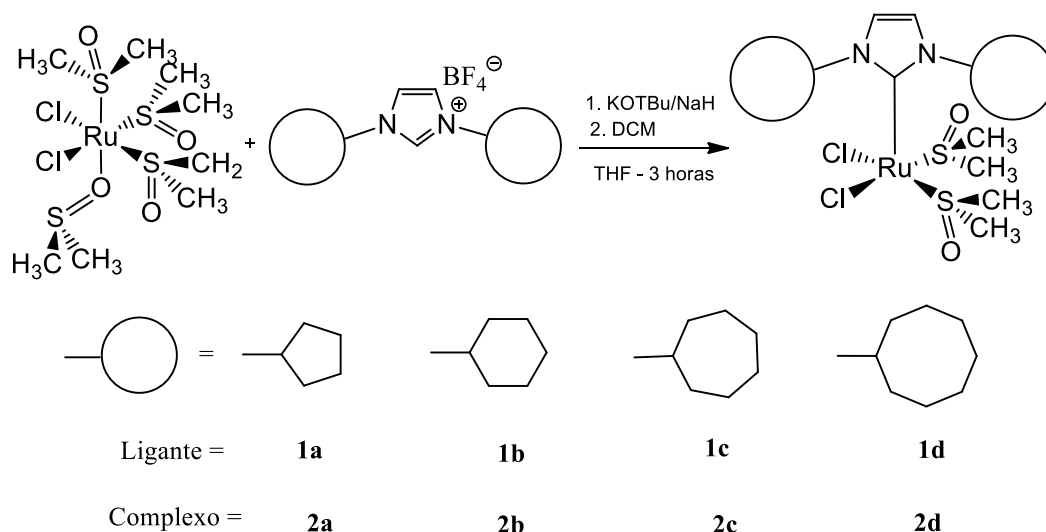


Figura 7. Procedimento de preparo dos complexos: solução do precursor com diclorometano (A), transferência via cânula (B), e solução final (C).

Fonte: Própria autoria.

Realizando todos os procedimentos citados acima, a solução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHex})]$ foi agitada durante 3 horas em temperatura ambiente. Em seguida, foi iniciado o processo de redução de volume do solvente, utilizando gás nitrogênio para evaporar, aos poucos, os solventes presentes na solução.

Assim que foi reduzido quase que totalmente o volume, *n*-pentano, previamente borbulhado, foi adicionado ao balão. Os precipitados (**2a-2d**) foram filtrados e secos via vácuo, pesados e caracterizados como mostrado no Esquema 11.



Esquema 11. Síntese do complexo através da desprotonação do ligante partindo do precursor.

3.3. Reações de polimerização

3.3.1. Polimerização por abertura de anel via metátese - ROMP

Em um experimento típico de ROMP, dissolveu-se 1,1 μmol de complexo em CHCl_3 (2 mL) com uma quantidade apropriada de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA, sob atmosfera inerte. A mistura reacional foi agitada durante um período de 60 minutos, intercalados de 10 em 10 minutos, a 50 $^\circ\text{C}$ num banho de areia (Figura 8). Assim que finalizava o tempo, foram adicionados 5 mL de metanol e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa de vácuo a 40 $^\circ\text{C}$ até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata com um erro de 10% no máximo. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.

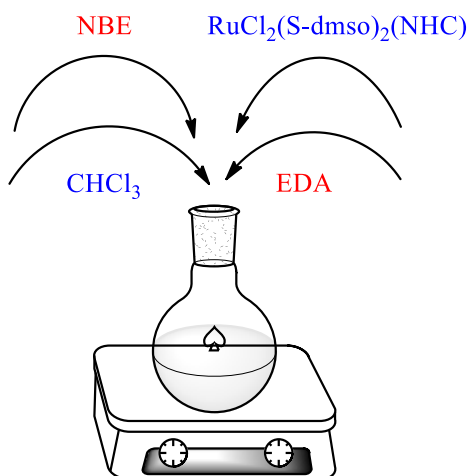


Figura 8. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.

Fonte: Própria autoria.

3.3.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP via acompanhamento cinético

Em um experimento típico de ATRP, 30 mg de complexo (**2a-2d**) foram colocados em um tubo de Schlenk contendo uma barra magnética e vedado por um septo de borracha. Três ciclos de vácuo/gás foram realizados antes de serem adicionadas quantidades apropriadas de monômero (MMA) (8,0 a 10,6 mmol), iniciador (EBI/B) (0,003 mmol a 0,004 mmol), dicloroetano (1 mL) e anisol (1 mL). Todos os líquidos foram manuseados com seringas secas sob nitrogênio. A mistura reacional foi imediatamente imersa num banho de areia previamente aquecido até à temperatura desejada. As polimerizações foram conduzidas a 85 °C. As alíquotas foram retiradas sistematicamente da reação após intervalos de tempo e diluídas em THF na presença do sequestrador de radicais (TEMPO) (Figura 9). Parou-se a polimerização quando a mistura reacional se tornou muito viscosa. Acompanhou-se a conversão dos polímeros por cromatografia gasosa (CG) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos através da cromatografia por permeação em gel (GPC).

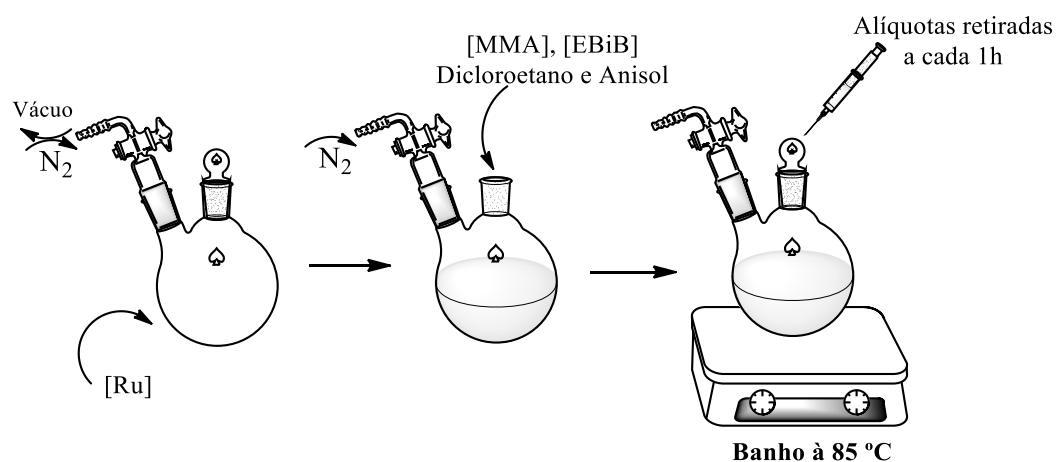


Figura 9. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4. Instrumentação e Análises

3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas com diferentes sais, sendo o KBr escolhido devido a sua janela de interesse, já que as medidas foram feitas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ e 120 varreduras. Este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/ DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP, que se encontra na Central de Laboratórios. Para todas as análises, as amostras foram preparadas sob forma de pastilha de brometo de potássio (KBr) na razão 1:100 de complexo/KBr.

3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1$ °C 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 e os estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \cdot 10^{-4}$ M dos compostos em clorofórmio (CHCl_3) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, PerkinElmer, Lambda 14P. Este equipamento encontra-se na Central de Laboratórios da FCT/UNESP.

3.4.4. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204. Os experimentos foram realizados em CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos da ordem de 10^{-3} mol L^{-1} , sob atmosfera de argônio, utilizando uma célula eletroquímica com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl, Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) ($0,1$ mol. L^{-1}) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento

pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.4.5. Cromatografia gasosa (CG)

As conversões das reações de polimerização no acompanhamento cinético da ATRP foram determinadas a partir da concentração de monômero residual medida por cromatografia gasosa (CG) utilizando um cromatógrafo de gás Shimadzu GC-2010 equipado com um detector de ionização de chama e uma espuma de 30 m (0.53 mm ID, espessura de filme de 0,5 μm) Supelco fundido Coluna capilar de sílica. Adicionou-se anisol à polimerização e utilizou-se como padrão interno. Condições de análise: temperatura do injetor e do detector, 250 °C; Temperatura ambiente, 40 °C (4 min), 20 °C min^{-1} até 200 °C, 200 °C (2 min). Este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT - UNESP.

3.4.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

As massas moleculares e a distribuição do massa molecular dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um degaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, $\varnothing = 8,0$ mm). O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a 40 °C com um fluxo de 1,0 mL min^{-1} . Para análises, as amostras dos polímeros retiradas diretamente da reação foram solubilizadas em THF e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 μm) antes de serem injetadas para a análise.

Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos ligantes IPent.HBF₄ (1a), IHex.HBF₄ (1b), IHept.HBF₄ (1c) e IOct.HBF₄ (1d)

4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro na região do infravermelho compara as principais bandas dos reagentes cicloalquilaminas, glioxal e do ligante de interesse (Figura 10 – 13). No espectro da amina observa-se bandas de absorção fraca em 3350 e 3273 cm⁻¹ que correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica de N-H. A banda referente à deformação angular simétrica no plano de N-H é observada entre 1572 e 1644 cm⁻¹ e possui absorção larga com intensidade forte. As bandas em 2875 e 2952 cm⁻¹ características da deformação axial de C-H que compõe a amina cíclica estão presentes no espectro do ligante, comprovando que o anel foi mantido. Ainda no espectro da amina também encontra-se na região de 1300 à 1380 cm⁻¹ a banda referente a deformação angular simétrica de CH₂. [41]

No espectro do glioxal, destaca-se o estiramento C=O atribuído as vibrações de deformação em 1644 cm⁻¹, responsável pela região onde ocorrerá adição nucleofílica, juntamente com as cicloalquilaminas, para uma das etapas de formação do anel imidazólico. [41]. Outro forte indício da formação dos ligantes **1a-1d** é a ausência dessa banda em 1666 cm⁻¹ nos seus espectros, além do estiramento das bandas 522 cm⁻¹, 534 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 1085 cm⁻¹ e em 1559 cm⁻¹, atribuída a deformação angular do B-F, ao estiramento assimétrico do B-F e C=C [41], respectivamente, como destacado na Figura 14.

De acordo com a literatura, para compostos imínicos, a vibração que fornece maior indicativo para a formação dos ligantes é o estiramento da ligação do grupo azometina (C=N), na qual ocorre em 1635 cm^{-1} . [41]

Na sequência encontram-se os espectros na região do infravermelho dos ligantes sintetizados **1a-1d**, no qual bandas similares com as mesmas atribuições foram identificadas.

Na Tabela 2 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção na região do IV dos ligantes.

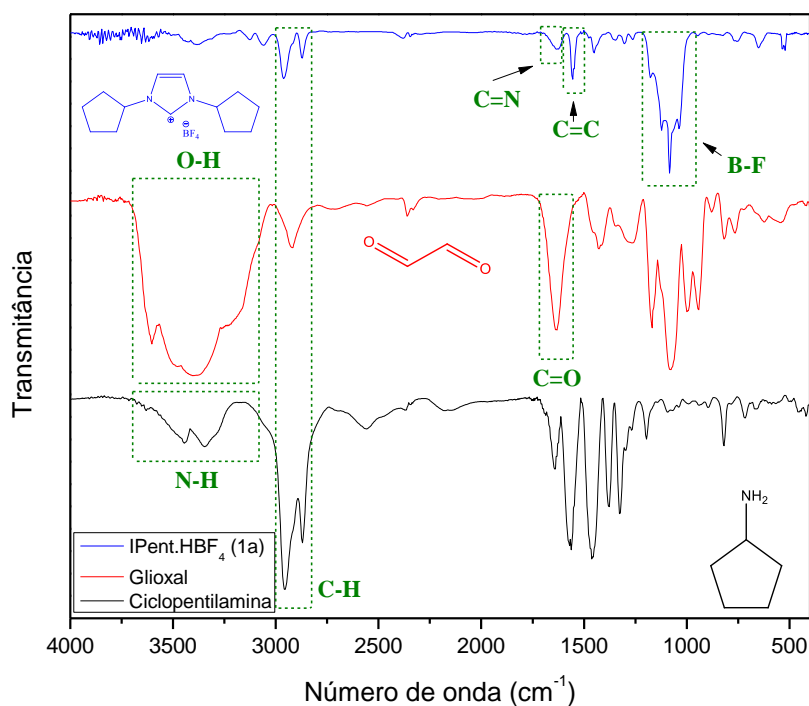


Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclopentilamina (preto), glioal 40% (vermelho) e o ligante **1a** diluídos em pastilha de KBr 1:100.

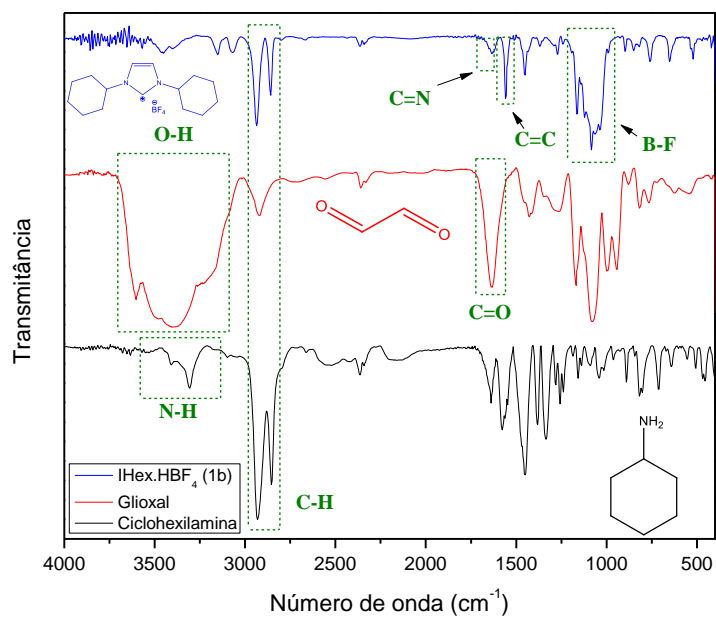


Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclohexilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante **1b** diluídos em pastilha de KBr 1:100.

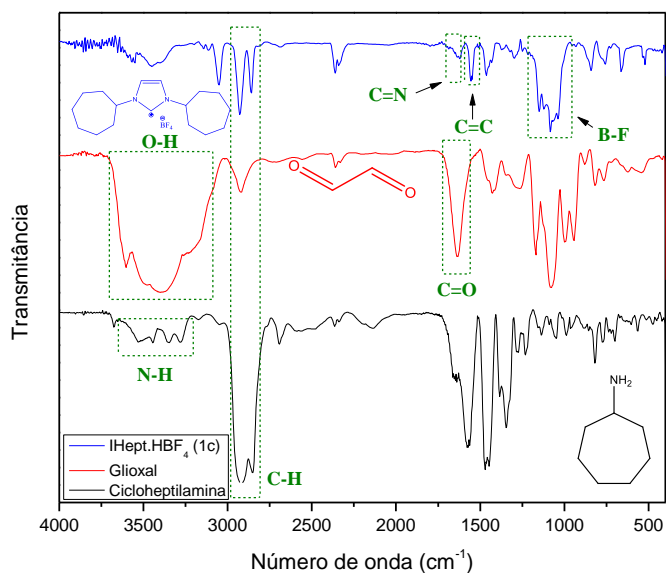


Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho da cicloheptilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante **1c** diluídos em pastilha de KBr 1:100.

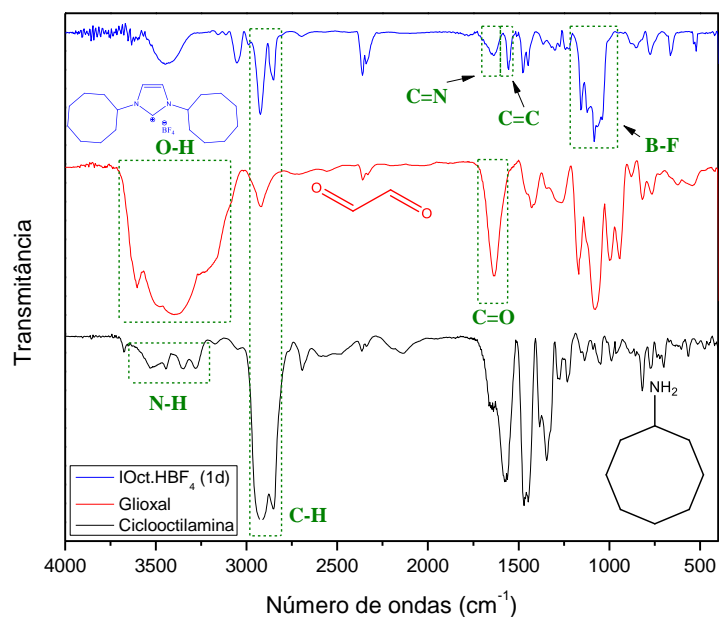


Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho da ciclooctilamina (preto), glioxal 40% (vermelho) e o ligante **1d** diluídos em pastilha de KBr 1:100.

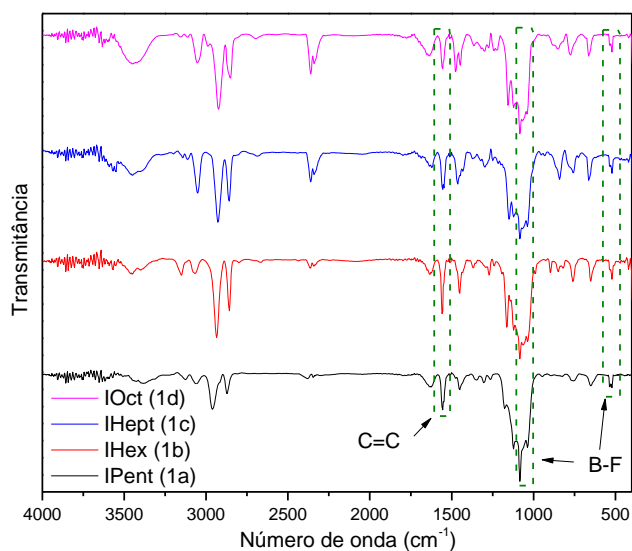


Figura 14. Comparação dos Espectro vibracional na região do infravermelho dos ligantes **1a** (preto), **1b** (vermelho), **1c** (azul) e **1d** (rosa) diluídos em pastilha de KBr 1:100.

Tabela 2. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes **1a-1d**.

Ligante	Bandas/atribuições (cm⁻¹)
1a	1562 $\nu(\text{C}=\text{C})$
	1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	2734 $\nu(\text{C}-\text{H})$
	1030, 1084 $\nu(\text{B}-\text{F})$
	522, 534 $\nu(\text{B}-\text{F})$
1b	1559 $\nu(\text{C}=\text{C})$
	1635 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	2928 $\nu(\text{C}-\text{H})$
	1033, 1083 $\nu(\text{B}-\text{F})$
	522, 534 $\nu(\text{B}-\text{F})$
1c	1552 $\nu(\text{C}=\text{C})$
	1630 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	2921 $\nu(\text{C}-\text{H})$
	1033, 1085 $\nu(\text{B}-\text{F})$
	522, 534 $\nu(\text{B}-\text{F})$
1d	1558 $\nu(\text{C}=\text{C})$
	1644 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	2923 $\nu(\text{C}-\text{H})$
	1034, 1084 $\nu(\text{B}-\text{F})$
	522, 534 $\nu(\text{B}-\text{F})$

4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

As Figuras 15 - 18 mostram os espectros de RMN de ^1H do ligantes **1a-1d** em CDCl_3 e a Tabela 3 sumariza os sinais/quantidades dos hidrogênios presentes na em cada molécula. Os multipletos observados na região de δ 1,0 a 2,5 ppm são atribuídos aos hidrogênios metilênicos dos anéis alifáticos. O quintupeto que aparece entre δ 4,00 a 5,00 ppm é referente aos hidrogênios que se encontram na ligação entre os nitrogênios do anel imidazólico e os anéis alifáticos. Já no deslocamento químico que varia entre δ 7,25 a 7,5 ppm é atribuído aos hidrogênios presentes na dupla ligação entre carbonos do anel imidazólico. Por fim, o sinal de δ 8,8 a 9,0 ppm refere-se ao hidrogênio do carbono C_2 do anel imidazólico. Todas as atribuições foram realizadas e adaptadas de acordo com a caracterização do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico já reportado na literatura.[42].

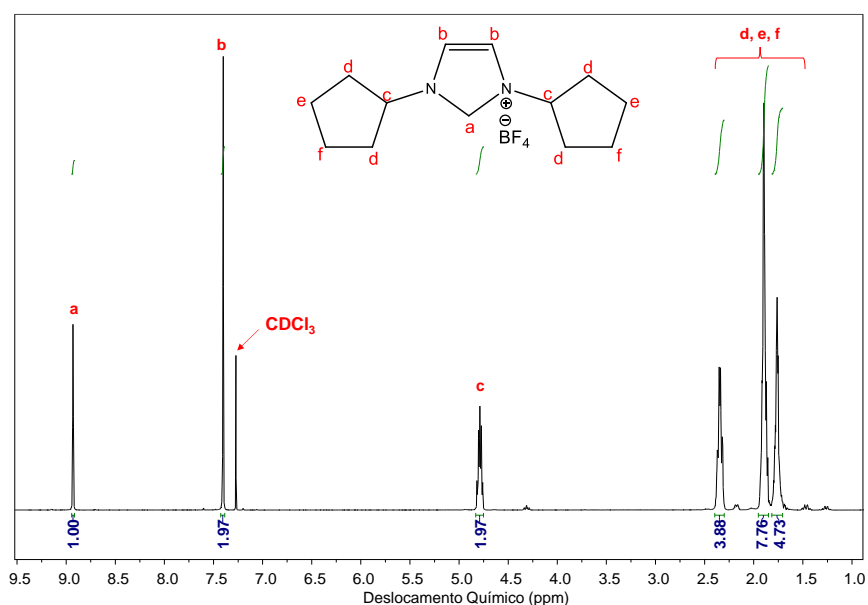


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (**1a**) em CDCl_3

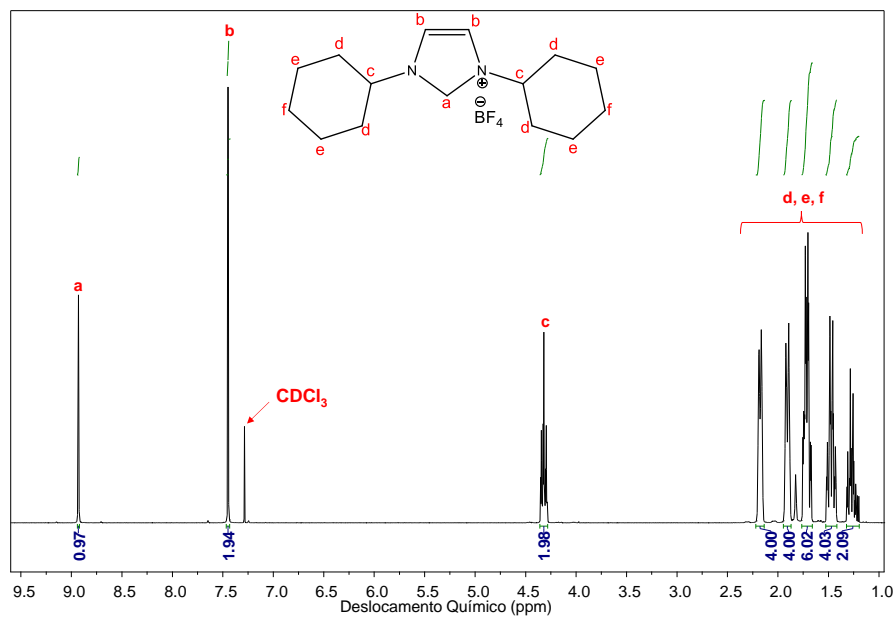


Figura 16. Espectro de RMN de ¹H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (**1b**) em CDCl₃.

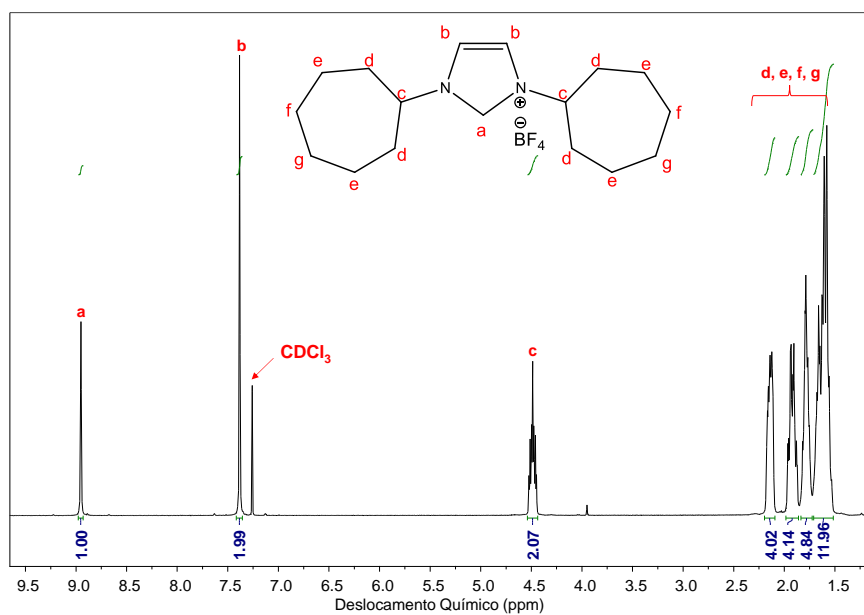


Figura 17. Espectro de RMN de ¹H do ligante tetrafluoroborato 1,3-dicicloheptilimidazólico (**1c**) em CDCl₃.

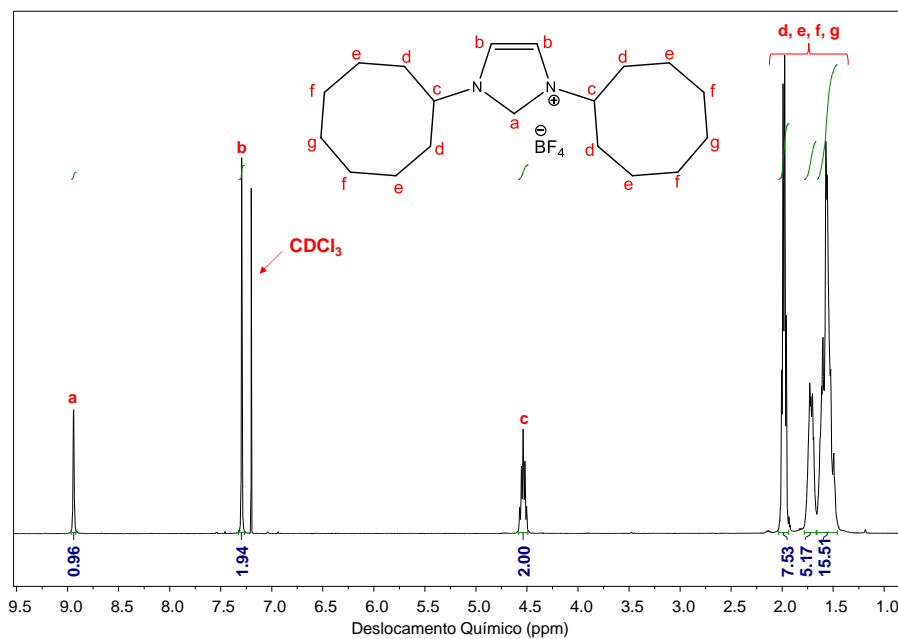


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclooctilimidazólico (**1d**) em CDCl_3 .

Tabela 3. Valores/atribuição dos deslocamento químico para RMN de ^1H representados para os ligantes **1a-d**.

Ligante	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) átomo
1a	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,7 – 2,4 (d-f) (8 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	4,75 – 4,82 (c) (2 H)
	$\text{C=C}^{\text{imidazólico}}$	7,38 – 7,41 (b) (2 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	8,92 – 8,94 (a) (1 H)
1b	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	1,25 – 2,25 (d-f) (10 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	4,28 – 4,36 (c) (2 H)
	$\text{C=C}^{\text{imidazólico}}$	7,43 – 7,46 (b) (2 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	8,92 – 8,94 (a) (1 H)
1c	$\text{CH}_2^{\text{heptil}}$	1,5 – 2,2 (d-g) (12 H)
	$\text{CH-N}^{\text{heptil}}$	4,5 – 4,6 (c) (2 H)
	$\text{C=C}^{\text{imidazólico}}$	7,36 – 7,42 (b) (2 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	8,92 – 9,00 (a) (1 H)
1d	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,5 – 2,10 (d-g) (14 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	4,5 – 4,6 (c) (2 H)
	$\text{C=C}^{\text{imidazólico}}$	7,26 – 7,34 (b) (2 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	8,9 – 9,0 (a) (1 H)

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

Após a análise na região do infravermelho e realizado a ressonância magnética nuclear, os ligantes **1a-1d** foram também caracterizados por UV-Vis, como mostrados nas Figura 19. Através dos espectros é possível observar similaridade na comparação entre os ligantes (**1a-1d**), averiguando também um deslocamento da banda de maior absorção.

É observado uma intensa absorção na região de 240 cm^{-1} , onde observa um leve deslocamento de acordo que o grupo cicloalquílico é

aumentado. Tais transições ocorre para 241 nm (**1a**), 243 nm (**1b**), 244 nm (**1c**) e 245 nm (**1d**). Outra leve absorção observada na região de 330 cm^{-1} é observado em todos os espectros dos ligantes. Tais absorções são atribuídas a natureza intraligante (IL), sendo a de maior absorção transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e o de menor absorção do tipo $n \rightarrow \pi^*$ [44-47], como ilustrado na Tabela 6.

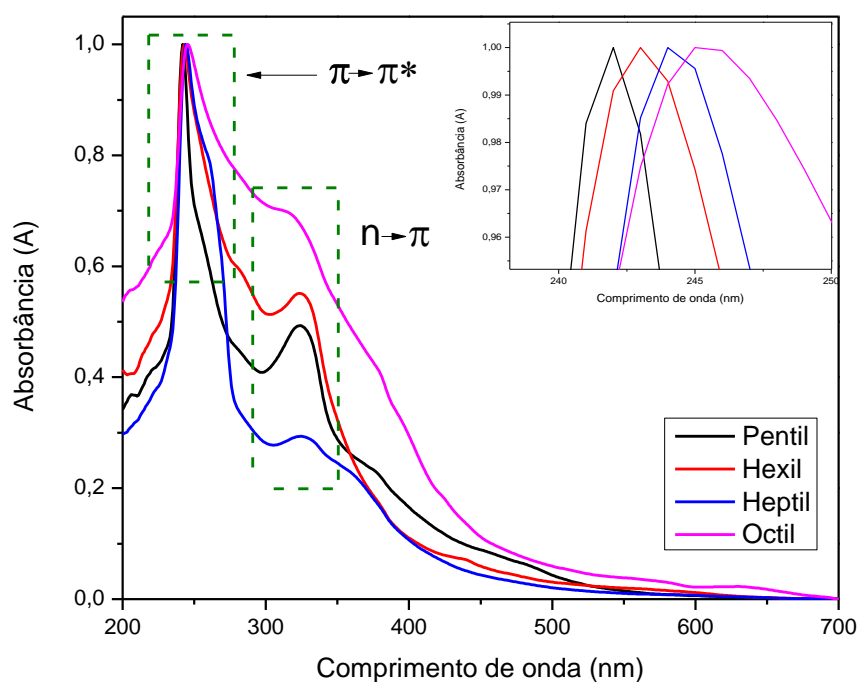


Figura 19. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos ligantes **1a** (preto), **1b** (vermelho), **1c** (azul) e **1d** (rosa) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{NHC}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2. Caracterização dos complexos $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IPent})$ (2a), $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHex})$ (2b), $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IHept})$ (2c) e $\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2(\text{IOct})$ (2d)

4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As Figura 20-23 mostram os espectros vibracionais dos complexos **2a-2d** e os dados de estiramentos/atribuições estão sumarizados na Tabela 4. Nota-se que há estiramentos $\nu(\text{CH})$ de grupos metilas representadas na região de maior energia (3158 a 2851 cm^{-1}), oriundos do ligante e dos grupos metílicos que perfazem a molécula de DMSO presentes no precursor.

A banda correspondente ao estiramento da ligação $\nu(\text{SO})$ do DMSO livre (1026 cm^{-1}) desdobra-se no espectro do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$, originando bandas em 1121 e 1026 cm^{-1} e em 924 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 [41,43].

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 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}](\text{PF}_6)_2$, por exemplo [41], onde $\nu(\text{SO}) = 1045 \text{ cm}^{-1}$, por exemplo. Isto evidencia uma competição dos três dmsO pelos elétrons $d\pi$ do Ru(II), que faz diminuir a retrodoação- π Ru(II) \rightarrow 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 [41-44].

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 cm^{-1} no espectro do dmsO livre, sofrem deslocamentos para energias maiores no espectro do complexo ($\nu_{\text{as}}(\text{CSC}) = 711 \text{ cm}^{-1}$) e ($\nu_{\text{s}}(\text{CSC}) = 681$

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 [40,45]. Outros estiramentos importantes para o complexo estão representados na região de 1556 cm^{-1} , característico de ligação C=C, e 1644 cm^{-1} , referente ao grupo azometina (C=N) ausente no espectro do precursor e o deslocamento das mesmas quando o precursor sofre coordenação do ligante em sua esfera, deslocando tais bandas para região de maior número de onda, mostrando através de fortes indícios que houve a coordenação do carbeno *N*-heterocíclico no centro metálico.

Por fim, a ausência dos sinais em 935-928, 480, e 1035 e 1083 cm^{-1} , representados pelo estiramento Ru-O (O-dms), estiramento S=O e o estiramento assimétrico do B-F, contra-íon presente nos ligantes 1a-1d, respectivamente, geram fortes indícios que houve um acoplamento do carbeno heterocíclico na esfera de coordenação do precursor, sendo todas as atribuições realizadas de acordo com a literatura [41].

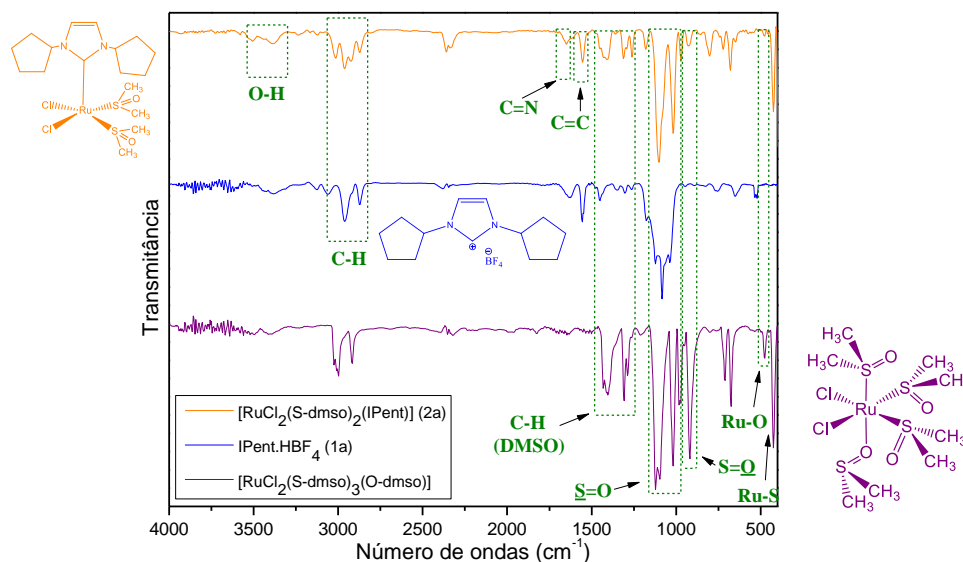


Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclopentilimidazólico (azul) e complexo [RuCl₂(S-dms)₂(IPent)] (Laranja).

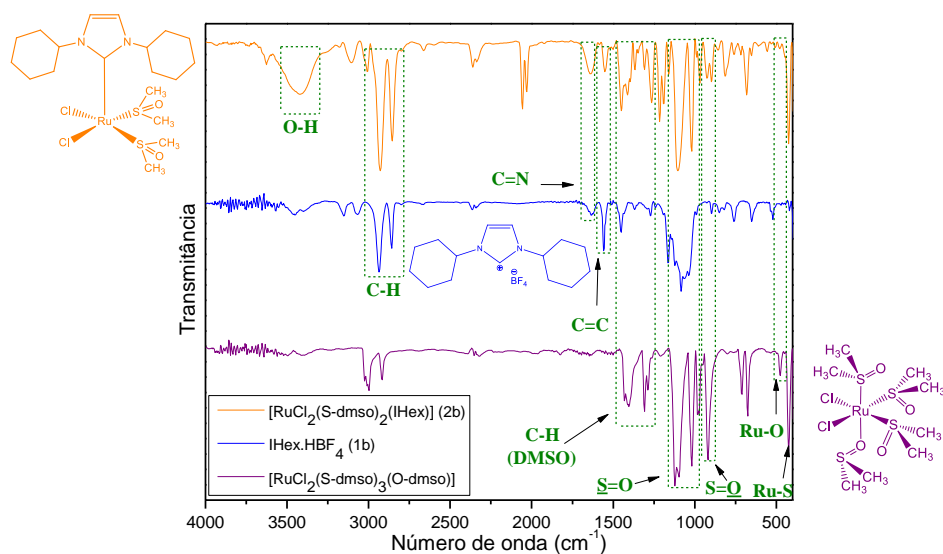


Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclohexilimidazólico (azul) e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{IHex})]$ (Laranja).

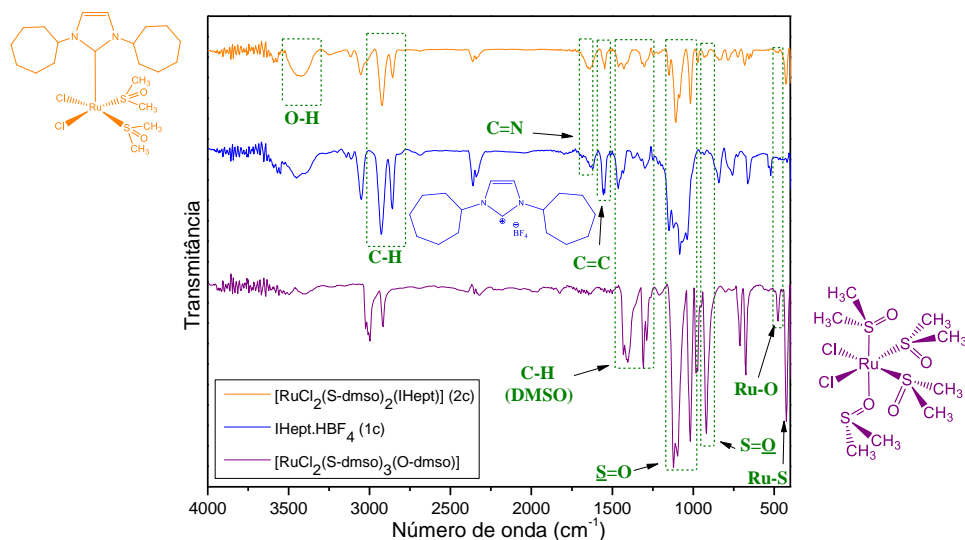


Figura 22. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-dicicloheptilimidazólico (azul) e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})_2(\text{IHept})]$ (Laranja).

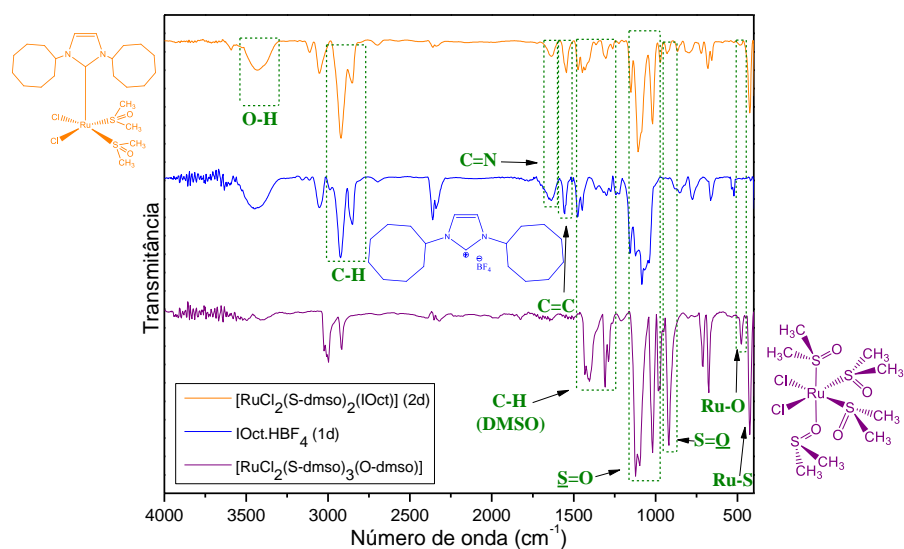


Figura 23. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor (Roxo), ligante tetrafluoroborato 1,3-diciclooctilimidazólico (Azul) e complexo [RuCl₂ (S-dmso)₂(IOct)] (Laranja).

Tabela 4. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos **2a-2d**.

Complexo	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
2a	1552	v(C=C)
	1649	v(C=N)
	1102, 1022	v(<u>S</u> =O)
	428	v(Ru-S)
	Ausente	v(B-F)
2b	1552	v(C=C)
	1644	v(C=N)
	1102, 1018	v(<u>S</u> =O)
	428	v(Ru-S)
	Ausente	v(B-F)
2c	1549	v(C=C)
	1651	v(C=N)
	1105, 1017	v(<u>S</u> =O)
	428	v(Ru-S)
	Ausente	v(B-F)
2d	1548	v(C=C)
	1638	v(C=N)
	1102, 1025	v(<u>S</u> =O)
	428	v(Ru-S)
	Ausente	v(B-F)

4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 para os complexos **2a-2d** são apresentados nas Figuras 24-27 e a Tabela 5 sumariza os sinais/quantidades dos hidrogênios presentes nos compostos. Os hidrogênios metilênicos (CH_2) do substituinte *N*-cicloalquil aparecem entre δ 1,0 - 2,5 ppm como multipletos. Seguindo a ordem crescente de acidez, um singlete na região de δ 3.5 ppm é atribuído aos grupos CH_3 dos ligantes DMSO coordenados pelo átomo de enxofre. Nesta mesma região também são observados sinais adicionais possivelmente proveniente de impurezas relacionadas a degradação dos carbenos durante a etapa de desprotonação. Um quintupletos aparece na região de 5,3 ppm atribuído aos hidrogênios que se encontram na ligação entre os nitrogênios do anel imidazólico e os anéis alifáticos, seguido pelo o aparecimento de um singlete em δ 7,2 ppm atribuído aos hidrogênios presentes na dupla ligação entre carbonos do anel imidazólico. Esses dois últimos hidrogênios sofreram um pequeno deslocamento para baixo campo após a coordenação do NHC ao centro metálico quando comparado com o NHC livre.

Como citado previamente, os espectros de RMN de ^1H dos ligantes **1a-1d** apresentam um singlete para o hidrogênio do carbono C_2 do anel imidazólico situado na região de δ 8,9 a 9,0 ppm. Tais sinais estão ausentes nos complexos **2a-2d** confirmando a coordenação carbeno *N*-heterocíclico ao centro metálico.

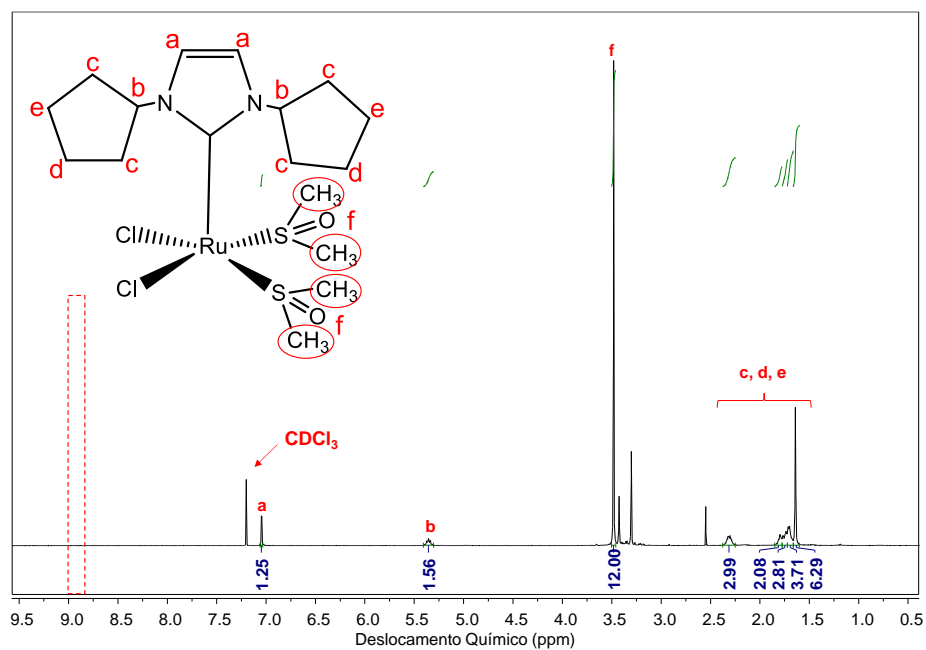


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2a** em CDCl_3 .

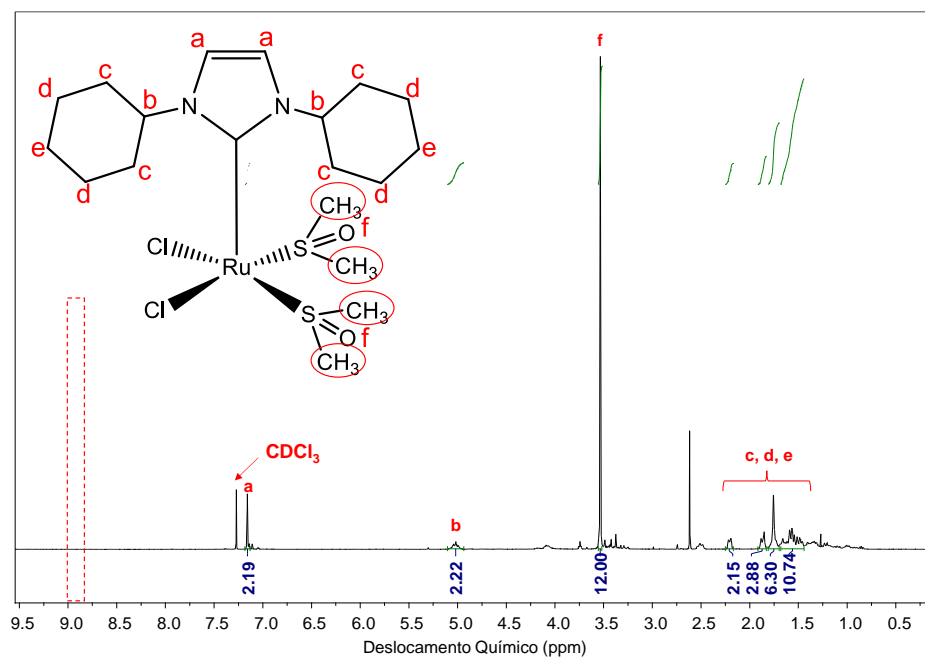


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2b** em CDCl_3 .

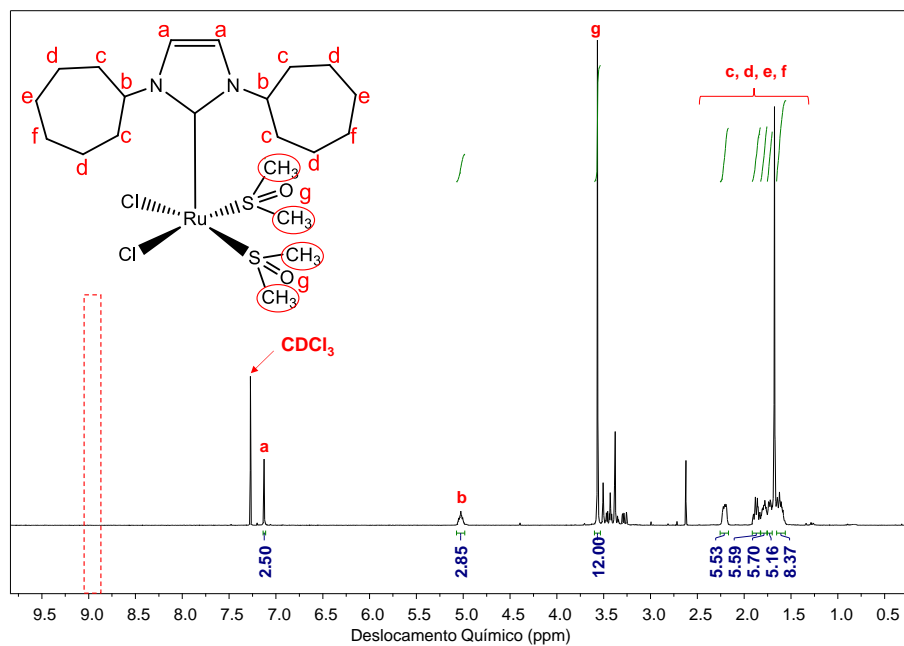


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2c** em CDCl_3 .

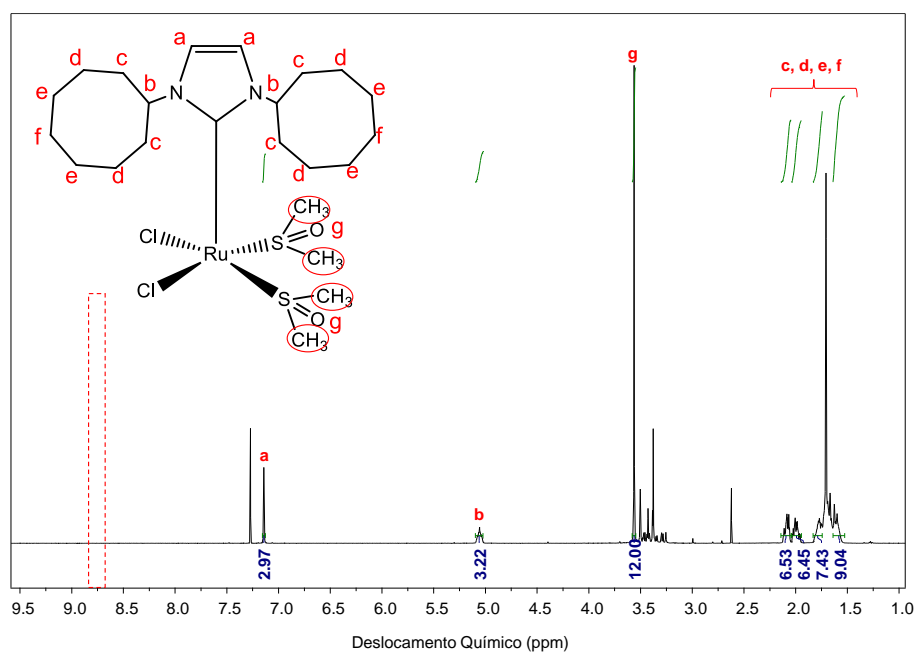


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2d** em CDCl_3 .

Tabela 5. Valores de deslocamento químico e atribuições para RMN de ^1H representados para os complexos **2a-2d**.

Complexo	Grupo	δ (ppm)
2a	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,5 – 2,4 (c-e) (16 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	5,25 – 5,50 (2 H)
	$\text{C=C-H}^{\text{Pentil}}$	7,0 – 7,2 (a) (2 H)
	$-\text{CH}_3^{\text{DMSO}}$	3,4 – 3,5 (g) (12 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	Ausente
2b	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	1,50 – 2,25 (c-e) (20 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	5,25 – 5,50 (2 H)
	$\text{C=C-H}^{\text{Hexil}}$	7,0 – 7,2 (a) (2 H)
	$-\text{CH}_3^{\text{DMSO}}$	3,4 – 3,5 (g) (12 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	Ausente
2c	$\text{CH}_2^{\text{Heptil}}$	1,5 – 2,4 (c-e) (24 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Heptil}}$	5,25 – 5,50 (2 H)
	$\text{C=C-H}^{\text{Heptil}}$	7,0 – 7,2 (a) (2 H)
	$-\text{CH}_3^{\text{DMSO}}$	3,4 – 3,5 (g) (12 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	Ausente
2d	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,5 – 2,4 (c-e) (28 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	5,25 – 5,50 (2 H)
	$\text{C=C-H}^{\text{Octil}}$	7,0 – 7,2 (a) (2 H)
	$-\text{CH}_3^{\text{DMSO}}$	3,4 – 3,5 (g) (12 H)
	$\text{CH=N}^{\text{imidazólico}}$	Ausente

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

Após a análise na região do infravermelho, os complexos **2a-2d** foram também caracterizados por UV-Vis, como mostrados nas Figuras 28 - 31. Através dos espectros é possível observar diferenças entre os complexos sintetizados, o complexo precursor e os ligantes (**1a-1d**), havendo deslocamento da banda de maior absorção.

É observado um deslocamento mais pronunciado na banda de transição interna do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (DMSO) [44]; situada em 247 nm para o precursor. Tais transições ocorrem em 244 nm (**2a**), 245 nm (**2b**), 244 nm (**2c**) e 244 nm (**2d**), ou seja, deslocam-se para um menor comprimento de onda, sofrendo assim um deslocamento hipsocrômico, destacados nas Figuras 28 - 31.

Esse fator pode ser atribuído a força do ligante NHC, uma vez que estes por definição são doadores eletrônicos muito fortes por efeito sigma, e não retiram densidade por efeito de retrodoação- π . Corroborando com tal situação, todos os ligantes NHC's são substituídos com grupos cicloalquílicos, da qual possui alta densidade eletrônica devido ao grupos metilênicos presentes nos substituintes dos ligante NHC.

Além do deslocamento da banda intraligante dos complexos, foram observadas a transição eletrônica em 305 nm, sendo atribuída ao tipo d-d (transição centrada no metal - MC) e 358 nm, transição atribuída ao tipo d - π^* (MLCT) do precursor [44-47].

Nota-se que houve um deslocamento nas bandas d-d dos complexos, corroborando com o fato da coordenação do ligante com o centro metálico, formando uma nova espécie diferente do precursor. No entanto é quase imperceptível, sendo necessário um zoom para melhor visualização como mostrado na Figura 32.

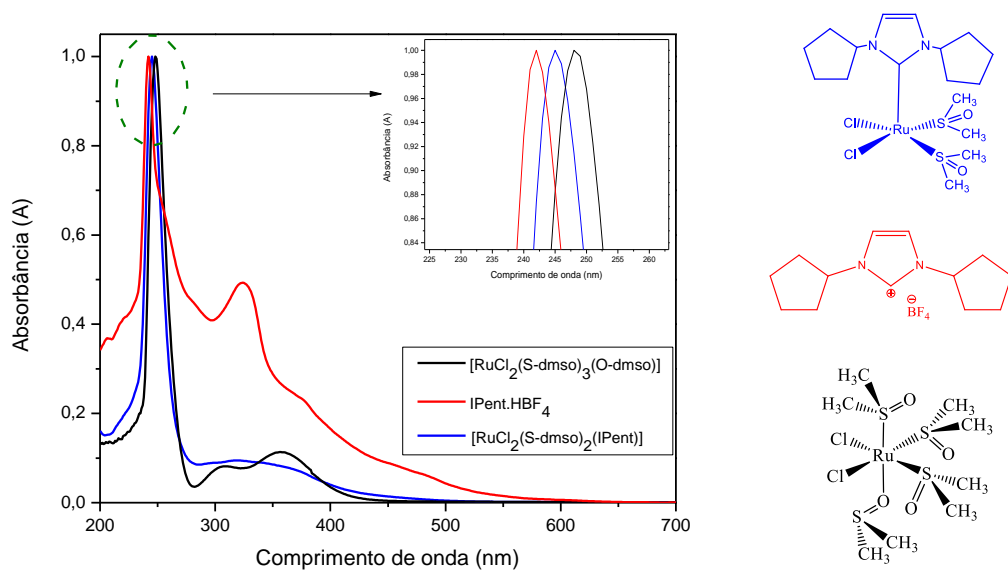


Figura 28. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2a** (azul), o ligante **1a** (vermelho) e precursor (preto) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

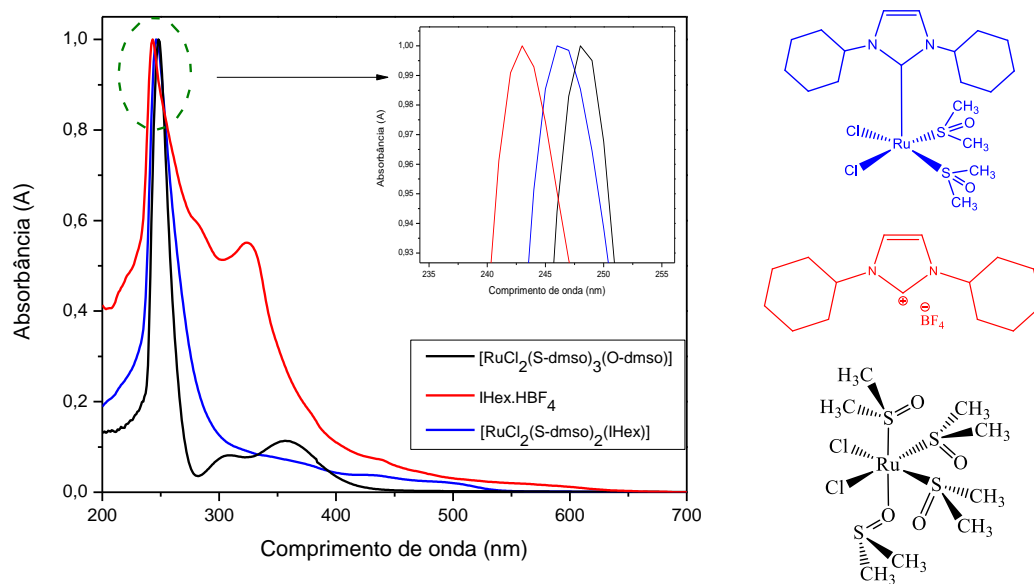


Figura 29. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2b** (azul), o ligante **1b** (vermelho) e precursor (preto) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

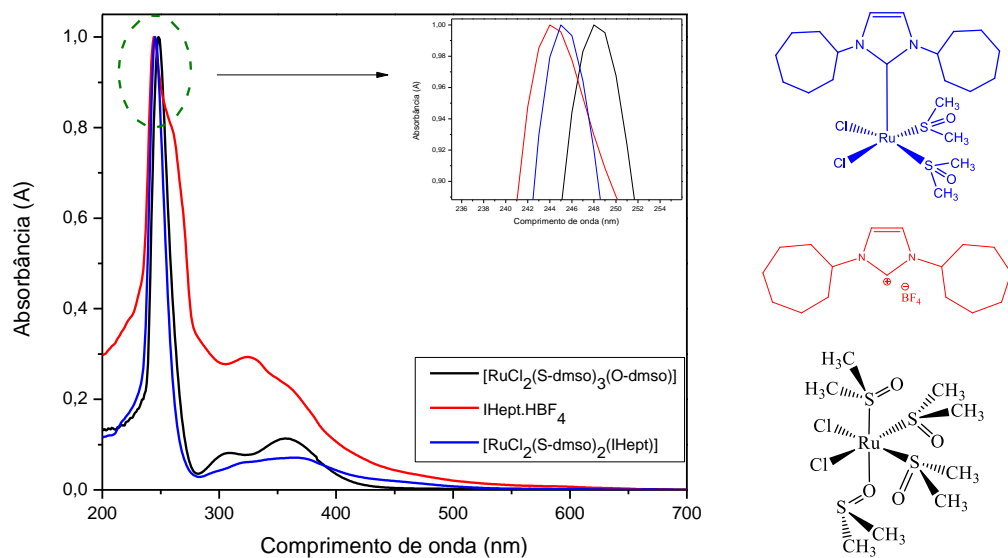


Figura 30. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2c** (azul), o ligante **1c** (vermelho) e precursor (preto) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

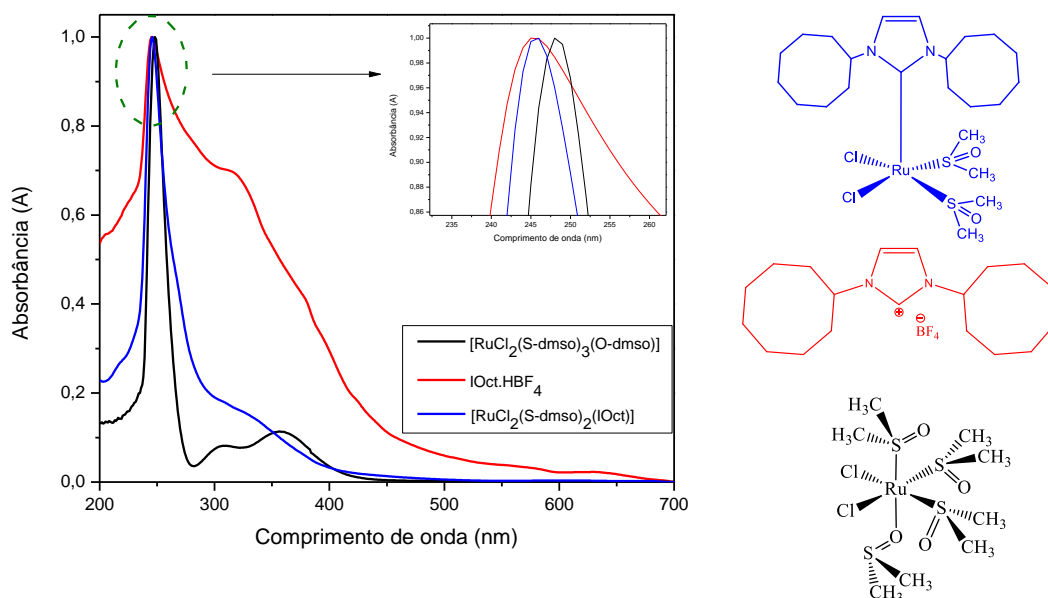


Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2d** (azul), o ligante **1d** (vermelho) e precursor (preto) em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

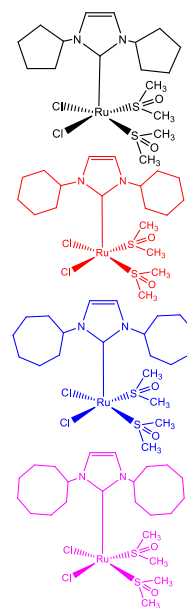
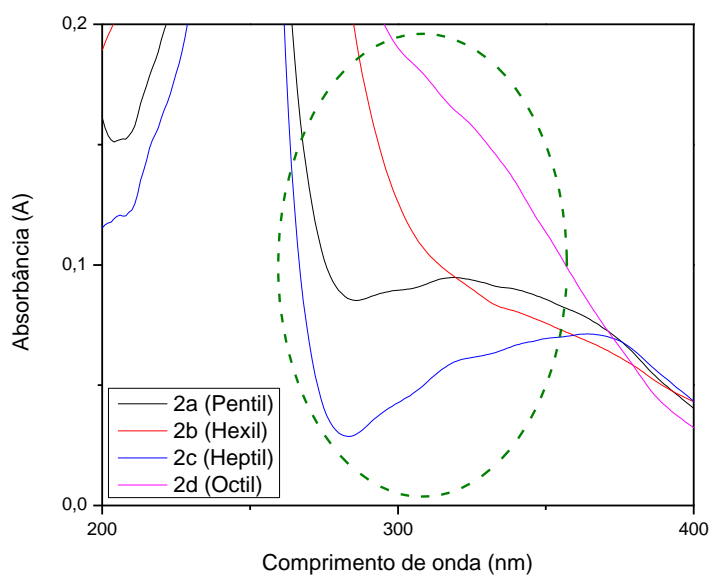


Figura 32. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **2a-2d** para visualização das transições d-d.

Tabela 6. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para ligantes **1a-2d** e os complexos **2a-2d**.

Compostos	Bandas/atribuições (nm)		
	Precursor	Ligante (1a-1d)	Complexo (2a-2d)
1a/2a	248 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	242 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	244 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	305 (d-d)	324 ($n \rightarrow \pi^*$)	298 (d-d)
	357 (MLCT)		317 (MLCT)
1b/2b	248 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	243 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	245 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	305 (d-d)	323 ($n \rightarrow \pi^*$)	317 (d-d)
	357 (MLCT)		343 (MLCT)
1c/2c	248 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	243 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	244 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	305 (d-d)	326 ($n \rightarrow \pi^*$)	297 (d-d)
	357 (MLCT)		319 (MLCT)
1d/2d	248 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	244 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	244 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	305 (d-d)	319 ($n \rightarrow \pi^*$)	296 (d-d)
	357 (MLCT)		318 (MLCT)

4.2.4. Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico dos complexos **2a-2d** foi estudado por voltametria cíclica na faixa de potencial de 0 a 1,6 V em solução de clorofórmio com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ contendo 0,1 mol.L⁻¹ de *n*-Bu₄NPF₆ como eletrólito suporte. Os voltamogramas cíclicos dos complexos **2a-2d** (Figura 34) mostram que os quatro complexos apresentam pares redox com picos de potenciais anódicos na região de 0,5 a 0,8 V correspondentes ao par redox Ru^{II}/Ru^{III} (Tabela 7). Notou-se que os complexos **2a-2d** mostraram menores valores de potencial de oxidação quando comparado ao par redox Ru^{II}/Ru^{III} irreversível do complexo

precursor $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{O-dmsso})]$, com potencial de oxidação em 1,54 V e potencial de redução em 0,77 V [46], como ilustrado na Figura 33.

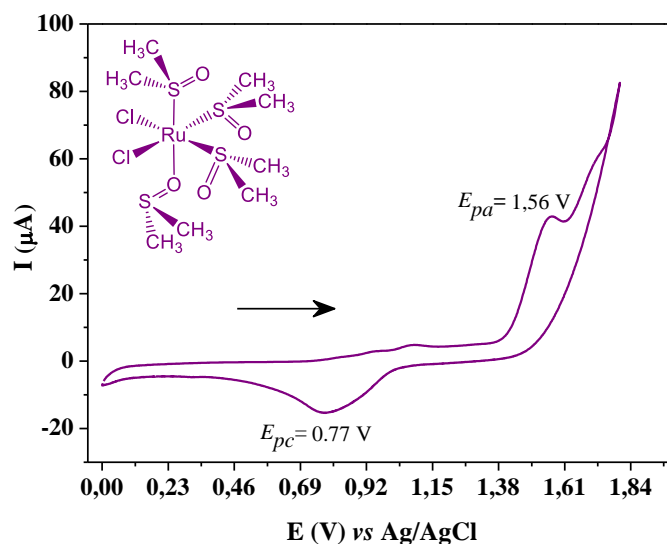


Figura 33. Voltamograma cíclico precursor $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsso})_3(\text{O-dmsso})]$ em clorofórmio. Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0 a 1,8 V; $[\text{Ru}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vale a pena ressaltar que o processo redox do precursor esteve ausente no voltamograma dos complexos **2a-2d**, dando fortes indícios da formação de uma nova espécie química com diferente potencial.

As diminuições nos valores de potencial do par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ para os complexos **2a-2d** em relação ao complexo precursor são consistentes, uma vez que houve a substituição de um ligante π -receptor (S-dmsso) e um ligante π -doador (O-dmsso) por um excelente σ -doador (NHC-Cicloalquil) na esfera de coordenação do metal.

A reversibilidade eletroquímica do par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ dos complexos **2a-2d** é de extrema importância para que eles apresentem melhor desempenho como catalisador nas reações de ATRP, já que é necessário que o complexo oxide (Ru^{III}) e depois volte para seu estado de

dormência (Ru^{II}). Por isso, foram calculados os valores das diferenças de potencial (ΔE_p) para os pares encontrados. Na literatura são apresentados critérios que precisam ser obedecidos para que os processos eletroquímicos sejam considerados reversíveis. Um desses critérios é o cálculo da variação de energia potencial pela equação: $|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n$. Segundo essa equação, a variação precisa ser igual a $0,059/n$ onde n é o número de elétrons envolvidos no processo. Como ocorre uma adição oxidativa de um elétron (Ru^{II}-Ru^{III}), quanto mais próximo o valor de $0,059$ V da variação de potencial, maior o caráter reversivo do complexo formado. [47] De acordo com os valores calculados de picos anódicos (E_{pa}) e picos catódicos (E_{pc}), os complexos **2a-2d** não possuem processos eletroquímicos totalmente reversíveis, sendo assim, os complexos **2a-2d** enquadram-se como processos ditos quase-reversíveis, já que o valor é próximo da constante de Nernst.

Em geral, observa-se um deslocamento na direção catódica dos potenciais de oxidação (E_{ox}) dos complexos **2a-2d**, deslocando à medida que o grupo CH₂ aumenta no substituinte clicloalquila, devido a capacidade de doação de elétrons desses substituintes via indutivo.

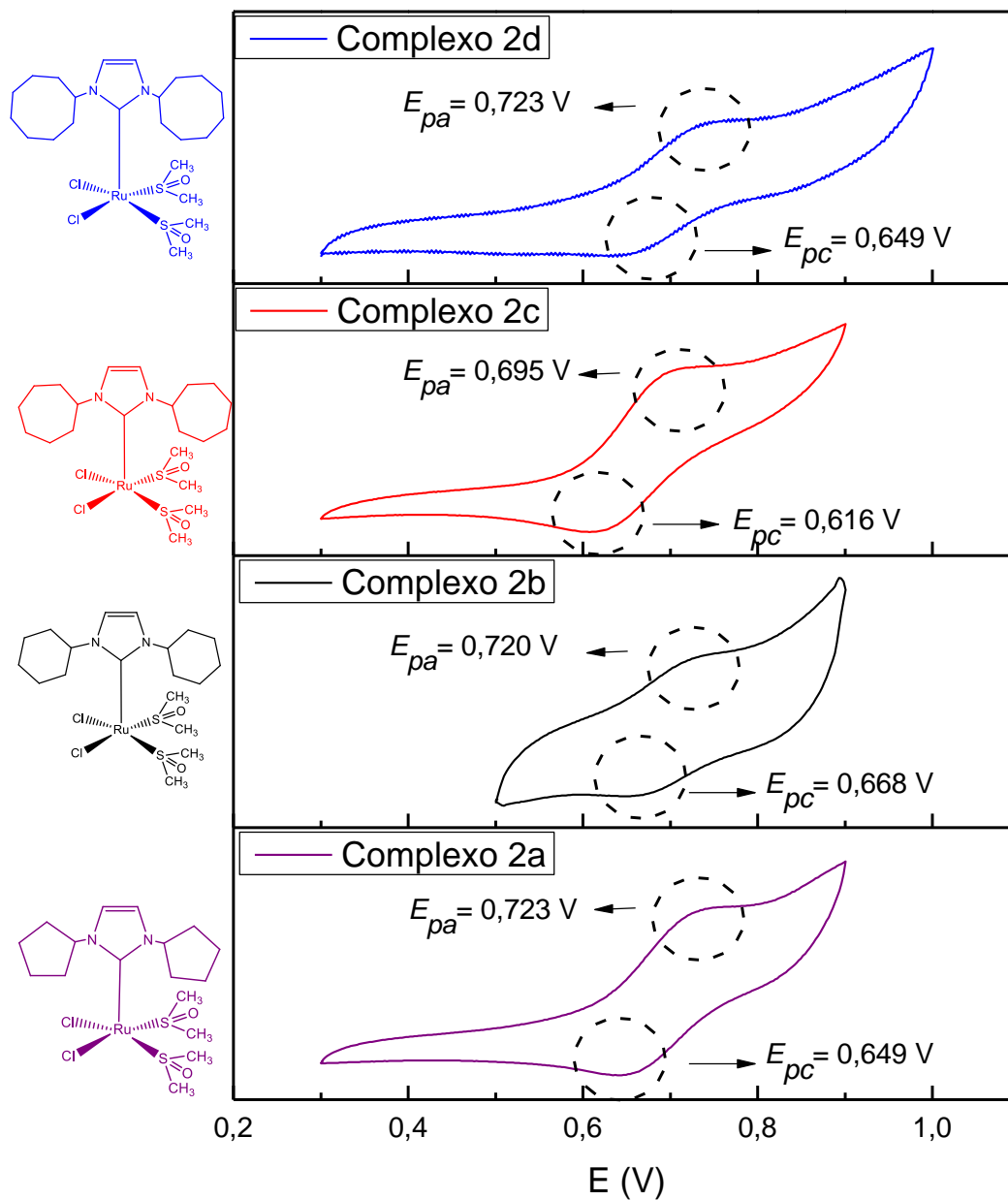


Figura 34. Voltamograma cíclico dos complexos **2a** (roxo), **2b** (preto), **2c** (vermelho) e **2d** (azul) em clorofórmio. Velocidade de varredura de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; $[\text{Ru}] = 5,0 \times 10^{-3}$ M; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1$ M.

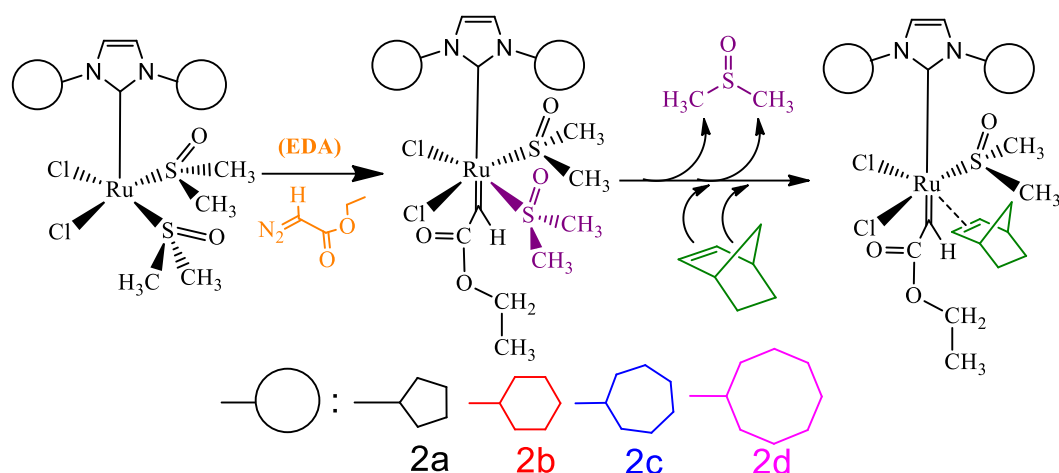
Tabela 7. Valores dos potenciais obtidos através dos voltamogramas cíclicos dos complexos **2a-d**.

Complexo	CV			
	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)
2a	0,726	0,641	0,683	0,085
2b	0,720	0,668	0,694	0,052
2c	0,695	0,616	0,655	0,079
2d	0,723	0,649	0,686	0,074

4.3. Reações de ROMP de NBE

Na Tabela 8 estão resumidos os resultados da ROMP de NBE com complexos **2a-2d** como precursor catalítico na presença de 5μL de EDA com [NBE]/[Ru] = 5000 a 50 °C. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos (10, 20, 30, 40, 50 e 60 min). A Figura 35 mostra a variação nos valores de rendimento dos polímeros isolados em função do tempo, no qual observa-se um aumento do rendimento com aumento do tempo de polimerização para todos os complexos avaliados (**2a-2d**).

Inicialmente, esperava-se que a atividade catalítica dos complexos estudados (**2a-2d**) em ROMP de NBE aumentasse a medida que o grupo CH₂ aumentasse nos substituintes cicloalquilas, acreditando que o sinergismo carbeno→Ru→olefina fosse favorecido para ativação mais eficiente da olefina (NBE). Contudo, a atividade catalítica desses complexos frente a ROMP de NBE mostra um comportamento inverso, com aumento do complexo **2d** (ciclooctil) para o complexo **2a** (ciclopentil). Acreditamos que essa ordem de reatividade dos complexos possa estar associada a uma dependência estérica na etapa de iniciação. Como os complexos **2a-2d** tratam-se de complexos penta-coordenados, para o sucesso da ROMP precisa-se da labilização de um ligante *cis*-posicionado ao metal-carbeno, como ilustrado no Esquema 12.



Esquema 12. Proposta de mecanismo da polimerização de norborneno via ROMP através dos complexos **2a-2d** com labilização do DMSO cis-posicionado para entrada de norborneno.

Afim de se buscar um melhor entendimento do mecanismo da etapa de iniciação, a reação de ROMP de NBE com os complexos **2a-2d** foi realizada na presença de excesso de DMSO (5 μ L de EDA com [NBE]/[Ru] = 5000 por 60 min a 50 °C), no qual nenhum rendimento de poliNBE foi observado. Essa inércia indica que a etapa de iniciação envolve a saída de um ligante S-DMSO no eixo equatorial.

Desta maneira, o efeito estérico gerado pelo substituinte alquílico (Octil) contribuiu para dificultar a entrada de norborneno na esfera de coordenação, o que prejudica o rendimento da polimerização, explicando a diminuição dos valores de rendimento na seguinte ordem: **2d** < **2c** < **2b** < **2a**.

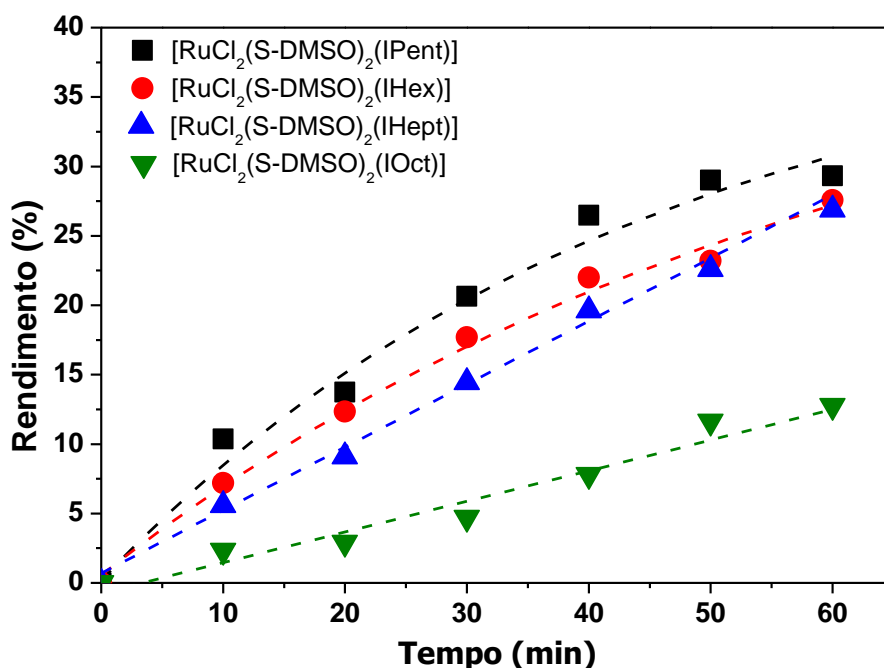


Figura 35. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos **2a-2d**; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $[EDA]/[Ru] = 28$ a 50 °C.

O sinergismo $NHC \rightarrow Ru \rightarrow S-DMSO$ torna a etapa de iniciação muito lenta, formando poliNBE com largo IPD. Esses valores de IPD de cerca de 3,0 podem ser associados a uma possível ineficiência da etapa de iniciação; ou seja, o grande sinergismo torna-se prejudicial porque a coordenação da olefina ao centro de rutênio depende da saída do ligante DMSO que deveria ser rápida e uniforme. Conseqüentemente, ocorre crescimento da cadeia antes de que todas as unidades de Ru tenham iniciado as reações de ROMP. Dessa forma, ocorre uma grande dispersão no tamanho das cadeias de polímeros. Embora os valores de IPD tenham sido largos, os poliNBEs isolados mostraram distribuições de massa molecular monomodais com massas molares no intervalo de $2,2 \cdot 10^3$ a $5,7 \cdot 10^3$ g mol⁻¹.

Tabela 8. Rendimento, M_n e IPD de poliNBE sintetizado com os complexos **2a-2d** em função do tempo; 5 μL de EDA, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 50 $^\circ\text{C}$.

Complexo	Tempo (min)	Rend. (%)	$M_n (10^3 \text{ g mol}^{-1})$	IPD
2a	10	10.3	2.4	1.63
	20	13.7	4.5	2.78
	30	20.6	4.2	3.11
	40	26.5	4.1	3.16
	50	29.0	4.0	3.17
	60	29.3	5.4	3.98
2b	10	7.2	4.0	2.57
	20	12.3	5.7	2.74
	30	17.7	4.3	3.50
	40	22.0	5.1	3.43
	50	23.2	4.5	3.54
	60	27.6	5.2	3.19
2c	10	5.6	2.2	1.66
	20	9.1	2.4	2.14
	30	14.5	2.8	2.24
	40	19.6	3.1	2.55
	50	22.6	3.9	3.17
	60	26.9	3.3	3.27
2d	10	2.3	3.8	1.82
	20	2.9	5.5	2.73
	30	4.7	4.6	2.28
	40	7.8	5.1	2.86
	50	11.6	4.3	2.62
	60	12.8	5.1	3.01

4.4. Reações de ATRP de MMA

A polimerização de MMA via ATRP com os complexos **2a-2d** foram realizadas em função do tempo usando EB/B como iniciador com uma razão molar $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$ à 85 °C. Os valores de conversão de MMA aumentam em função do tempo em todos os casos (Figura 36). A polimerização de MMA com **2a** alcança uma conversão máxima de 47% de poliMMA, essa conversão quase dobra quando a polimerização é mediada por **2d**, alcançando aproximadamente 80% de poliMMA em 12 horas.

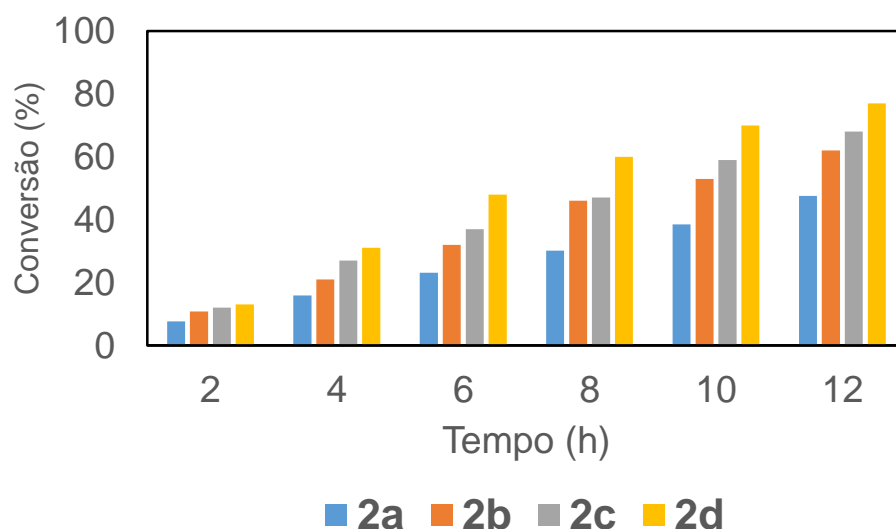


Figura 36. Dependência dos valores de conversão em função do tempo na ATRP de MMA usando os complexos **2a-2d**; $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$ à 85 °C.

Quando analisando a cinética de polimerização de MMA mediada pelos os complexos **2a-2d**, uma correlação linear do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ em função do tempo foi observada (Figura 37), evidenciando uma reação de pseudo-primeira ordem. A correlação linear entre a dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ e o tempo de reação ($r^2 = 0,992, 0,985, 0,990$ e $0,994$

para **2a**, **2b**, **2c** e **2d**, respectivamente) indica claramente que a concentração de radicais permanece constante durante a polimerização de MMA, com constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) igual a $1,52 \times 10^{-5}$, $2,29 \times 10^{-5}$, $2,73 \times 10^{-5}$ e $3,70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para **2a**, **2b**, **2c** e **2d**, respectivamente. Neste caso, ao contrário das reações de ROMP, a atividade catalítica dos complexos estudados (**2a-2d**) em ATRP de MMA aumentou a medida que o grupo CH_2 aumentou nos substituintes cicloalquilas: **2a** < **2b** < **2c** < **2d**, acredita-se que a forte doação- σ do carbeno $\rightarrow \text{Ru}$ tenha favorecido a reação do catalisador com o iniciador (ativação) ou espécie dormente (propagação). Essa ordem de reatividade observada indica que o mecanismo de ATRP mediado pelos complexos **2a-2d** parece não envolver a labilização de ligantes DMSO da esfera de coordenação, como mostrado no Esquema 13.

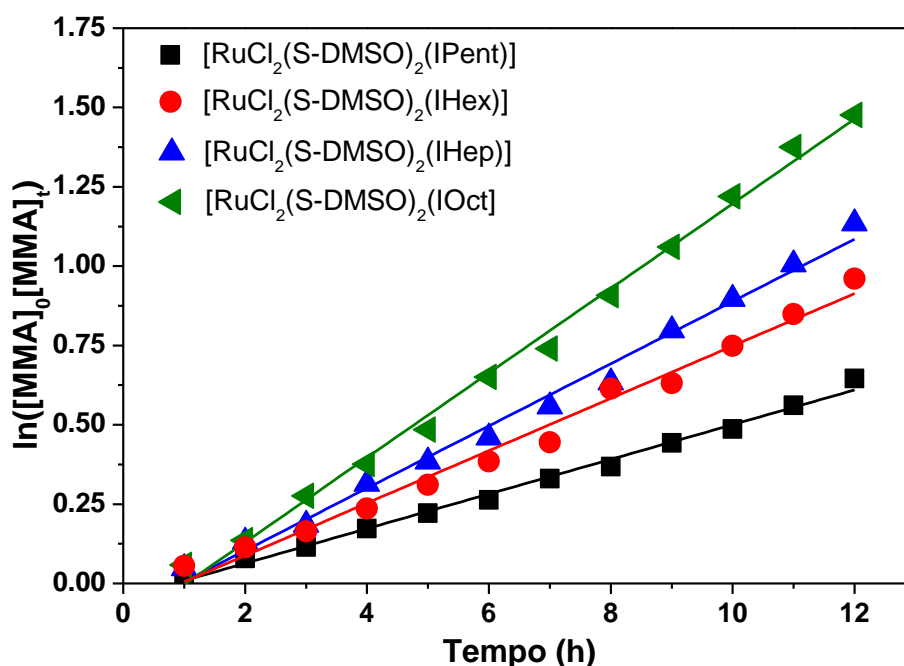
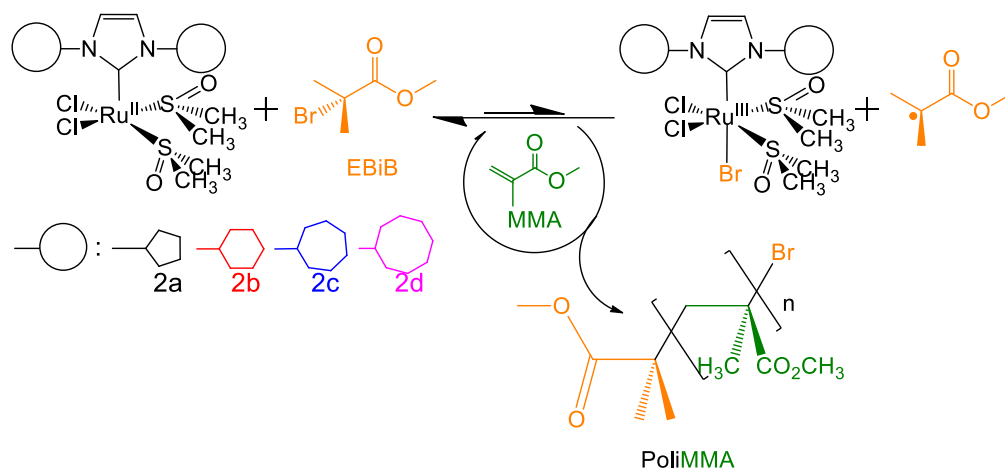


Figura 37. Dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ para os complexos **2a-2d**; $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$.



Esquema 13. Proposta de mecanismo da polimerização de MMA via ATRP através dos complexos **2a-2d**.

A partir da Figura 37, pode ser observado que as massas moleculares de poliMMA obtidas da ordem de 10^4 g mol⁻¹ com os complexos **2a-2d** aumentam em função da conversão de MMA. Contudo, as massas moleculares de poliMMA obtidas experimentalmente foram muito maiores do que aquelas previstas teoricamente em todos os casos. A diferença das massas moleculares experimentais e teóricas são de uma ordem de grandeza e as massas moleculares que mais se aproximaram do teórico foram obtidas com o complexo **2d**. Esses resultados corroboram com os valores de polidispersidade (IPD) dos polímeros, uma vez que distribuições de massas moleculares mais estreitas foram obtidas na seguinte ordem: **2a** > **2b** > **2c** > **2d**, o qual indica o grau de controle das polimerizações mediada por esses complexos.

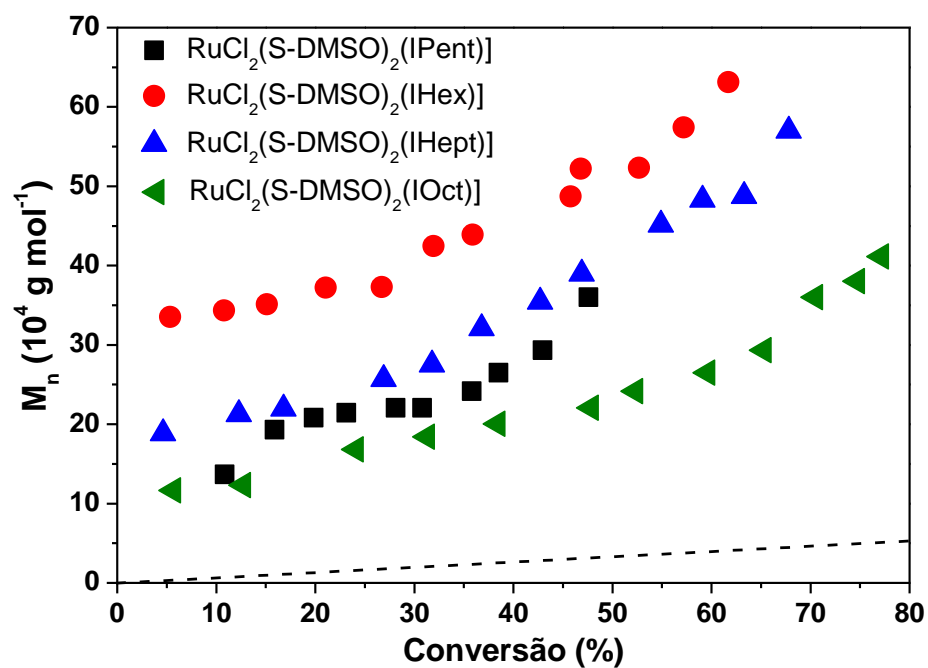


Figura 38. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos **2a-2d**; $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1$, $M_{n,th} = [MMA]/[EBiB] \times M_{w,MMA} \times \text{Conversão}$ (linha pontilhada).

Tabela 9. Dados de conversão, M_n e IPD de poliMMA sintetizado com os complexos **2a-2d** em função do tempo; $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$ à 85 °C.

Complexo	Tempo (h)	Conversão (%)	M_n (10^4 g mol ⁻¹)	IPD
2a	2	7.6	15.5	1.92
	4	15.9	19.3	1.79
	6	23.1	21.4	1.68
	8	30.8	22.0	1.66
	10	38.5	26.4	1.62
	12	47.6	36.0	1.45
2b	2	10.8	34.3	1.43
	4	21.0	37.2	1.38
	6	31.9	42.4	1.36
	8	45.8	48.7	1.31
	10	52.7	52.3	1.20
	12	61.7	63.1	1.17
2c	2	12.3	21.2	1.31
	4	26.9	25.6	1.21
	6	36.8	32.1	1.15
	8	46.9	38.9	1.10
	10	59.1	48.2	1.10
	12	67.8	56.9	1.10
2d	2	12.7	12.3	1.32
	4	31.3	18.4	1.22
	6	47.8	22.0	1.17
	8	59.6	26.4	1.13
	10	70.5	36.0	1.10
	12	77.1	41.1	1.09

5.0. CONCLUSÃO

Quatro carbenos *N*-heterocíclicos **1a-1d**, sendo três destes inéditos (IPen – **1a**, IHept – **1c** e IOct – **1d**) e seus respectivos complexos inéditos: [RuCl₂(S-dms₂)₂(IPent)] (**2a**), [RuCl₂(S-dms₂)₂(IHex)] (**2b**), [RuCl₂(S-dms₂)₂(IHept)] (**2c**) e [RuCl₂(S-dms₂)₂(IOct)] (**2d**) foram sintetizados com sucesso. Os ligantes **1a-1d** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-vis e RMN de ¹H, enquanto os complexos **2a-2d** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-vis e RMN de ¹H e as propriedades eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica. Concluiu-se que ocorreram substituições de duas moléculas de DMSO por um carbeno NHC na esfera de coordenação, levando a complexos pentacoordenados.

Os complexos **2a-2d** demonstraram atividades catalíticas modestas como precursores catalíticos em reações de ROMP de NBE a 50 °C com razão molar [NBE]/[Ru] = 5000 na presença de 5 µL de EDA de 5 a 60 minutos. A atividade catalítica desses complexos frente a ROMP de NBE aumentou do complexo **2d** (ciclooctil) para o complexo **2a** (ciclopentil). Acredita-se que essa ordem de reatividade observada possa estar associada a uma dependência cinética na etapa de iniciação, envolvendo a saída de um ligante S-DMSO do centro de rutênio para a coordenação do substrato (NBE).

A polimerização de MMA mediada pelos complexos **2a-2d** via ATRP foi realizada utilizando uma razão molar [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1 à 85 °C. Uma correlação linear do ln([MMA]₀/[MMA]) em função do tempo mediada pelos complexos **2a-2d** indica algum nível de controle na polimerização quando comparada com uma polimerização radicalar convencional. As massas moleculares de poliMMA obtidas com os complexos **2a-2d** aumentaram com a conversão, com diminuição dos valores de IPD. Os melhores níveis de controle na polimerização de MMA foram alcançados na seguinte ordem: **2d** > **2c** > **2b** > **2a**, no qual acredita-

se que a forte doação- σ do carbeno \rightarrow Ru favoreceu a reação do catalisador com o iniciador (ativação) ou espécie dormente (propagação).

6.0. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho deixa em aberto algumas atividades para serem complementadas ao final, tais como:

- ✓ Melhorar o rendimento da polimerização de norborneno via ROMP através de fotolabilização com utilização de lâmpadas de UV.

Uma das propostas que será investigada para tentar labilizar mais facilmente o ligante (DMSO) para entrada do norborneno para formação do intermediário metalociclobutano. No entanto deve ser investigado se a excitação via fonte de UV pode atrapalhar ou não o rendimento do mecanismo de ATRP.

- ✓ Encontrar um ajuste fino para utilização dos complexos para uma catálise TANDEM;

É importante investigar quais serão as melhores condições para ROMP, assim também para ATRP, para assim podermos obter um catalisador dual.

REFERÊNCIAS

1. LE, D. et al. Synthesis of 1,4-polybutadiene-g-poly(ethylene oxide) via the macromonomer approach by ROMP. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 2168, 2013b.

2. CARVALHO, V. P. et al. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 35, n.

4, p. 791–801, 2012.

3. BERNAERTS, K. V.; DU PREZ, F. E. Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 8, p. 671–722, 2006.

4. DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I. A resourceful new strategy in organic synthesis: Tandem and stepwise metathesis/non-metathesis catalytic processes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 24–25, p. 5129–5147, 2006.

5. YAGCI, Y.; TASDELEN, M. A. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 12, p. 1133–1170, 2006.

6. GODOY LOPEZ, R.; D'AGOSTO, F.; BOISSON, C. Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 4, p. 419–454, 2007.

7. MATSON, J. B.; GRUBBS, R. H. ROMP - ATRP Block Copolymers Prepared from Monotelechelic Poly (oxa) norbornenes Using a Difunctional Terminating Agent. **Macromolecules**, p. 5626–5631, 2008.

8. MORANDI, G.; PIOGÉ S.; PASCUAL S; et. al. ATRP and ROMP: Modular chemical tools for advanced macromolecular engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 367-371, 2009.

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

10. Grubbs R, H; Olefin metathesis. **Tetrahedron**. v. 60, n. 48, p. 7117-7140, 2004

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

12. VOUGIOUKALAKIS, G. C.; GRUBBS, R. H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. **Chemical**

Reviews, v. 110, n. 3, p. 1746–1787, 2010.13. Schrock, R. R. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7484–7495.

13. SAMOJŁOWICZ, C.; BIENIEK, M.; GRELA, K. Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands. **Chemical reviews**, v. 109, n. 8, p. 3708–3742, 2009.

14. OLSEN, B.; SEGALMAN, R. Self-assembly of rod–coil block copolymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 62, n. 2, p. 37–66, 2008.

15. LIU, C. L. et al. Conjugated rod-coil block copolymers: Synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 603–637, 2011.

16. MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical reviews**, v. 101, n. 9, p. 2921–2990, 2001.

17. MATYJASZEWSKI, K. Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 8–9, p. 858–875, 2005.

18. MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4015–4039.

19. DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 8, p. 959–1021, 2010.

20. SIEGWART, D. J.; OH, J. K.; MATYJASZEWSKI, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 1, p. 18–37, 2012.

21. JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. **Macromolecules**, v. 39, n. 1, p. 39–45, 2006.

22. AJAMIAN, A.; GLEASON, J. L. Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of

azides and alkynes, **Angewandte Chemie**, v. 43, n. 30, p. 3754–3760.

23. BIELAWSKI C. W.; Tailoring Polymer Synthesis with Designer Ruthenium Catalyst. 2003. 188 f. Tese (Doutorado). California Institute of Technology, Pasadena, Califónia.

24. FOGG, D. E.; DOS SANTOS, E. N. Tandem catalysis: A taxonomy and illustrative review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21–24, p. 2365–2379, 2004.

25. COCA, S.; PAIK, H.; MATYJASZEWSKI, K. Block Copolymers by Transformation of Living Ring-Opening Metathesis Polymerization into Controlled /“Living” Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 30, n. 97, p. 6513–6516, 1997.

26. CHARVET, R.; NOVAK, B. M. One-Pot , One-Catalyst Synthesis of Graft Copolymers by Controlled ROMP and ATRP Polymerizations Because of tremendous progress made in the develop- ment of living and stereoselective polymerization pro- cesses , 1 complex polymeric molecules with well-de. **Macromolecules**, p. 8808–8811, 2004.

27. CHENG, C.; KHOSHDEL, E.; WOOLEY, K. L.; Facile One-Pot synthesis of Brush Polymers through Tandem Catalysis using Grubbs' Catalyst for both Ring-Openin Meathesis and Atom Transfer Radical Polymerizations. **Nano Letters**, v. 6, p. 1741–1746.

28. NGUYEN, M. N.; MOUGNIER, S.; IBARBOURE, E.; HEROGUEZ, V. Synthesis of Polynorbornene-Poly(terc-butyl acrylate) Nanoparticles with Original Morphologies by Tandem ROMP and ATRP in Microemulsion. **Journal of polymer science part A**. v. 49, p. 1471-1482, 2011.

29. QUEMENER, D. et al. Hybrid polymer particles by tandem ring-opening metathesis and atom transfer radical polymerizations in aqueous miniemulsion. **Macromolecules**, v. 39, n. 17, p. 5589–5591, 2006.

30. BIELAWSKI, C. W.; LOUIE, J.; GRUBBS, R. H. Tandem catalysis: Three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex [5]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 51, p.

12872–12873, 2000.

31. DRAGUTAN, V. et al. NHC-Ru complexes-Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 5–6, p. 765–794, 2007.

32. HIRANO, K. et al. A modular synthesis of highly substituted imidazolium salts. **Organic Letters**, v. 11, n. 4, p. 1019–1022, 2009.

33. ABDALLAOUI, I. A.; SÉMERIL, D.; DIXNEUF, P. H. Preparation of new ruthenium-allenylidene catalysts and their use in polymerisation of cyclic olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182–183, p. 577–583, 2002.

34. SANTANA, S. A. A.; CARVALHO, V. P.; LIMA-NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 279–287, 2010.

35. HERRMANN, W.; ELISON, M.; FISCHER, J.; KÖCHER, C.; AND ARTUS, G. . Heterocyclic carbenes: A high-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 34, n. 17, p. 2371–2374, 1995.

36. L. JAFARPOUR E D. STEVENS, S. P. NOLAN, J. H. (p-cymene) $RuCl_2$ (L = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene and 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) and Related Complexes as Ring Closing Metathesis Catalysts. **Organometallics**, v. 18, n. c, p. 3760–3763, 1999.

37. TRONNIER, A. et al. Enlarging the π system of phosphorescent ($C^{\wedge}C^*$) cyclometalated platinum(II) NHC complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 6346–6356, 2014.

38. ARDUENGO, A. J. et al. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. **Tetrahedron**, v. 55, n. 51, p. 14523–14534, 1999.

39. HINTERMANN L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXY.HCl. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**. vol. 3, n. 22, 2007.

40. SLUGOVIC, C. The Ring Opening Metathesis Polymerisation Toolbox. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 25, 1283-1297, 2004.
41. NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley, p. 484, **1978**.
42. DELAUDE L.; DEMONCEAU A.; HANS M.; LORKOWSKI J.; Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**. v. 11, p. 2318-2325, 2015.
43. CARVALHO-JR., V. P; **Reatividade de complexos do tipo [RuCl₂(S-dmso)₂(N^{III})₂] para a ROMP de norborneno**. 2008. 108 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, **2008**.
44. OLIVEIRA, DENISE. **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.
45. BALZANI, V. et al. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes †. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 2, p. 759–834, 1996.
46. FERRER, Í. et al. Ru(ii) complexes containing dmso and pyrazolyl ligands as catalysts for nitrile hydration in environmentally friendly media. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 37, p. 13461, 2013.
47. JURIS, A. et al. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, n. C, p. 85–277, 1988.
48. DAVIES, J. The coordination chemistry of sulfoxides with transition metals. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 24, p. 115-187, 1981.

49. BORIM, PATRICIA. **Dimetilsulfóxido como ligantes ancilares em complexos de rutênio: precursores catalíticos para a combinação da ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila**. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Bloiência, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2016.

50. BARD, A. J.; FAULKNER L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.