



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

Patrik Dione de Santana Gois

**Complexos de rutênio coordenados a aminas cíclicas e
bifosfinas como catalisadores duais em reações
mecanicamente incompatíveis (ROMP e ATRP)**

São José do Rio Preto

2019

Patrik Dione de Santana Gois

**Complexos de rutênio coordenados a aminas cíclicas e
bifosfinas como catalisadores duais em reações
mecanicamente incompatíveis (ROMP e ATRP)**

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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

São José do Rio Preto

2019

Gois, Patrik Dione de Santana.

Complexos de rutênio coordenados a aminas cíclicas e bifosfinas como catalisadores duais em reações mecanisticamente incompatíveis (ROMP e ATRP) / Patrik Dione de Santana Gois. -- São José do Rio Preto, 2019

71 f. : il., tabs.

Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Junior
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

1. Química. 2. Rutênio. 3. Catalisadores. 4. Polimerização.
I. Título.

CDU – 546

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

Patrik Dione de Santana Gois

**Complexos de rutênio coordenados a aminas cíclicas e
bifosfinas como catalisadores duais em reações
mecanicamente incompatíveis (ROMP e ATRP)**

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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
UEM – Maringá, PR.

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima
UNESP – Presidente Prudente, SP

São José do Rio Preto

08 de fevereiro de 2019

Dedico essa dissertação aos meus pais Valdir e Célia e ao meu irmão Bruno, por todo o apoio que tenho recebido nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar a vida, e todos os aprendizados possíveis.

Aos meus pais e meu irmão, pelo apoio sem igual que sempre me foi dado em todas as decisões da minha vida e pela paciência que tiveram comigo desde que iniciei essa etapa da minha vida.

A todos os amigos e companheiros do LaCOM (melhor laboratório de todos), desde aqueles que não estão mais no grupo até os que estão entrando agora (prefiro não citar nomes para não esquecer de ninguém). Sou muito grato por tudo que aprendi dentro desse laboratório, dessa família chamada LaCOM.

A minha namorada Camila, pelo companheirismo nesses últimos meses, sempre estando ao meu lado até tarde no laboratório e presente em bons momentos da minha vida.

Agradeço imensamente ao professor Valdemiro, um ótimo orientador que sempre esteve a disposição para ajudar em tudo que eu precisasse. E a sua esposa professora Beatriz, um anjo de pessoa. Só tenho a agradecer a vocês por esses dois anos, e que venha mais quatro anos pela frente.

Ao Prof. Dr. André Luiz Bogado (Universidade Federal de Uberlândia - UFU), pelas discussões sobre o ligante escolhido para esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto (Universidade de São Paulo – IQSC/USP) por ter me acolhido em seu laboratório e sua aluna Daniele Martins que me ajudou muito com as análises feitas em São Carlos.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado (Universidade Federal de Uberlândia -UFU), por ter nos ajudado com os cálculos teóricos, contribuindo muito com esse trabalho.

Ao programa de pós-graduação do IBILCE.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Viver é enfrentar um problema atrás do outro. O modo como você o encara é que faz a diferença.”

Benjamin Franklin

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 aplicação. Neste estudo, complexos de rutênio(II) inéditos coordenados a diferentes aminas cíclicas (pirrolidina, piperidina e peridroazepina) foram sintetizados: $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pirrolidina})]$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{piperidina})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{peridroazepina})]$ (**3**). Os complexos **1**, **2** e **3** foram obtidos a partir da reação entre o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ com a respectiva amina cíclica em acetona. Os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados por EPR, FTIR, UV-Vis, RMN de ^{31}P e ^1H e voltametria cíclica. Os complexos planejados foram avaliados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno (NBE). As sínteses de polinorborneno (poliNBE) via ROMP com os complexos **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores foram avaliadas sob condições de reação ($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ (5 μL), $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, variando o tempo de 10 a 60 minutos a 25 e 50 $^\circ\text{C}$). A atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE demonstrou a seguinte ordem de reatividade: **3** > **2** > **1**, a qual está relacionada ao maior sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina. A polimerização de MMA via ATRP foi conduzida usando os complexos **1**, **2** e **3** 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 $^\circ\text{C}$. As massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão somente para o complexo **3**, como esperado em uma polimerização controlada, no entanto, as massas moleculares experimentais foram maiores do que as massas moleculares teóricas.

Palavras chave: polimerização, catálise, norborneno, metacrilato de metila, caracterização.

Abstract

The investigation of dual catalytic systems able to mediate simultaneously ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and atom-transfer radical polymerization (ATRP) reactions are of great interest and importance in obtaining new materials with potential for application. In the study, a series of three amine-ruthenium(II) complexes (amine = pyrrolidine, piperidine and perhydroazepine) was synthesized: [RuCl₂(dppb)(pirrolidina)] (**1**), [RuCl₂(dppb)(piperidina)] (**2**) and [RuCl₂(dppb)(peridroazepina)] (**3**). Complexes **1**, **2** and **3** were synthesized from the reaction between the [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] complex and the respective amine in acetone. Complexes **1**, **2** and **3** were characterized by EPR, FTIR, UV-Vis, ³¹P and ¹H NMR, and cyclic voltammetry. The catalytic activity of complexes was evaluated in ROMP of norbornene (NBE). The synthesis of polynorbornene via ROMP using complexes **1**, **2** and **3** as pre-catalysts was evaluated under reaction conditions of [EDA]/[Ru] = 28 (5 μL), [NBE]/[Ru] = 5000 at 25 and 50 °C as a function of time (10 to 60 min). The catalytic activity of the complexes for ROMP of NBE showed the following order of reactivity: **3** > **2** > **1**, which is related to the greater σ-donation from the amine. The polymerization of MMA via ATRP was conducted using the complexes **1**, **2** e **3** in the presence of ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) as the initiator. All tests were made using the molar ratio [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1 and conducted at 85 °C. For complex **3**, molecular weights increased linearly with conversion, however, the experimental molecular weights were higher than the theoretical ones.

Keywords: *polymerization, catalysis, norbornene, methyl methacrylate, characterization.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP.....	21
Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante dppb, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ diluídos em pastilha de KBr 1:100....	36
Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pop e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pop})]$	37
Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pip e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pip})]$	37
Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pep e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pep})]$	38
Figura 6. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ em CDCl_3	40
Figura 7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 1 em CDCl_3	41
Figura 8. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 2 em CDCl_3	42
Figura 9. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo 3 em CDCl_3	42
Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do complexo 1 em CDCl_3	43
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2 em CDCl_3	44
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do complexo 3 em CDCl_3	45
Figura 13. Estruturas otimizadas para os complexos 1 , 2 e 3	46
Figura 14. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$	47
Figura 15. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1 , o ligante pop e precursor em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$	48
Figura 16. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2 , o ligante pip e precursor em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$	49

Figura 17. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 3 , o ligante pep e precursor em CH ₂ Cl ₂ a 25 °C; [Ru] = 4 × 10 ⁻⁵ M.....	49
Figura 18. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às duas configurações em 290 nm para os complexos 1, 2 e 3	52
Figura 19. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados a configuração em 380 nm para os complexos 1, 2 e 3	53
Figura 20. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados a configuração em 486 nm para os complexos 1, 2 e 3	54
Figura 21. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos 1, 2 e 3	54
Figura 22. Comparação dos espectros de absorção teóricos na região do UV-Vis para os complexos 1, 2 e 3	55
Figura 23. Voltamograma cíclico do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃)(dppb)] em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; [Ru] = 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	56
Figura 24. Voltamograma cíclico dos complexos 1, 2 e 3 e precursor em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; [Ru] = 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	57
Figura 25. Voltamograma cíclico do ferroceno em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; [Ru] = 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 mol L ⁻¹	58
Figura 26. Voltamograma cíclico do complexo 1 em CH ₂ Cl ₂ à 25 °C. [Ru]= 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de 50, 75, 100, 150 e 200 mV.s ⁻¹ .	59
Figura 27. Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH ₂ Cl ₂ à 25 °C. [Ru]= 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de 50, 75, 100 e 200 mV.s ⁻¹	60

Figura 28. Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH ₂ Cl ₂ à 25 °C. [Ru]= 4,0 mmol L ⁻¹ ; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de 50, 75, 100 e 200 mV.s ⁻¹	61
Figura 29. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos 1, 2 e 3 ; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]= 5,0 μL a 25 °C.....	63
Figura 30. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos 1, 2 e 3 ; [NBE]/[Ru] = 5000; [EDA]= 5,0 μL a 50 °C.....	65
Figura 31. Dependência dos valores de conversão em função do tempo na ATRP de MMA usando os complexos 1, 2 e 3 ; [MMA]/[EB <i>i</i> B]/[Ru] = 1000/2/1 à 85 °C.....	67
Figura 32. Dependência do M _n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo 1	68
Figura 33. Dependência do M _n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo 2	69
Figura 34. Dependência do M _n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo 3	69

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.....	18
Esquema 2. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.....	19
Esquema 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ATRP.....	20
Esquema 4. Ilustração do mecanismo de um processo auto-tandem.....	22
Esquema 5. Ilustração da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	31
Esquema 6. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$	32
Esquema 7. Etapas de reação para obtenção dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{amina})]$	33
Esquema 8. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.	33
Esquema 9. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP..	34
Esquema 10. Exemplos de reações secundárias em reações de ROMP.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.....	28
Tabela 2. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos 1 , 2 e 3	39
Tabela 3. Dados de voltametria cíclica ^[a] para os complexos 1 , 2 e 3	57
Tabela 4. Rendimentos, massa moleculares e valores de IPD da ROMP de NBE com 1 , 2 e 3 a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA] = 5,0 µL com 1,1 µmol de complexo em CHCl ₃	64
Tabela 5. Rendimentos, massa moleculares e valores de IPD da ROMP de NBE com 1 , 2 e 3 a 50 °C; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA] = 5 µL com 1,1 µmol de complexo em CHCl ₃	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
EBiB	Etilbromo- α -isobutirato
MMA	Metacrilato de Metila
ROMP	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
EDA	Etildiazoacetato
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
NBE	Norborneno
PolinBE	Polinorborneno
MeOH	Metanol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
<i>E</i>_{pa}	Potencial de Pico Anódico
<i>E</i>_{pc}	Potencial de Pico Catódico
<i>E</i>_{1/2}	Potencial de meia-onda
ΔE_p	Variação de Potencial
<i>I</i>_{pc}	Corrente de pico catódico
<i>I</i>_{pa}	Corrente de pico anódico
Pop	Pirrolidina
Pip	Piperidina
Pep	Peridroazepina
GPC	Cromatografia de permeação em gel
<i>M</i>_n	Massa molecular numérica média
IPD	Índice de polidispersidade
PPh₃	Trifenilfosfinas
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butano
MLCT	Transferência de carga metal-ligante

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP	18
1.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP	19
1.3. Polímeros mecanisticamente incompatíveis	21
1.4. O desafio da Catálise tandem	21
1.5. Planejamento do Catalisador	23
1.5.1. Rutênio	24
1.5.2. Ligantes: Aminas e fosfinas	24
2. OBJETIVOS	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Procedimentos Gerais	27
3.2. Instrumentação e análises	29
3.2.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	29
3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)	29
3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)	29
3.2.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)	30
3.2.5. Voltametria cíclica	30
3.2.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)	30
3.2.7. Detalhes computacionais	31
3.3. Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]	31
3.4. Síntese do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)]	32
3.5. Síntese do complexo [RuCl₂(dppb)(amina)]	32
3.6. Procedimento de ROMP	33
3.7. Procedimento ATRP	34
4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

4.1. Caracterização dos Complexos por Espectroscopia na Região do Infravermelho.	35
4.1.1. Complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)].	35
4.1.2. Complexos 1, 2 e 3.	36
4.2. Caracterização dos Complexos por Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear – (RMN).	40
4.2.1. Complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)]	40
4.2.2. Complexos 1, 2 e 3.	41
4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).	46
4.3.1. Complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)].	46
4.3.2. Complexos 1, 2 e 3.	47
4.4. Voltametria Cíclica.	55
4.4.1. Complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)].	55
4.4.2. Complexos 1, 2 e 3.	56
4.5. ROMP de NBE.	61
4.6 ATRP de MMA.	67
5.0. CONCLUSÃO.	70
REFERENCIAS	71

1.0. INTRODUÇÃO

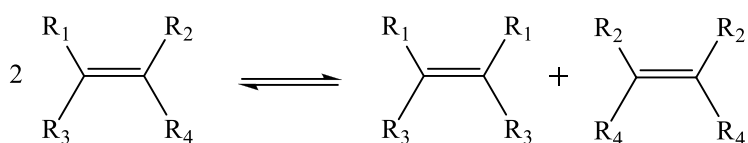
A tentativa de combinar diferentes tipos de técnicas de polimerização viva mecanisticamente incompatíveis tem sido o foco de vários estudos nos últimos anos. O interesse é impulsionado pelo desenvolvimento de novos materiais poliméricos que exibam propriedades específicas e performances sofisticadas 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**.



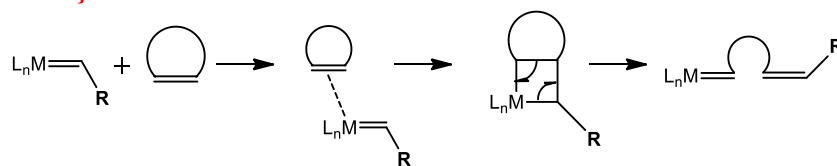
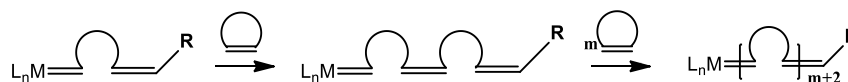
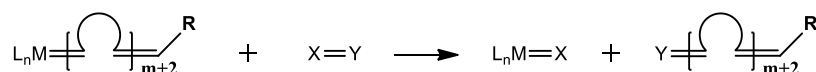
Esquema 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.

Fonte: Adaptado.

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 sequência 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:**

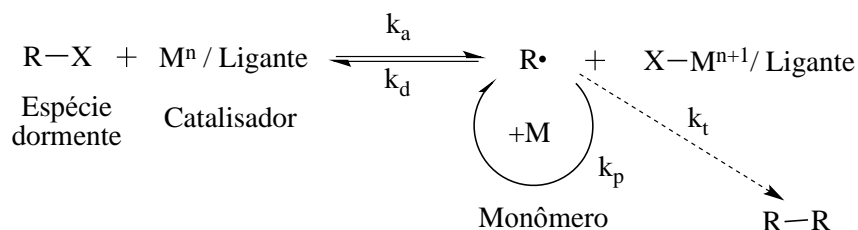
Esquema 2. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.

Fonte: Adaptado.

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, onde, K_a = constante de reação direta, K_d = constante de reação inversa, K_p = constante de polimerização e K_t = constante de terminação.

Fonte: Adaptado.

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} . Assim, o radical livre inicia a propagação, cujo crescimento é interrompido logo que a espécie ativa encontra um complexo M^{n+1} . O complexo oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez em uma espécie dormente. Nesse caso, o complexo sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação M^n (ou espécie ativadora) [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 subseqüentemente 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 enxertado) e os copolímeros estrela.

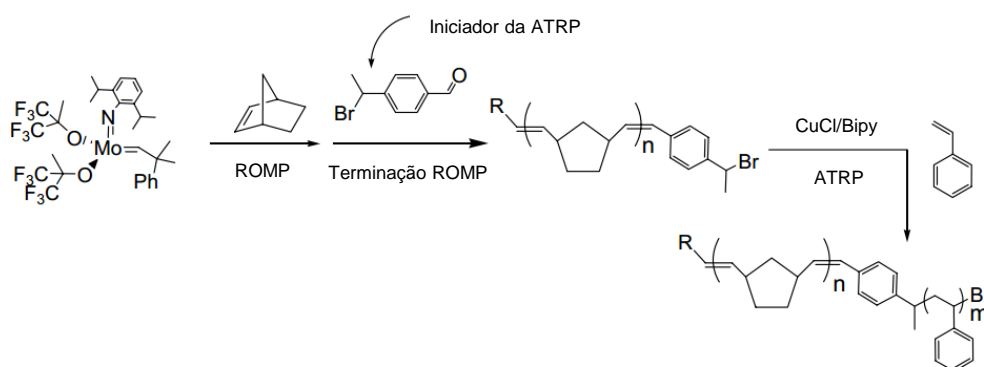
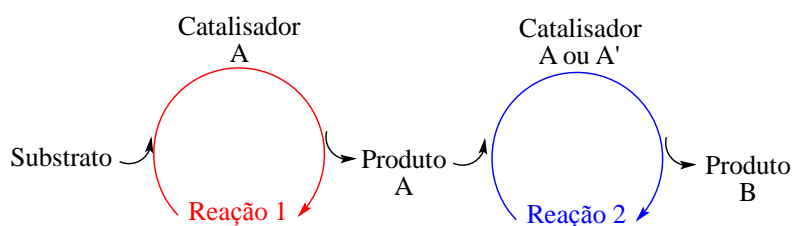


Figura 1. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborneno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP (ADAPTADO).

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: Adaptado.

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 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 está 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 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 aminas e bifosfinas, 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 compostos de coordenação para catalisar simultaneamente duas reações mecanisticamente distintas, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a escolha do metal, seu estado de oxidação e os ligantes coordenados ao centro metálico.

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.

1.5.1. 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.

1.5.2. Ligantes: Aminas cíclicas e fosfinas

As fosfinas (PR₃) são os ligantes que mais se destacam em catálise homogênea por metais de coordenação devido à sintonia eletrônica e de impedimento estérico junto ao centro metálico (M), os quais são parâmetros decisivos nos mecanismos de reação em termos de seletividade [31-33]. É bem aceito que a interação química M-PR₃ se dá por ligação- σ fosfina \rightarrow M e por ligações- π de retrodoação M \rightarrow fosfina [34]. Assim, os

substituintes “R” podem ser grupos doadores- σ tais como hidrocarbonetos saturados ou grupos receptores- π tais como hidrocarbonetos aromáticos, proporcionando um caráter doador- σ ou receptor- π à fosfina. Ainda, o volume espacial ocupado por uma fosfina em uma esfera de coordenação pode ser moldado pelos substituintes “R”. Dessa forma, as fosfinas proporcionam uma diversidade de comportamento junto aos complexos de metais de transição ao apresentarem uma família de compostos com diferentes valores de pK_a e ângulos de cone (θ) [34-36], podendo-se alterar as características espectroscópicas, eletroquímicas e de reatividade dos complexos. Sendo o íon Ru^{II} um bom doador- π de elétrons, fosfinas com grupos R aromáticos diminuem sua densidade eletrônica provocando competição eletrônica- π frente a uma olefina, ou, fosfinas com grupos R alifáticos aumentam sua densidade eletrônica proporcionando a ativação direta da olefina.

Ao contrário das fosfinas PR_3 , aminas alifáticas NR_3 só fazem ligações- σ , uma vez que o átomo de nitrogênio não tem orbitais d como o átomo de fósforo. Entretanto, a capacidade doadora- σ amina $\rightarrow M$ pode também ser modulada em função dos substituintes “R”; isto é, doadora- σ forte (com R = hidrocarbonetos saturados) ou fraca (com R = hidrocarbonetos aromáticos). As aminas só podem apresentar capacidade receptora- π quando fizerem parte de anéis aromáticos, tais como em compostos *N*-piridínicos. Dessa forma, aminas podem também ser empregadas como ligantes ancilares de forma similar às fosfinas, apresentando também diferentes efeitos eletrônicos e estéricos [31,37-39].

A ideia é que com as características dos ligantes selecionados para um dado complexo, obtenha-se combinações que resultem em diferentes densidades eletrônicas no centro de rutênio, bem como variações no espaço físico na esfera de coordenação, de forma mais eficiente do que usando somente fosfinas. Consequentemente, pode-se obter uma situação ideal para bons rendimentos e controle em reações de ROMP e ATRP, produzindo polímeros com características desejáveis.

2.0. OBJETIVOS

✓ **Objetivo Geral**

Sintetizar complexos de rutênio coordenados a diferentes aminas cíclicas e bifosfina e testá-los como precursores catalíticos em reações de ROMP e ATRP.

✓ **Objetivos específicos**

- ❖ Sintetizar os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pirrolidina})]$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{piperidina})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{peridrozepina})]$ (**3**).
- ❖ Realizar a otimização das estruturas dos complexos **1**, **2** e **3** e investigar a composição dos orbitais moleculares e as principais transições eletrônicas nos complexos, bem como sua correlação com os dados experimentais através de cálculos teóricos.
- ❖ 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 os índices de polidispersidade dos polímeros obtidos.

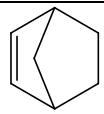
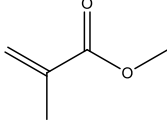
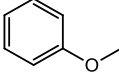
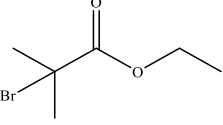
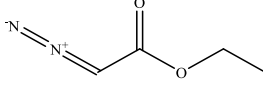
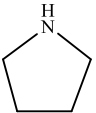
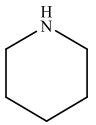
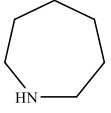
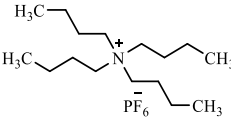
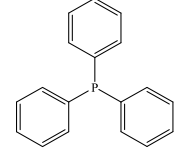
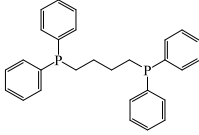
3.0. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimentos Gerais

Todas as manipulações 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 analítico/HPLC de origem Sigma Aldrich. Os reagentes pirrolidina (pop), piperidina (pip), peridroazepina (pep), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb), cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), trifenilfosfina (PPh_3), metanol (MeOH), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$), norborneno (NBE) e etildiazoacetato (EDA) foram utilizados como recebidos, com suas propriedades descritas na **Tabela 1**.

Para análises de RMN de ^1H e ^{31}P foi utilizado clorofórmio deuterado. Para diluição das amostras e análise por cromatografia gasosa e cromatografia de permeação em gel foi utilizado THF de grau HPLC.

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
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
Pirrolidina	71,12		99 %	-63	87	0,86
Piperidina	85,15		99%	-7	106	0,86
Peridroazepina	99,17		99%	-37	142,6	0,88
Cloreto de Rutênio hidratado	207,43	$\text{RuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	40-49 %	-	-	3,3
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆)	387,43		98 %	244	-	-
Trifenilfosfina (PPh ₃)	262,29		95%	80	360	1,19
1,4- bis(difenilfosfino)b utano	426,47		98%	136		

3.2. Instrumentação e análises

3.2.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A medida de RPE foi realizada em um espectrômetro Bruker ESR 300E, fonte de microondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. Para análise, a amostra sólida foi registrada a temperatura do nitrogênio líquido.

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

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas 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. Utilizou-se também um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier – Marca Bomem- modelo MB-102 para as análises em regiões de baixa frequência, 200 a 4000 cm^{-1} , pertencente ao Instituto de Química de São Carlos, para essas análises as amostras foram preparadas em pastilhas de iodeto de cério (CsI) na razão 1:100 de complexo/CsI.

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ M dos compostos em diclorometano (CH_2Cl_2) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 800 a 200 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV-2600. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.5. 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 tetrabutílamônio (TBAPF_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.

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

As massas moleculares e a distribuição da massa molecular dos polímeros foram determinadas 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

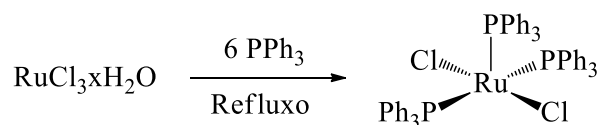
análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.7. Detalhes computacionais

A estrutura dos compostos em estudo foi otimizada e suas frequências vibracionais calculadas usando a teoria da densidade funcional (DFT) no nível do M06 funcional, [40] implementado em Gaussian 09, [41] usando o conjunto de base DGDZVP. As estruturas foram resolvidas usando o modelo IEFPCM. [42]

3.3. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

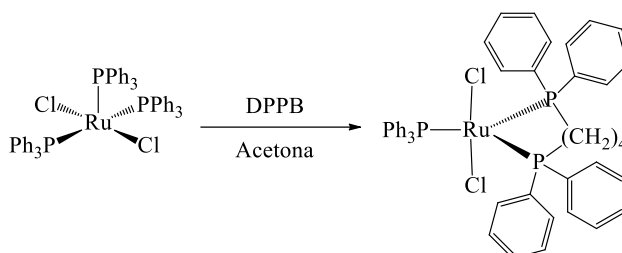
A síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi realizada segundo o método descrito por Stephenson e Wilkinson [43]. Inicialmente foram feitos 3 ciclos de vácuo/gás no balão de reação. O solvente (metanol/80 mL) foi previamente desairado por 2 horas, em seguida, a trifenilfosfina (11,9 mmol) foi adicionada ao metanol a quente até que fosse totalmente solubilizada e, finalmente foi adicionado $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (1,93 mmol). A mistura permaneceu sob agitação mediante sistema de refluxo a 100°C por 4 horas (**Esquema 5**). Durante a reação houve a formação de um precipitado marrom, que após o tempo de reação foi filtrado, lavado com metanol à quente por 3 vezes para que o excesso de PPh_3 residual fosse eliminado e, por fim o precipitado foi secado à vácuo. Rendimento de 94%.



Esquema 5. Ilustração da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

3.4. Síntese do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)]

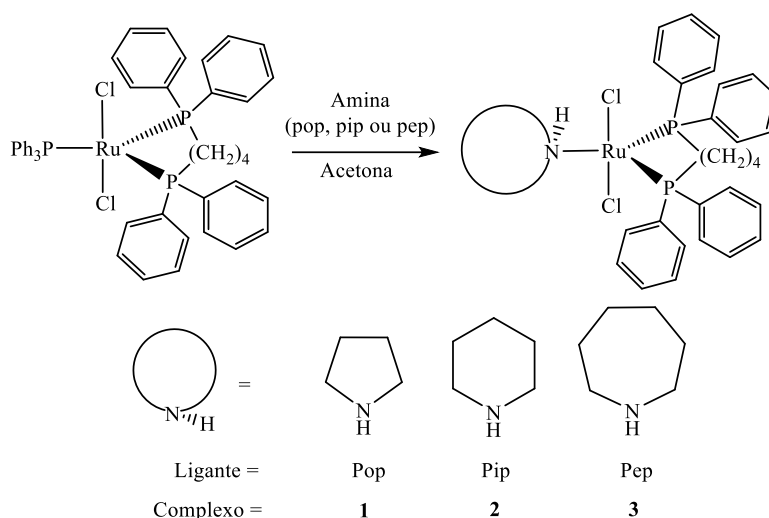
A síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)(dppb)] foi realizada segundo o método descrito na literatura [44]. O [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,5 mmol) foi adicionado em acetona (90 mL) previamente desairada por 1 hora em um balão de fundo redondo de 125 mL previamente preparado via 3 ciclos de vácuo/gás. Após uma parcial solubilização do complexo foi adicionado então a 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb) (0,5 mmol) e agitado por 30 minutos a temperatura ambiente, formando ao final da reação uma solução da coloração verde escura. O volume da solução foi então reduzido via vácuo até aproximadamente 5 mL, seguido da adição de etanol desairado (15 mL) para ocorrer a precipitação do complexo formado. O precipitado foi então filtrado em funil de Buchner e lavado com etanol (3×10 mL) e hexano (3×10 mL) para a remoção de fosfina que poderia estar presente no filtrado. Por fim, o precipitado foi secado a vácuo. Rendimento de 78% (**Esquema 6**).



Esquema 6. Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)(dppb)].

3.5. Síntese do complexo [RuCl₂(dppb)(amina)]

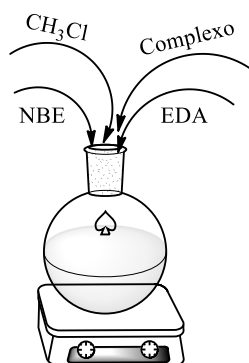
As sínteses dos complexos **1**, **2** e **3** do tipo [RuCl₂(PPh₃)₃(amina)] foram realizadas conforme Esquema 7. Dissolveu-se 0,40 mmol de [RuCl₂(PPh₃)(dppb)] (0,35 g) e 0,80 mmol da amina de interesse (60,0 80,0 e 90,0 μL para pop, pip e pep, respectivamente) em 25 mL de acetona e deixou-se a mistura mediante agitação por 12 horas, formando um precipitado de cor amarela. Em seguida, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com éter etílico gelado e secado a vácuo. Com um rendimento médio de 60%.



Esquema 7. Etapas de reação para obtenção dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{amina})]$.

3.6. Procedimento de ROMP

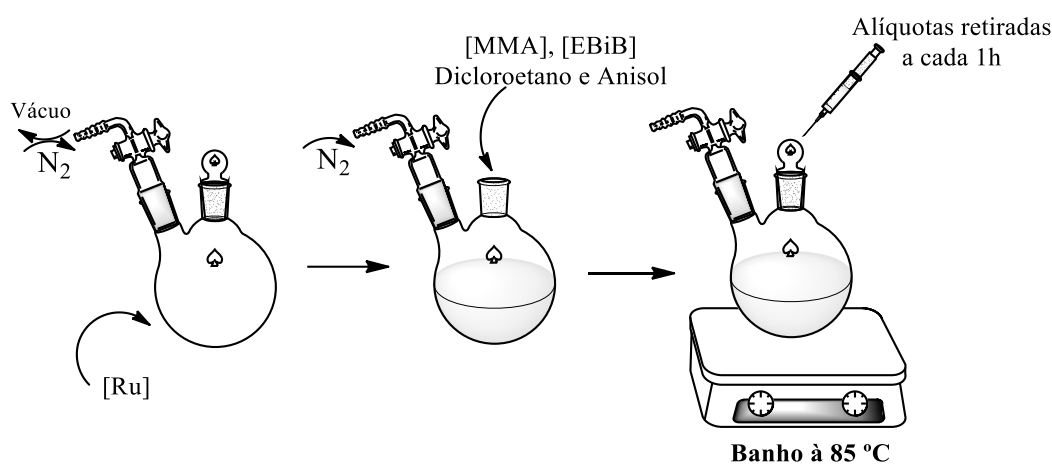
Em um experimento típico de ROMP, dissolveu-se 1 mg de complexo em CHCl_3 (2 mL) com uma razão 5000 de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA (5 μL), sob atmosfera inerte. A mistura reacional foi agitada durante um período de 10 a 60 minutos, intercalados de 10 em 10 minutos, a 25 e 50 °C em banho de silicone (Esquema 8). Ao final do tempo, 5 mL de metanol foram adicionados para a precipitação do polímero, o qual foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa de vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em triplicata com um erro de 10% no máximo. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.



Esquema 8. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.

4.7. Procedimento ATRP

Em um experimento típico de ATRP, 15 mg de complexo (**1**, **2** e **3**) 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 (EBiB) (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) (**Esquema 7**). 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).



Esquema 7. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Complexos por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

4.1.1. Complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$

A **Figura 2** mostra os espectros vibracionais do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, do ligante dppb e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$. Os espectros dos três compostos foram plotados em um mesmo gráfico com o objetivo de comparar/correlacionar as principais bandas vibracionais presentes nos reagentes e no produto final, investigando assim, se o composto planejado foi obtido.

Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, as principais bandas atribuídas foram as bandas na região de $1625\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de estiramento C=C dos anéis ligados a PPh_3 , que apresentam intensidade variável. O modo vibracional de estiramento P-C aparece na região de $1130\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$. Absorções intensas para compostos aromáticos, relacionadas às vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C-H})$, estão presentes na região de $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. No entanto, em fosfinas contendo a ligação P-Ph, essas vibrações ocorrem na região de $750\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ [45].

Para o ligante livre dppb, as principais bandas atribuídas foram na região de $2960\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, características da ligação C-H presente na cadeia metilênica que liga os dois átomos de fósforos na molécula de dppb. As outras atribuições coincidem com as atribuídas ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

O espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ apresenta todas as bandas características de seus precursores com leve deslocamento, nos dando fortes indícios que o produto esperado realmente foi formado.

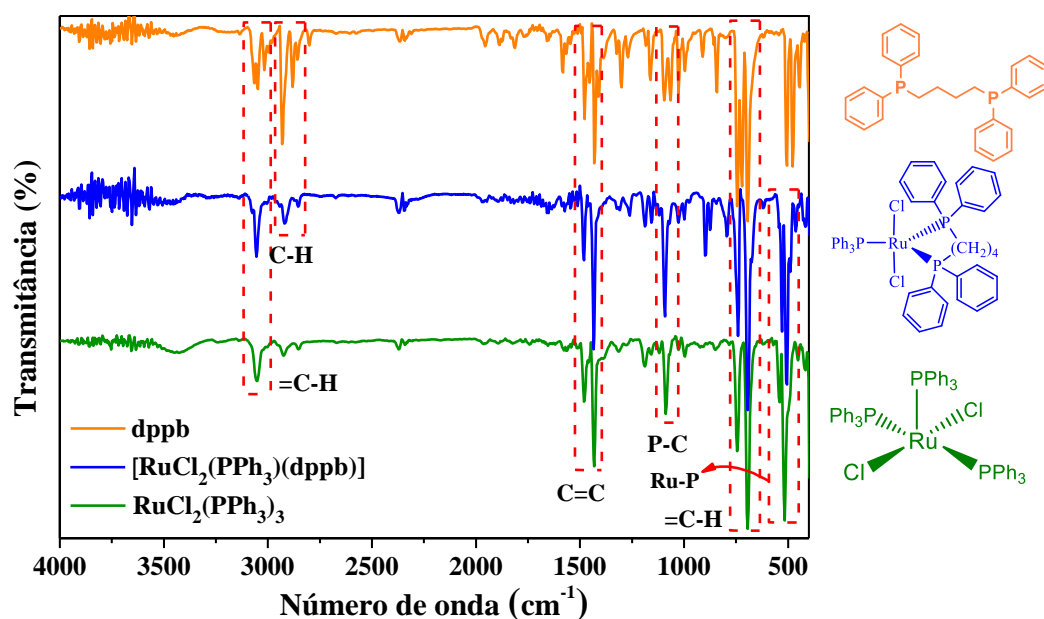


Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante dppb, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ diluídos em pastilha de KBr 1:100.

4.1.2. Complexos 1, 2 e 3

As **Figuras 3 a 5** mostram os espectros vibracionais dos complexos **1, 2 e 3**, juntamente com o do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ e dos seus respectivos ligantes livres (pop, pip ou pep), e os dados de estiramentos/atribuições estão sumarizados na **Tabela 2**. As principais bandas para a caracterização dos complexos **1, 2 e 3** estão situadas na região de $3260\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$ e na região de $2960\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos estiramentos das ligações N-H e C-H, respectivamente, presentes no ligante amina que está coordenado ao centro de rutênio pelo átomo de nitrogênio. Essas bandas mostraram um deslocamento em relação ao ligante livre, que apresenta uma banda pouco definida de absorção na região de 3200 cm^{-1} . Para o complexo **3**, só foi possível observar um pequeno ombro referente a ligação N-H em 3253 cm^{-1} .

As frequências de vibração referentes ao ligante dppb foram mantidas no complexos **1, 2 e 3**, tais como P-C na região de 1092 cm^{-1} [46,47], C-H referente a cadeia carbônica alifática entre os dois átomos de fósforo da bifosfina na região de $2975\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ e o estiramento C-H aromático em 3040 cm^{-1} , absorções intensas relacionadas aos anéis aromáticos pela deformação angular no plano e fora do plano C-H na região de $750\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, os estiramentos referentes as ligações P-C na região de 1090 cm^{-1} e o

estiramento correspondente as vibrações do estiramento C=C na região de 1430 cm^{-1} . Ainda, uma banda de baixa intensidade na região de 310 cm^{-1} referente ao estiramento Ru-Cl foi observada, sugerindo que os dois cloretos coordenados ao rutênio estão *trans*-posicionados um em relação ao outro no centro metálico [45].

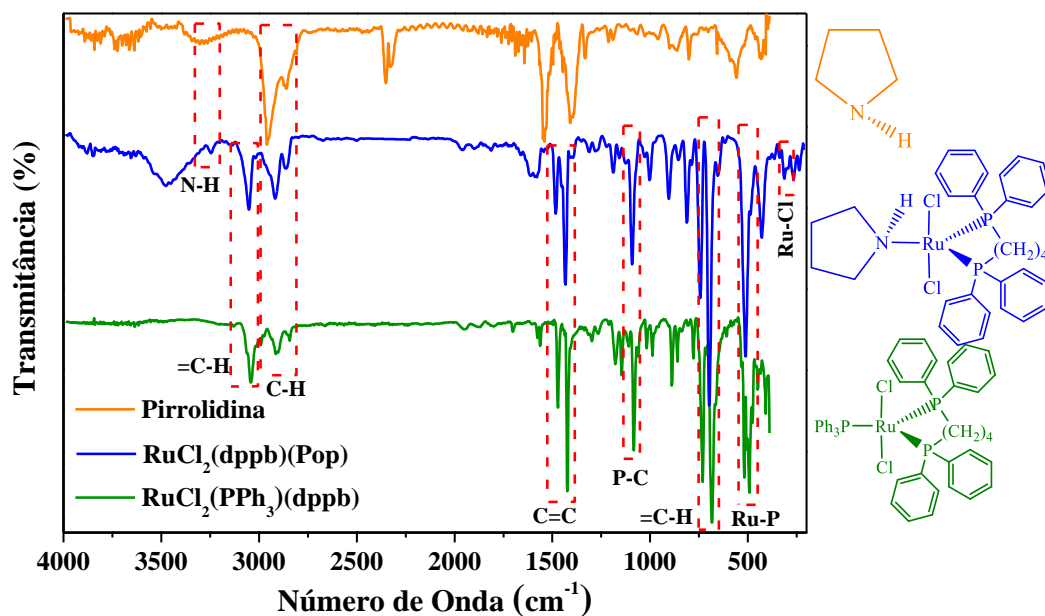


Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pop e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pop})]$.

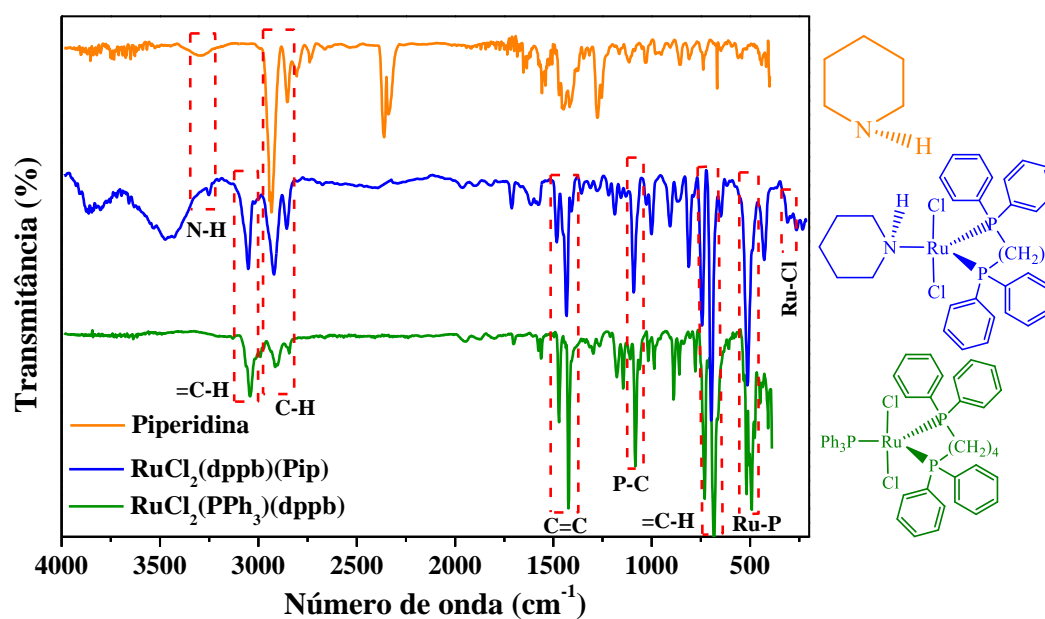


Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pip e complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pip})]$.

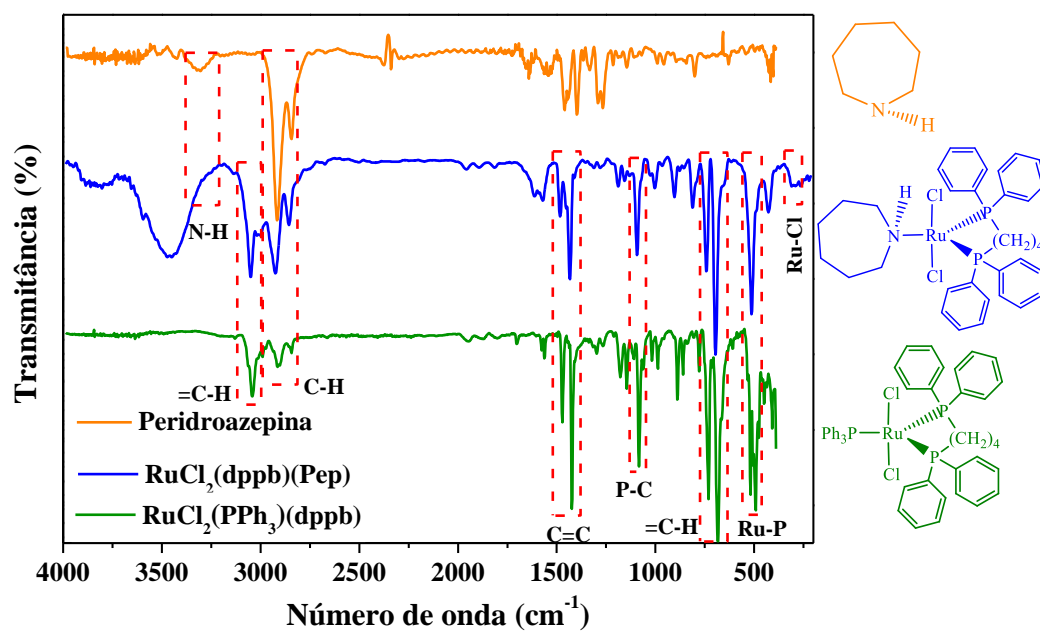


Figura 5. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor, ligante pep e complexo [RuCl₂(dppb)(pep)].

Tabela 2. Bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos **1**, **2** e **3**.

Complexo	Banda (cm⁻¹)	Atribuição
1	1431	v(C=C)
	3245	v(N-H)
	2986-2845	v(C-H)
	749-687,3039	v(C-H) _{aromático}
	1087	v(P-C)
	309	v(Ru-Cl)
2	1430	v(C=C)
	3251	v(N-H)
	2970-2830	v(C-H)
	745-690,3038	v(C-H) _{aromático}
	1090	v(P-C)
	310	v(Ru-Cl)
3	1433	v(C=C)
	3253	v(N-H)
	2975-2833	v(C-H)
	742-688,3036	v(C-H) _{aromático}
	1093	v(P-C)
	309	v(Ru-Cl)

4.2. Caracterização dos Complexos por Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear – (RMN)

4.2.1. Complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$

O RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo precursor (**Figura 6**) está de acordo com a literatura [44], onde o primeiro conjunto de sinais, observado em torno de δ 25 (triplete), foi atribuído aos acoplamentos entre os fósforos bifosfínico e fosfínico do complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. De acordo com o resultado apresentado para o complexo análogo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($\delta = 24,1$), o alto valor do deslocamento químico, atribuído ao ligante PPh_3 livre, confirma a presença da espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. O conjunto de sinais (2 dubletos) em $\delta = 63,51$ e $\delta = 55,35$, foi atribuído à espécie dimérica $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ em comparação ao comportamento dinâmico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. A formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ é favorecida pela facilidade de dissociação do ligante PPh_3 em solução (singlete em $\delta = -5,27$).

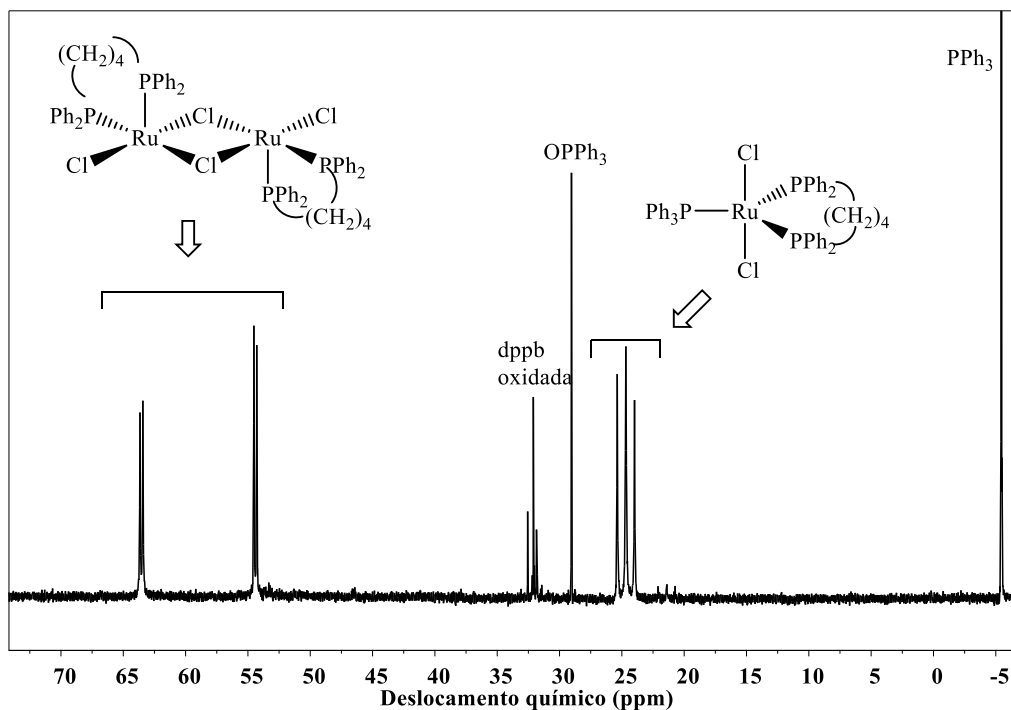


Figura 6. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ em CDCl_3 .

4.2.2. Complexos 1, 2 e 3

Inicialmente, a natureza diamagnética dos complexos **1**, **2** e **3** foi avaliada por ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Os complexos isolados não mostraram sinais no espectro de EPR, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração d^6 de spin baixo no estado de oxidação +2.

Posteriormente, os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados por RMN de ^1H em CDCl_3 , como mostrado nas **Figuras 7 a 9**, com o intuito de identificar/caracterizar os hidrogênios presentes nos complexos. Os hidrogênios metilênicos (CH_2) da amina coordenada e da cadeia carbônica, que liga os dois fósforos na molécula dppb, apresentaram sinais entre 0,0 e 3,1 ppm. O hidrogênio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio na amina apresentou um sinal entre 3,5 e 3,7 ppm. Seguindo para a região de campo baixo, os espectros apresentaram um conjunto de sinais referentes aos anéis aromáticos do ligante dppb entre 6,7 e 8,3 ppm. Os sinais presentes no espectro de RMN de ^1H dos complexos **1**, **2** e **3** confirmam a substituição da PPh_3 no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ por um ligante amina, pop, pip e pep, respectivamente, para se obter um complexo pentacoordenado.

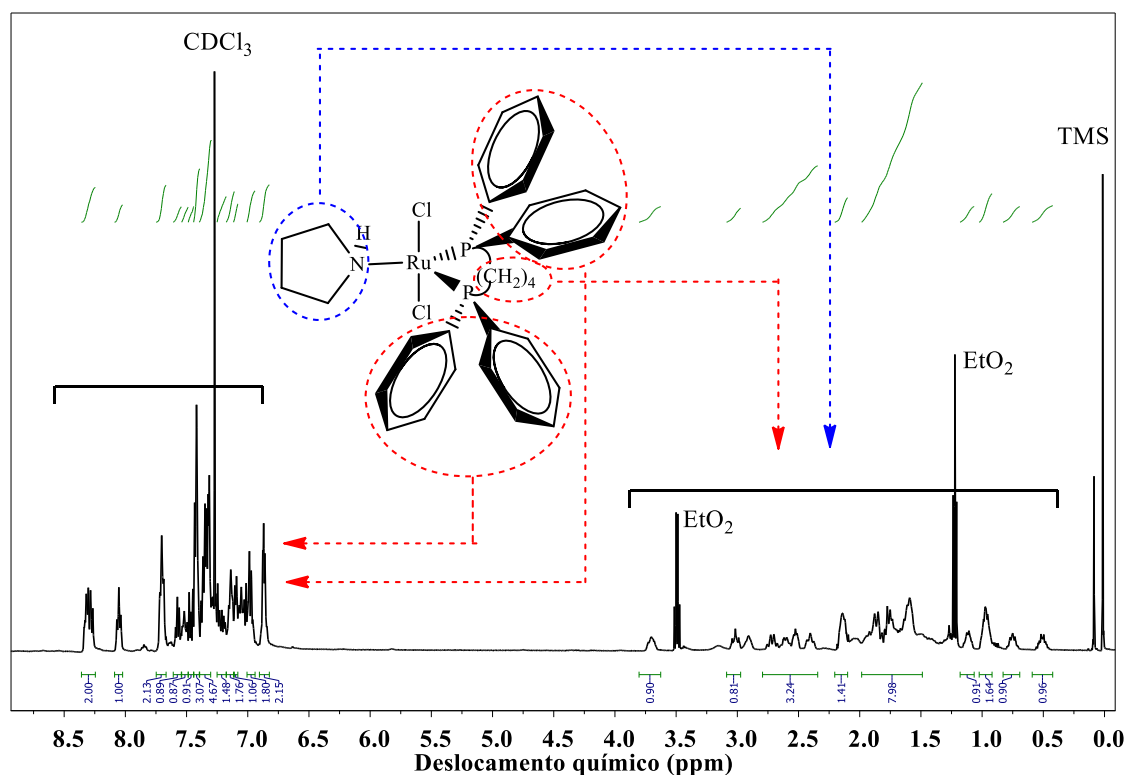


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H do complexo **1** em CDCl_3 .

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos **1**, **2** e **3** em CDCl_3 (**Figuras 10 a 12**) mostram um singlete bem definido em 49 ppm, confirmando que os dois átomos de fósforos são magneticamente equivalentes. Correlacionando esses resultados de RMN aos observados no FTIR dos complexos **1**, **2** e **3**, os quais sugeriram que os ligantes cloretos estão *trans*-posicionados na esfera de coordenação. A geometria atribuída aos complexos **1**, **2** e **3** é a do tipo bipirâmide trigonal, com o ligante amina na posição equatorial. Uma observação importante é que a presença da amina na esfera de coordenação evitou a formação de espécies diméricas em solução, como observado no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$, além de não haver uma mistura de isômeros geométricos, como já observados em complexos similares do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, onde amina = pop, pip e pep[34,48].

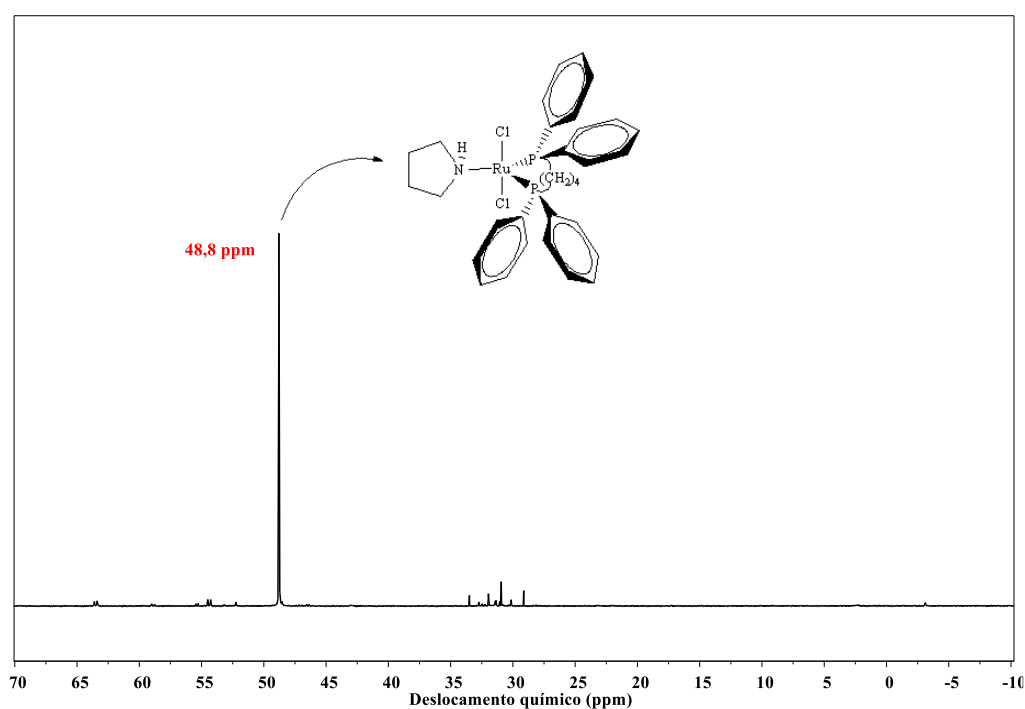


Figura 10. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **1** em CDCl_3 .

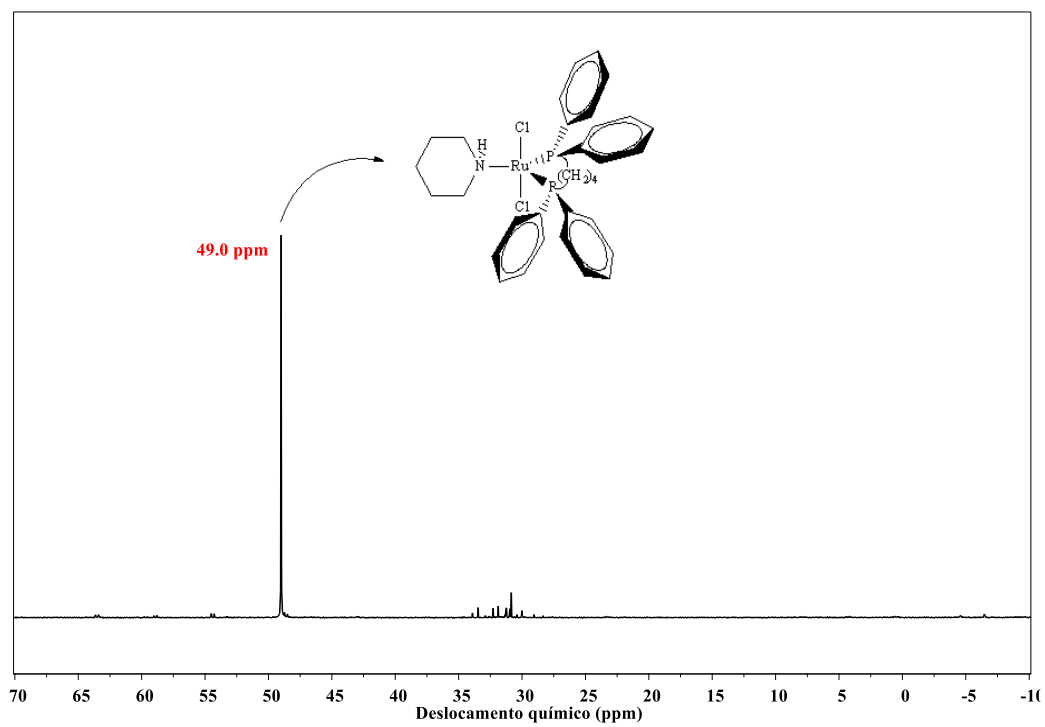


Figura 11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **2** em CDCl_3 .

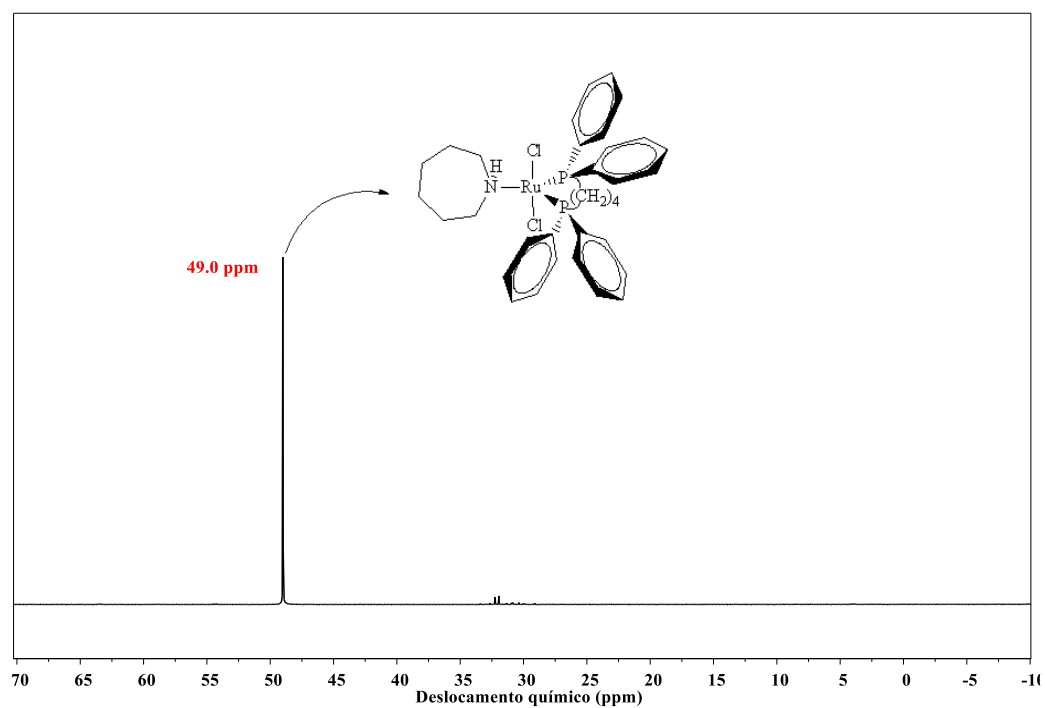
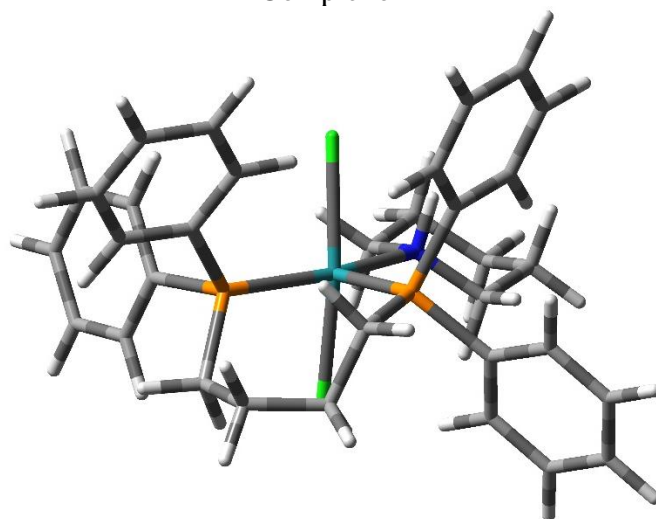


Figura 12. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo **3** em CDCl_3 .

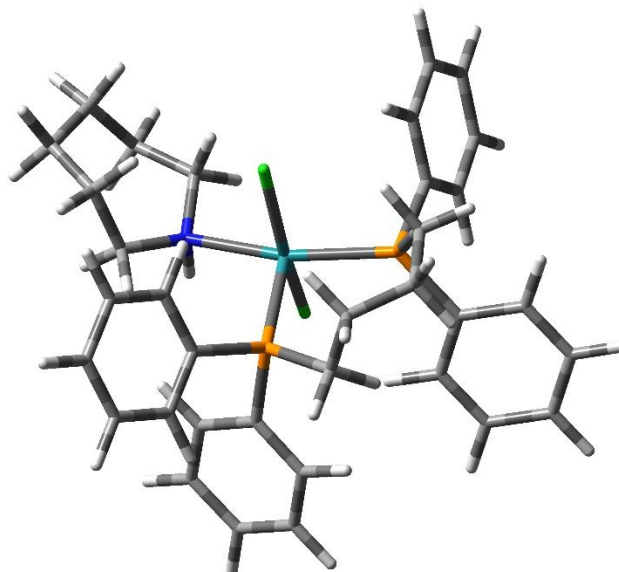
Correlacionando os dados de RMN com as observações sugeridas pelos espectros de FTIR dos complexos, que sugeriu que os dois ligantes de cloreto são *trans*-posicionados, os complexos pentacoordenados podem exibir dois isômeros estruturais comuns, bipirâmide trigonal ou pirâmide quadrada. Analisando os resultados de otimização estrutural dos complexos **1**, **2** e **3** de estudos computacionais, observou-se que uma geometria bipirâmide trigonal distorcida representa a estrutura de menor energia para cada um desses complexos (**Figura 13**).



Complexo 1



Complexo 2



Complexo 3

Figura 13. Estruturas otimizadas para os complexos 1, 2 e 3.

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

4.3.1. Complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)(dppb)]

O complexo precursor (**Figura 14**) apresenta banda de absorção bem intensa na região do ultravioleta com máximo em 229 nm ($\epsilon = 24,2 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), um ombro com absorção bem intensa em 255 nm ($\epsilon = 18,5 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e uma banda menos intensa observada, com máximo em 344 ($\epsilon = 2,25 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Essa região de absorção pode ser atribuída a transição intraligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos dos ligantes fosfínicos. Além desta transição, duas bandas menos intensas acima de 400 nm foram observadas, com máximos em 449 ($\epsilon = 0,75 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 680 nm ($\epsilon = 0,77 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), que podem ser atribuídas a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), resultado da transição de carga dos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais π^* das fosfinas [49].

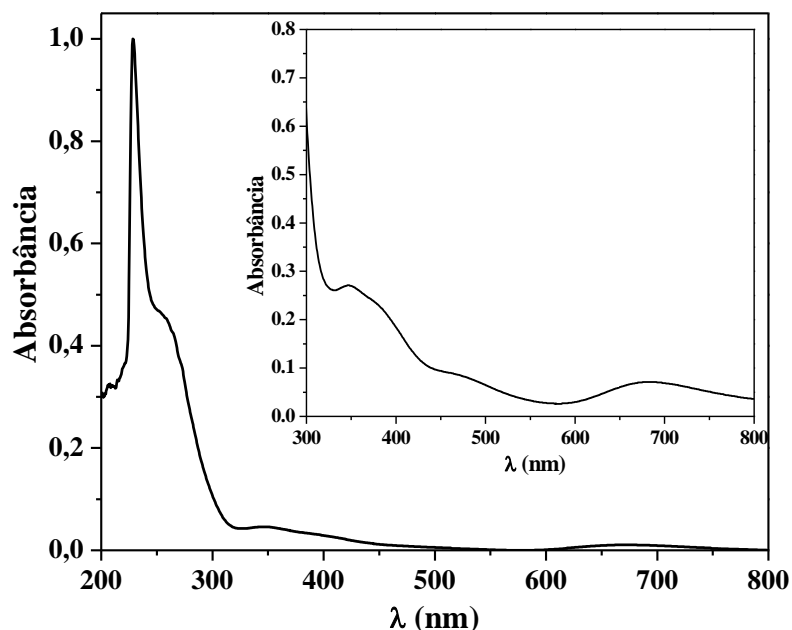


Figura 14. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

4.3.2. Complexos 1, 2 e 3

Inicialmente, a caracterização dos complexos por espectroscopia na região do UV-Vis consistiu em observar a diferença entre as bandas de absorção dos complexos sintetizados e as observadas no complexo precursor e ligantes. Para uma melhor visualização dessas diferenças, foram plotados os três espectros em conjunto (**Figuras 15 a 17**).

O espectro da amina livre apresenta apenas uma banda de absorção bem intensa na região do ultravioleta, com máximo em 229 nm ($\epsilon = 0,2 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuída à transição intraligante (IL) $n \rightarrow \sigma^*$ [50].

Nos espectros dos complexos **1**, **2** e **3**, observam-se mudanças nas bandas em relação ao complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$, corroborando com a formação de novas espécies. Os espectros de absorção desses complexos apresentam uma banda relativamente intensa, com máximo em 230 nm (complexo **1**, $\epsilon = 5,05 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **2**, $\epsilon = 5,05 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **3**, $\epsilon = 3,97 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e um ombro em 243 nm (complexo **1**, $\epsilon = 3,57 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **2**,

$\epsilon = 3,52 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **3**, $\epsilon = 2,67 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ambas provavelmente relacionadas à transferência IL da amina e/ou da dppb.

Outras três bandas, em 290 nm ($\epsilon = 5,50 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **2**, $\epsilon = 5,50 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **3**, $\epsilon = 3,50 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), em 380 nm (complexo **1**, $\epsilon = 2,00 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **2**, $\epsilon = 2,00 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **3**, $\epsilon = 1,75 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a última em 486 nm (complexo **1**, $\epsilon = 0,32 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **2**, $\epsilon = 0,30 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; complexo **3**, $\epsilon = 0,50 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) são observadas e provavelmente estão relacionadas a transições do tipo MLCT.

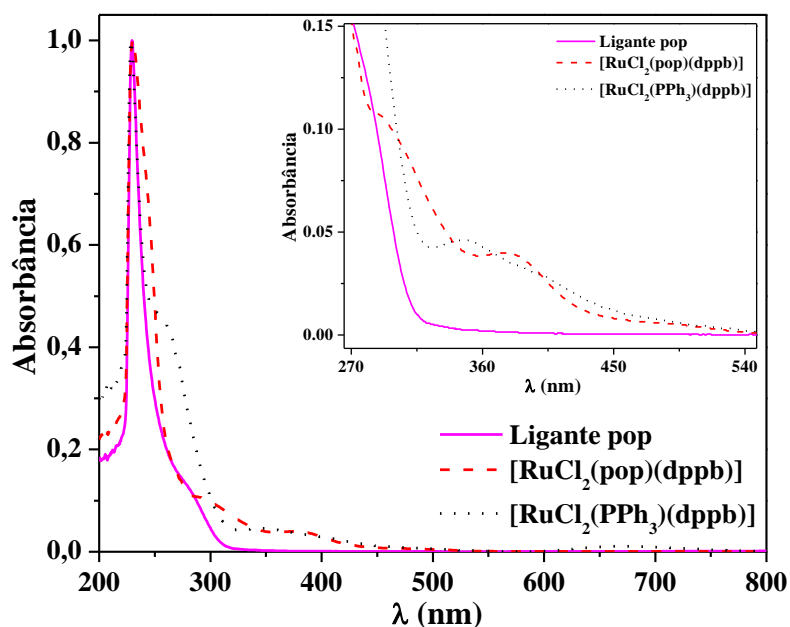


Figura 15. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo **1**, o ligante pop e precursor em CH_2Cl_2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

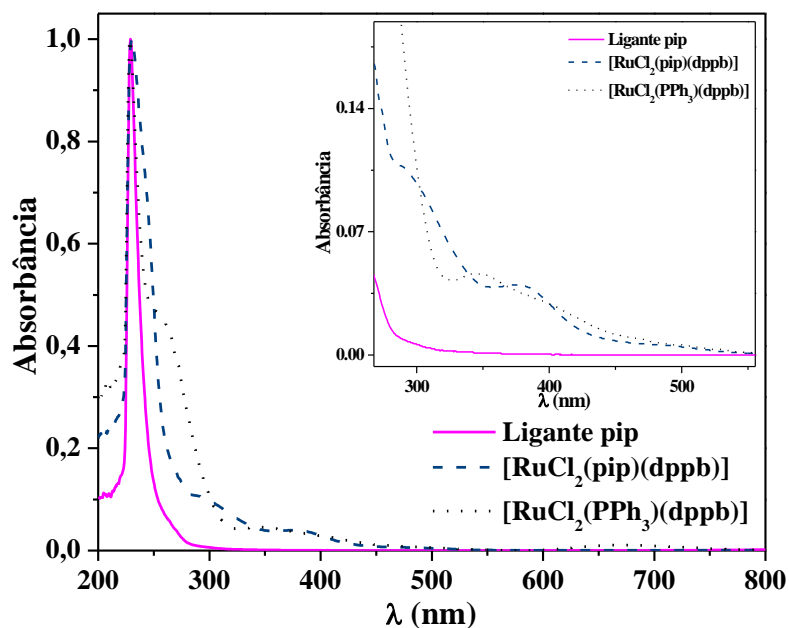


Figura 16. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2, o ligante pip e precursor em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$.

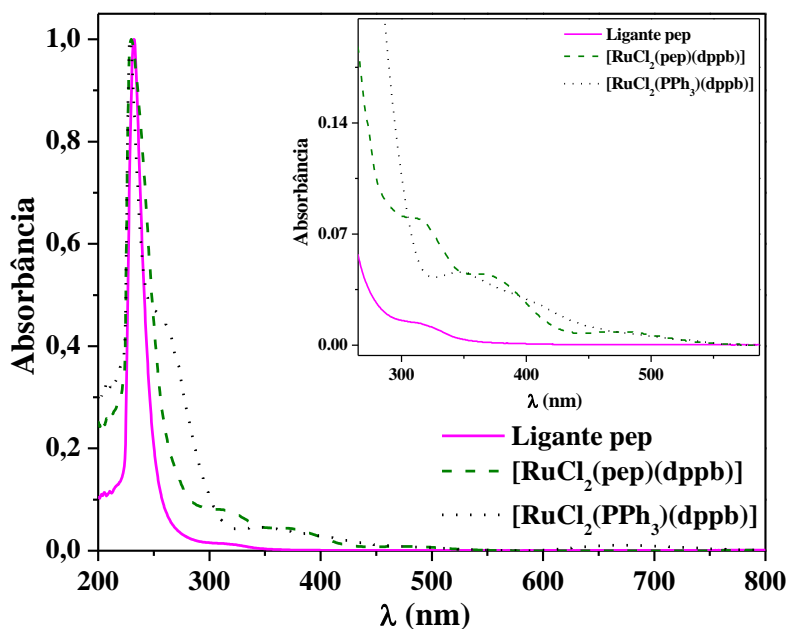
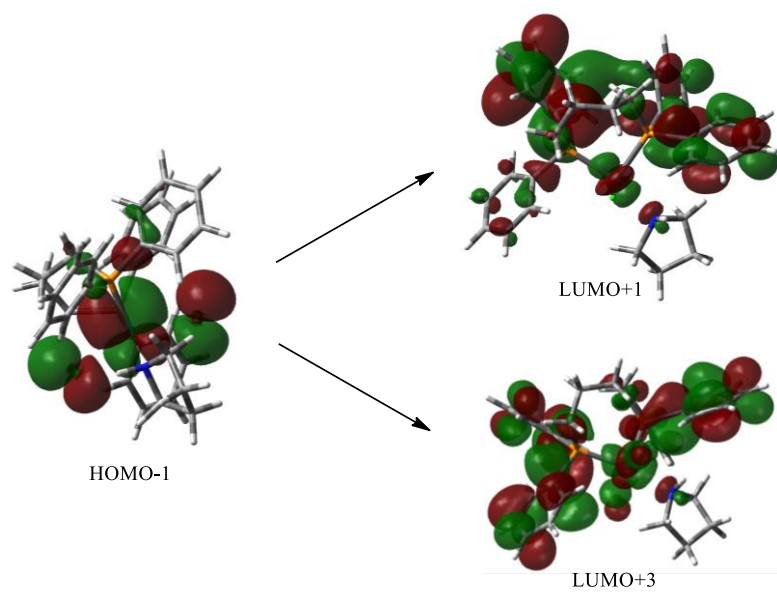


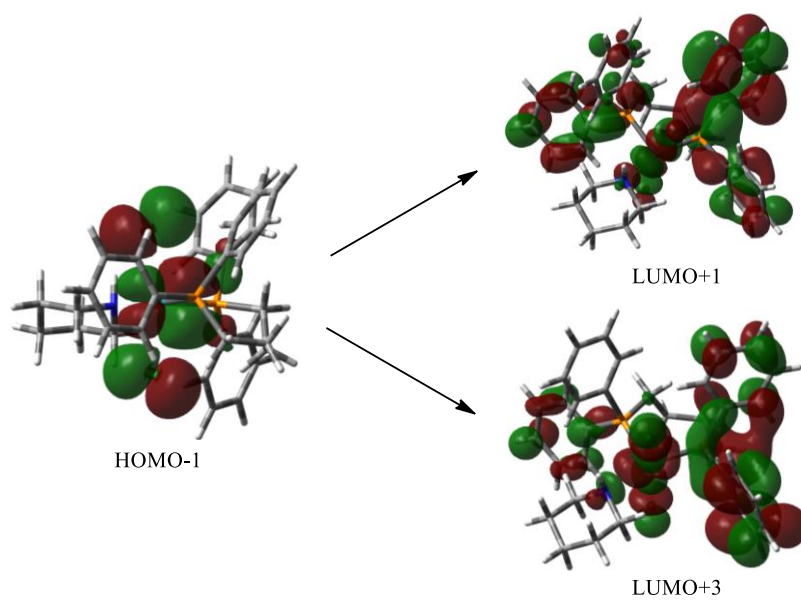
Figura 17. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 3, o ligante pep e precursor em CH_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$.

A partir de uma análise mais detalhada do comportamento espectral destes complexos empregando cálculos teóricos, foi possível realizar as atribuições das principais bandas presentes no espectro eletrônico dos complexos **1**, **2** e **3**. Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos na banda IL mais energética (no caso do espectro obtido teoricamente, entre 250 e 285 nm, com máximo em 270 nm) sugere que as transições eletrônicas são transições $\pi \rightarrow \pi^*$ combinadas com a transferência de carga do sistema- π das estruturas aromáticas dos anéis aromáticos da bifosfina e dos orbitais-p não-ligantes dos cloretos ao centro metálico (LMCT). Como sugerem os cálculos, as combinações de orbitais moleculares, nesta região, responsáveis pelas transições eletrônicas que compõem o espectro eletrônico destes compostos, são bastante complexas, sendo constituídas pela combinação linear de um número considerável de configurações envolvendo orbitais ligantes e antiligantes.

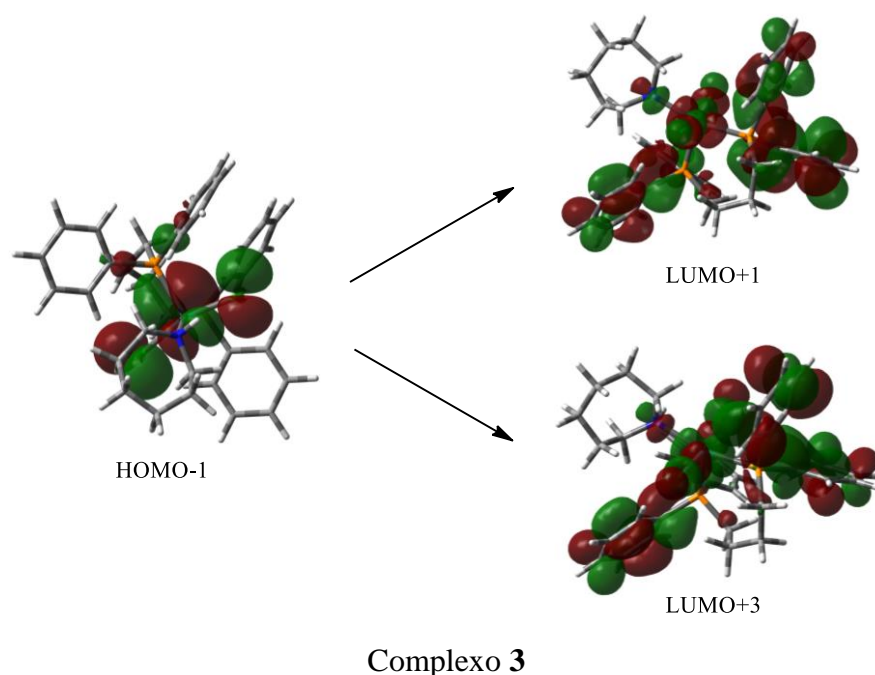
As **Figuras 18**, **19** e **20** apresentam os orbitais moleculares (OM) mais importantes associados às três principais bandas na região entre 300 e 800 nm nos espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2** e **3**. A **Figura 18** apresenta os orbitais moleculares associados à transição experimental centrada em aproximadamente 300 nm. Do ponto de vista teórico, essa transição ocorre em 382,84, 392,38 e 400,62 nm, respectivamente para os complexos **1**, **2** e **3**. Nos três casos, duas configurações são sistematicamente responsáveis por essa banda, HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 e HOMO-1 \rightarrow LUMO+3. Para o complexo **1**, a configuração HOMO-1 \rightarrow LUMO+9, adicional, é tão importante quanto as outras duas. Para os três complexos, essas configurações são coerentes com a transferência de carga do metal para o ligante do centro de rutênio para as estruturas aromáticas da bifosfina, cuja ocorrência era esperada do ponto de vista experimental.



Complexo 1



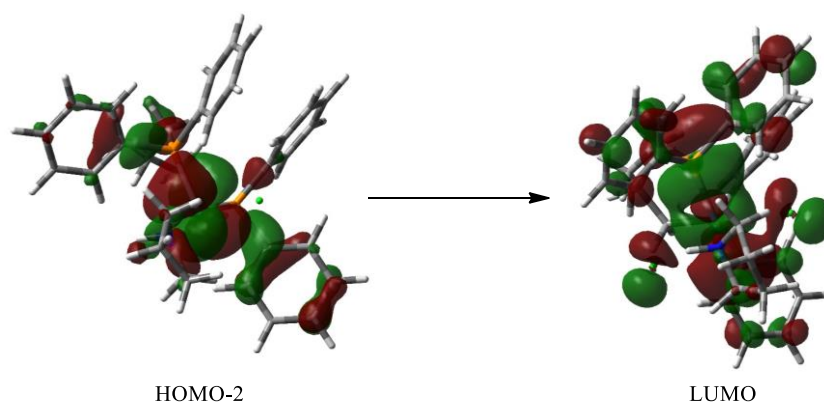
Complexo 2



Complexo 3

Figura 18. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às duas configurações em 290 nm para os complexos 1, 2 e 3.

Semelhantemente, as **Figuras 19 e 20** mostram os orbitais moleculares associados as transferências de carga metal para ligante na região espectral entre 350 e 500 nm, cuja configuração preponderante é HOMO-2 \rightarrow LUMO para os três complexos (correspondendo à transição teórica em 527,90 nm para o complexo 1, 534,55 nm para o complexo 2, e 533,25 nm para o complexo 3) e em 486 nm, com HOMO-1 \rightarrow LUMO como configuração preponderante.



Complexo 1

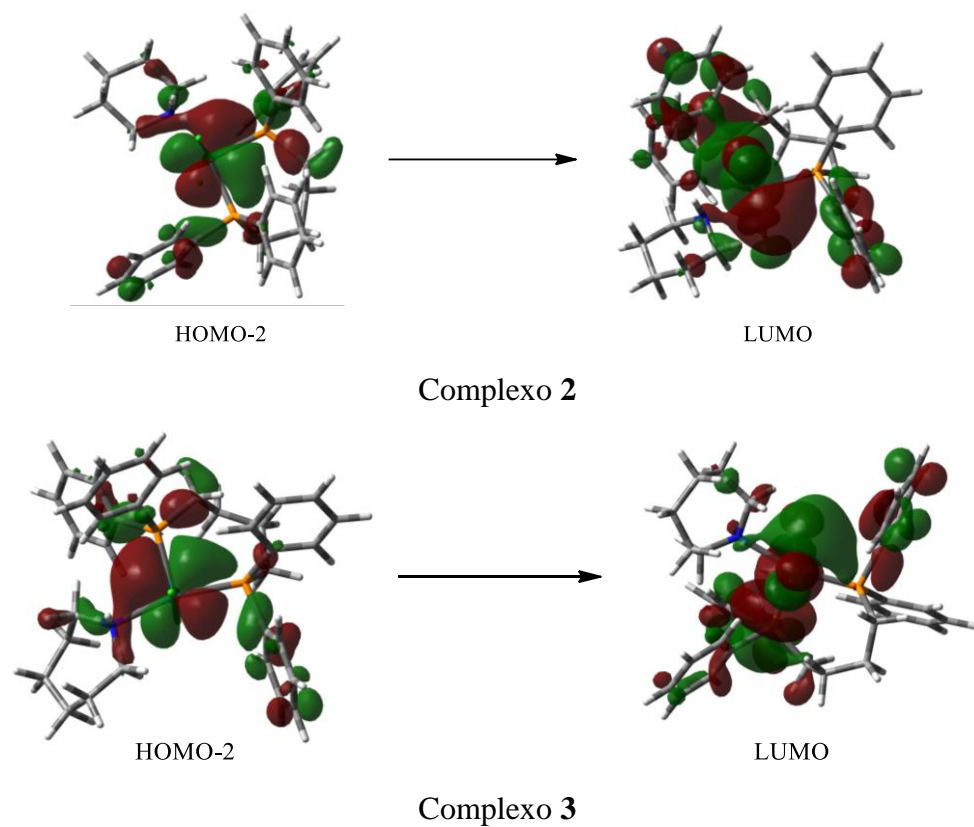
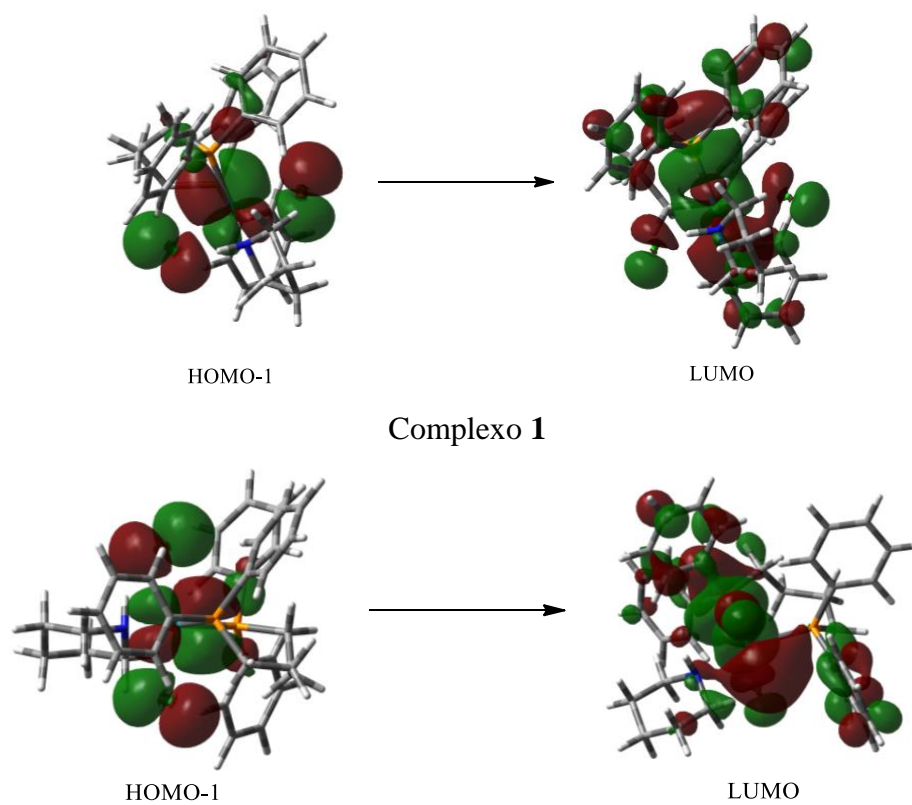


Figura 19. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados a configuração em 380 nm para os complexos 1, 2 e 3.



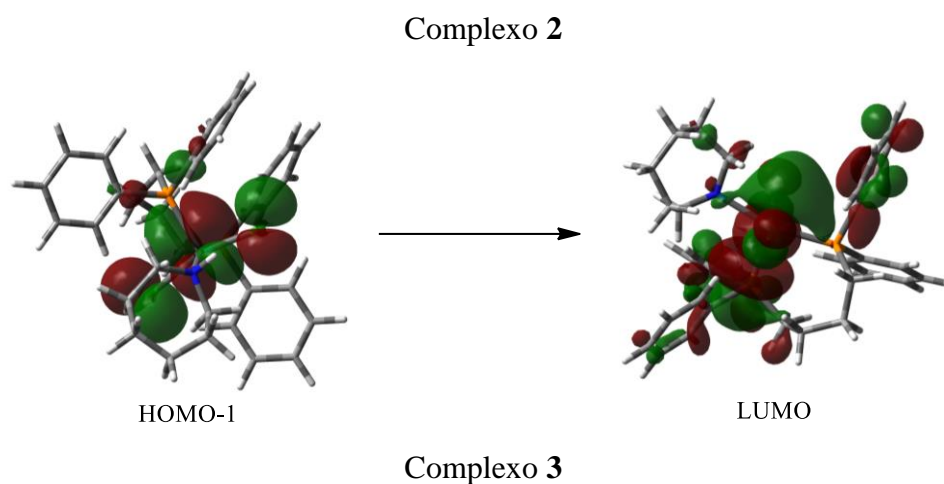


Figura 20. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados a configuração em 486 nm para os complexos 1, 2 e 3.

Analisando a **Figura 21** pode-se perceber que os espectros eletrônicos dos complexos 1, 2 e 3 são bem similares, apresentando a mesma quantidade de bandas praticamente nos mesmos máximos de absorção. Essa similaridade nos espectros de absorção corrobora com os dados de RMN e FTIR de que os três complexos possuem a mesma estrutura geométrica e uma configuração qualitativa de orbitais moleculares bem similar.

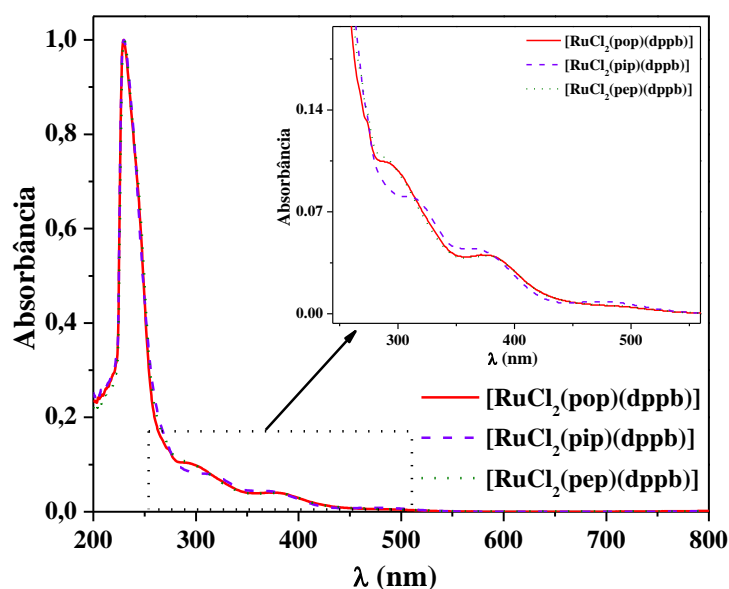


Figura 21. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos 1, 2 e 3.

Os espectros eletrônicos teóricos (**Figura 22**) apresentam tendência similar à observada nos espectros experimentais. No entanto, as bandas observadas encontram-se deslocadas para menores energias.

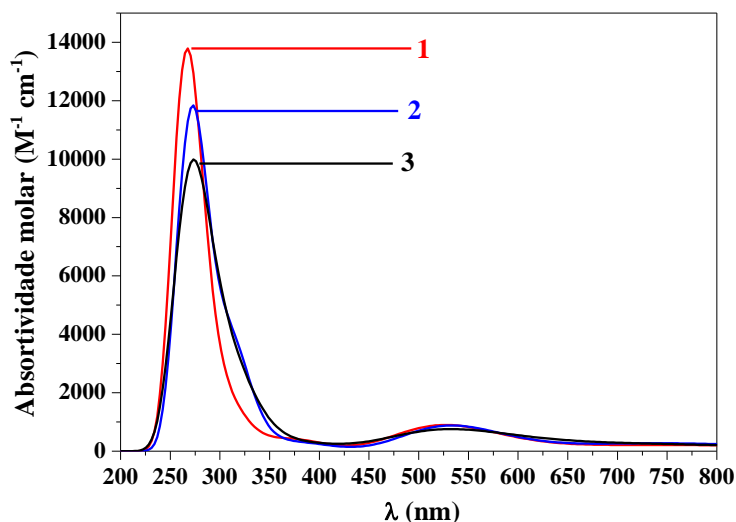


Figura 22. Comparação dos espectros de absorção teóricos na região do UV-Vis para os complexos **1**, **2** e **3**.

4.4. Voltametria Cíclica

4.4.1. Complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$

O comportamento eletroquímico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ foi avaliado por voltametria cíclica. Analisando o voltamograma (**Figura 23**) é possível observar dois picos anódicos bem definidos em 0,74 e 1,36 V, além de três picos catódicos em -0,07, 0,45 e 1,04 V. De acordo com a literatura [51], O processo redox com $E_{1/2} = 0,59$ ($E_{\text{ox}} = 0,74$ V e $E_{\text{red}} = 0,45$ V) é referente ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ do complexo, os demais processos redox evidentes são conferidos a fosfina livre, que é formada quando o complexo está em solução para a formação do dímero.

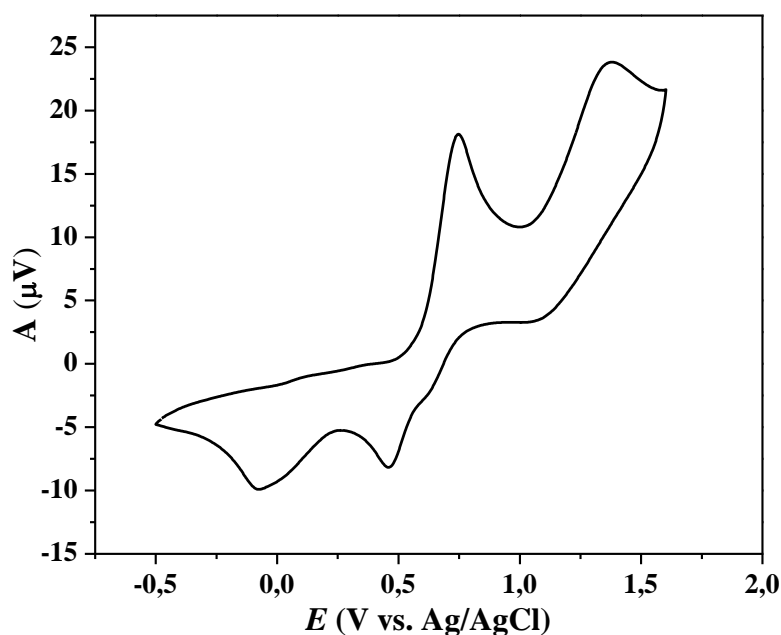


Figura 23. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.2. Complexos 1, 2 e 3

O comportamento eletroquímico dos complexos **1**, **2** e **3** foi estudado por voltametria cíclica na faixa de potencial de 0 a 1,0 V em solução de CH_2Cl_2 com velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , contendo 0,1 M de $\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ como eletrólito de suporte.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos **1**, **2** e **3** (**Figura 24**) apresentam pares redox com potenciais de picos anódicos na região de 0,4 a 0,5 V, referentes ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ (**Tabela 3**). Observa-se que os complexos **1**, **2** e **3** apresentam menores valores de potencial de oxidação, quando comparados com o par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ do precursor ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$), com potencial de oxidação de 0,74 V. Essa diminuição nos valores de potencial redox, para os complexos sintetizados em relação ao complexo precursor, é devido a maior densidade eletrônica no centro de rutênio, uma vez que houve a substituição de um ligante π -receptor (PPh_3) por um forte σ -doador (amina) na esfera de coordenação do metal.

Para o complexo **3**, um segundo par redox é observado com potencial de oxidação mais positivo ($E_{\text{ox}} = 0,60 \text{ V}$, $E_{1/2} = 0,56 \text{ V}$), o qual possivelmente possa estar relacionado com um isômero geométrico ou dímero que possua o mesmo ambiente químico da espécie com potencial de oxidação mais positivo ($E_{\text{ox}} = 0,46 \text{ V}$), como sugere o RMN de ^{31}P .

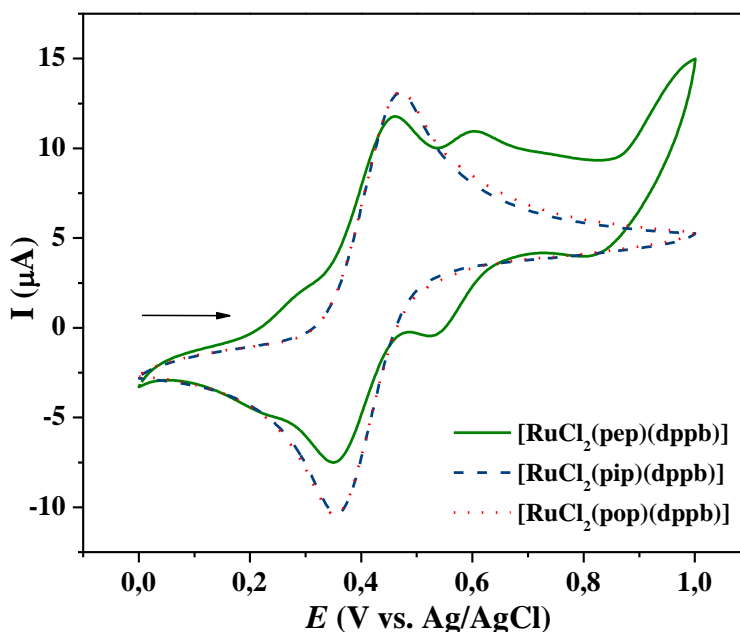


Figura 24. Voltamograma cíclico dos complexos **1**, **2** e **3** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0 a $1,0 \text{ V}$; $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3. Dados de voltametria cíclica^[a] para os complexos **1**, **2** e **3**.

	CV				
	$E_{\text{pa}} \text{ (V)}$	$E_{\text{pc}} \text{ (V)}$	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$\Delta E_{\text{p}} \text{ (V)}$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$
1	0,47	0,35	0,41	0,12	1,01
2	0,47	0,35	0,41	0,12	0,96
3	0,46	0,35	0,40	0,11	0,97
Ferroceno	0,58	0,34	0,46	0,24	1,09

^[a]Condições: CH_2Cl_2 , $\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (eletrólito suporte, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; velocidade de varredura = 100 mV s^{-1} ; disco e fio de platina como eletrodo de trabalho e auxiliar, respectivamente; Ag/AgCl (eletrodo de referência). $E_{1/2}$ é o potencial de meia-onda para o complexo; ΔE_{p} é a separação de pico anódico-catódico.

A reversibilidade eletroquímica do par redox Ru^{II}/Ru^{III} dos complexos **1**, **2** e **3** foi inicialmente avaliada calculando os valores da diferença de potencial (ΔE_p) e comparando com o ΔE_p do ferroceno como referência ($\Delta E_p = 0,24$ V), obtido nas mesmas condições experimentais (**Figura 25**). De acordo com os valores calculados dos picos anódicos (E_{pa}) e picos catódicos (E_{pc}), os complexos **1**, **2** e **3** mostram valores de ΔE_p até mesmo menores que a referência ferroceno (**Tabela 3**), demonstrando a reversibilidade redox. Outro critério para a reversibilidade é a razão da corrente de pico anódico e catódico igual a unidade e independente da velocidade de varredura. Este critério de reversibilidade foi calculado para os complexos **1**, **2** e **3** em diferentes velocidades de varredura de potencial e foi possível observar que os valores de I_{pa}/I_{pc} são muito próximos aos esperados para um processo reversível (**Tabela 3**).

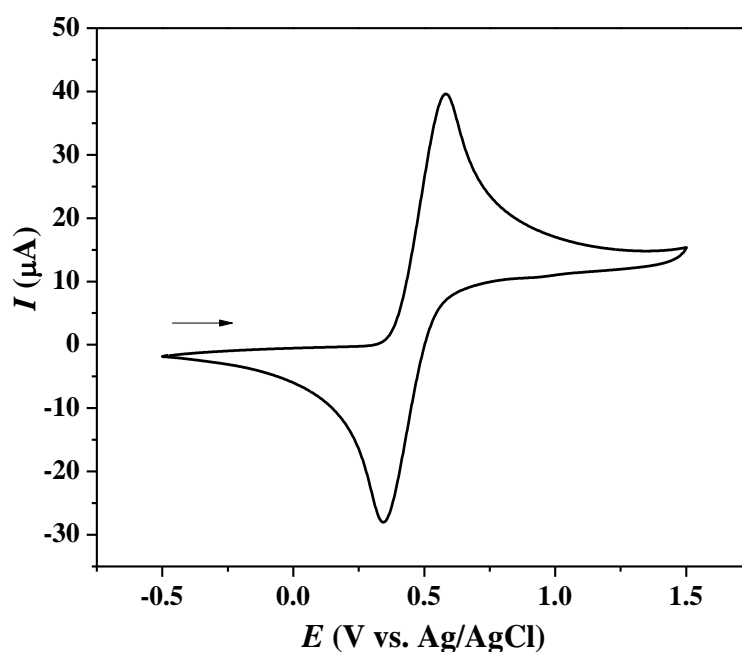


Figura 25. Voltamograma cíclico do ferroceno em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A reversibilidade dos complexos foi também avaliada variando as velocidades de varredura (**Figuras 26 a 28**). Os voltamogramas cíclicos dos complexos **1**, **2** e **3** apresentados são voltamogramas típicos obtidos para um processo reversível controlado

por difusão [52]. Os gráficos de I_{pc} e I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura estão inseridos nas **Figuras 26 a 28**, onde todos os valores de I_p apresentados foram calculados descontando-se a linha de base. Para um processo reversível, a velocidade de varredura de potencial afeta a I_p , sendo esperada uma relação linear entre I_p e $v^{1/2}$. A dependência da corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura foi avaliada para os complexos **1**, **2** e **3** e uma linearidade entre I_p e $v^{1/2}$ foi obtida.

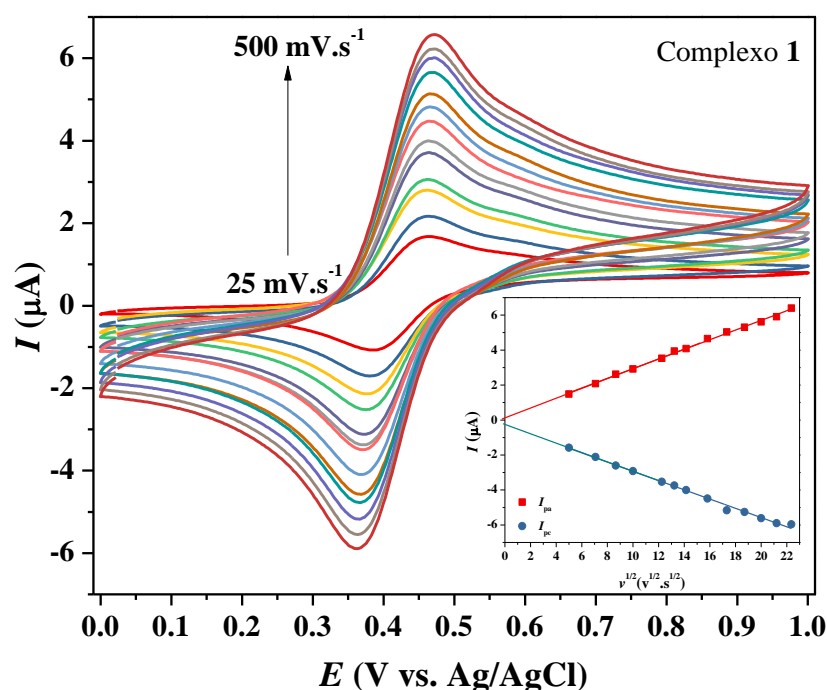


Figura 26. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH_2Cl_2 à $25\text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Ru}] = 4,0\text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1\text{ M}$, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de $25, 50, 75, 100, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450$ e 500 mV s^{-1} . *Gráfico inserido:* Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

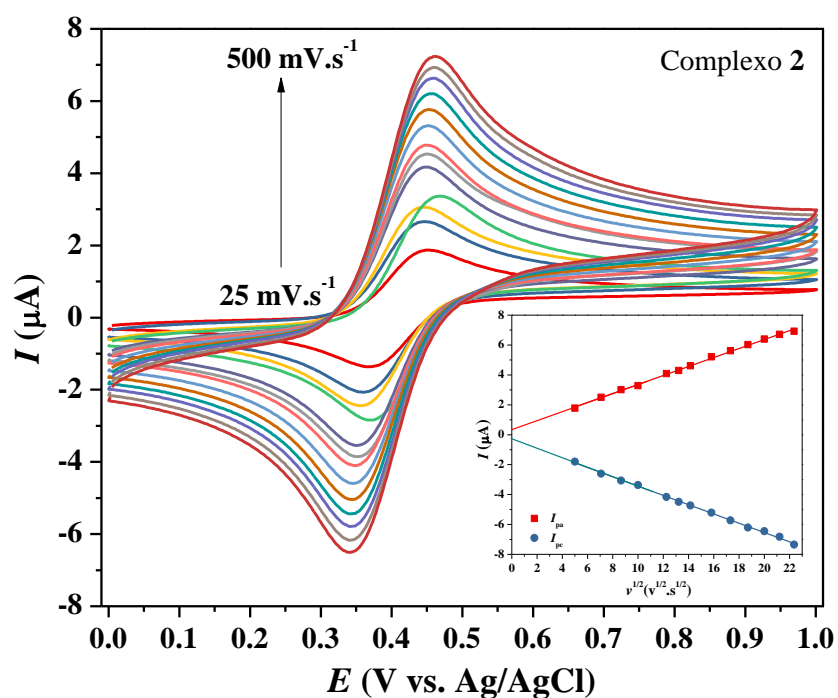


Figura 27. Voltamograma cíclico do complexo 2 em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1} . Gráfico inserido: Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

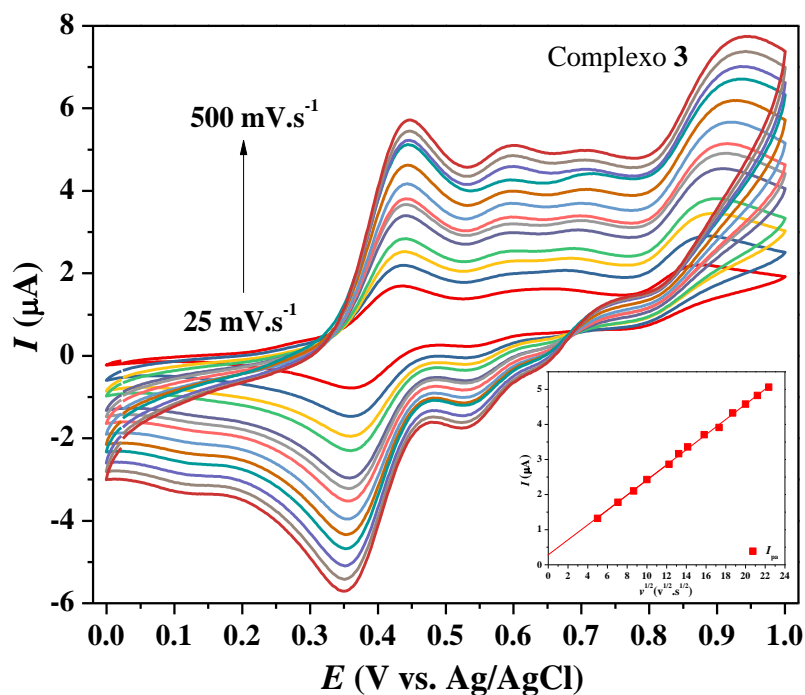


Figura 28. Voltamograma cíclico do complexo **3** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$, corrente anódica iniciando em 0 V até 1 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1} . *Gráfico inserido:* Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.5. ROMP de NBE

Na **Figura 29** estão plotados os resultados da ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3** utilizados como precursor catalítico na presença de 5 μL de etildiazoacetato (EDA) (fonte de carbeno) com $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ a 25 °C. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos de reação (10, 20, 30, 40, 50, e 60 min).

Na ausência de EDA não foi observada polimerização por até 60 minutos a 25 °C. Isso demonstra a necessidade da reação com um composto que seja fonte de carbeno para a formação da espécie metal-carbeno, a qual reagirá com o monômero iniciando a reação de ROMP.

Em estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa [53 - 56], a variação na concentração de EDA na ROMP de NBE, usando complexos de rutênio, mostrou uma influência direta na atividade catalítica dos catalisadores. Nesses estudos, um aumento

contínuo nos rendimentos de poliNBE e nos valores de M_n foi observado quando utilizou-se a razão molar até $[EDA]/[Ru] = 28$. Para razões $[EDA]/[Ru] > 28$, os valores de rendimento apresentaram diminuição acentuada, onde uma quantidade excessiva de EDA provavelmente compete com o monômero na coordenação com o metal. Dessa forma, adotou-se a razão molar $[EDA]/[Ru] = 28$ em todos os experimentos de ROMP no presente trabalho.

A **Figura 29** mostra a variação do rendimento em função do tempo, observando um aumento do rendimento com o aumento do tempo de polimerização para os três complexos. Comparando a atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3**, observam-se a seguinte ordem de reatividade: **3** > **2** > **1**. Discute-se que essa ordem de atividade catalítica esteja relacionada ao maior sinergismo Ru→olefina dada a característica σ -doadora das aminas pep, pip e pop. O perfil observado está dentro do esperado, pois conforme aumenta o número de grupos CH_2 no anel, maior é o poder doador da amina, favorecendo o sinergismo amina→Ru→olefina para a ativação da polimerização, aumentando o grau de polimerização do complexo **3** para o complexo **1**, com rendimentos de 54% para o complexo **1** e alcançando 62% para o complexo **3** (**Tabela 4**).

Na **Tabela 4** estão reportados os valores de rendimento, massa molecular numérica média (M_n) e índice de polidispersidade (IPD) para os poliNBEs obtidos nestas condições.

Na **Tabela 4** também estão descritos a disposição das massas molares (M_n) e IPDs em função do tempo, no qual pôde-se observar um aumento da massa molecular (M_n) com o tempo com IPDs moderados. Neste caso, o aumento do tempo de reação permitiu o crescimento das cadeias poliméricas em temperatura branda.

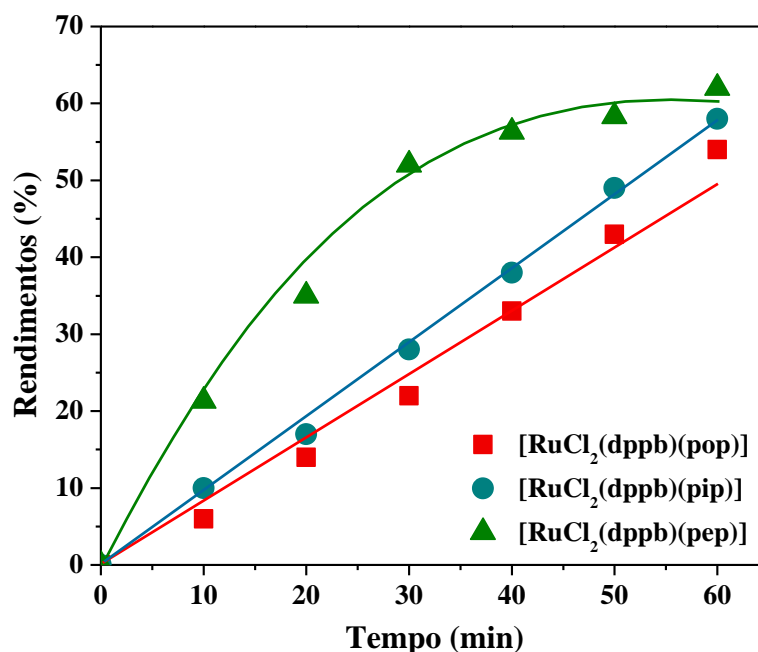


Figura 29. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos **1**, **2** e **3**; $[NBE]/[Ru] = 5000$; $5\mu L$ de EDA a $25\text{ }^{\circ}C$.

De maneira geral, os polímeros sintetizados com razão molar $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1$, usando o complexo **3**, apresentam uma distribuição de massa molecular (IPD) mais estreita do que aqueles sintetizados com o complexo **2**, e este por sua vez menor que o complexo **1** (Tabela 4). Acredita-se que o aumento do impedimento estérico causado pela amina cíclica na seguinte ordem: pep > pip > pop, propicie uma labilização mais rápida de um dos átomos de fósforos do ligante dppb para a coordenação da olefina. Esse aumento do efeito estérico, influenciando também na reatividade dos complexos, corrobora com a ordem de atividade catalítica observada nos complexos, bem como como os dados de distribuição de massa molecular dos poliNBEs. Ainda, os poliNBEs obtidos com o complexo **3** foram os únicos que alcançaram uma ordem de grandeza de 10^5 g mol^{-1} .

Tabela 4. Rendimentos, valores das massas moleculares e IPDs da ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3** a 25 °C; [NBE]/[Ru] = 5000 e 5 µL de EDA com 1,1 µmol de complexo em CHCl₃.

Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)	M _n (10 ⁴ g mol ⁻¹)	IPD
1	10	4	4,4	2,32
	20	14	4,4	2,40
	30	22	4,5	2,03
	40	33	5,5	2,30
	50	43	5,7	2,35
	60	54	6,3	1,81
2	10	8	0,9	1,60
	20	17	1,1	1,40
	30	28	1,2	1,70
	40	38	1,5	1,90
	50	49	2,4	1,48
	60	58	13,4	1,36
3	10	21	31,9	1,26
	20	35	33,5	1,78
	30	52	36,5	1,49
	40	56	47,7	1,31
	50	58	54,7	1,44
	60	62	94,4	1,64

A ROMP de NBE também foi avaliada na temperatura de 50 °C para os complexos **1**, **2** e **3**, usando uma razão molar [NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1. Observa-se que os valores de rendimento de poliNBE aumentaram com o aumento da temperatura (**Figura 30**), alcançando uma ordem de grandeza de 10⁵ g mol⁻¹. Esse comportamento pode estar relacionado pelo favorecimento da labilização de um ligante para a entrada do substrato. Contudo, estudos do mecanismo são necessários para identificar qual ligante sai da esfera de coordenação. A ordem de atividade catalítica dos complexos na ROMP foi mantida, complexo **3** > **2** > **1**, com o complexo **3** alcançando rendimento quantitativo em 40 minutos.

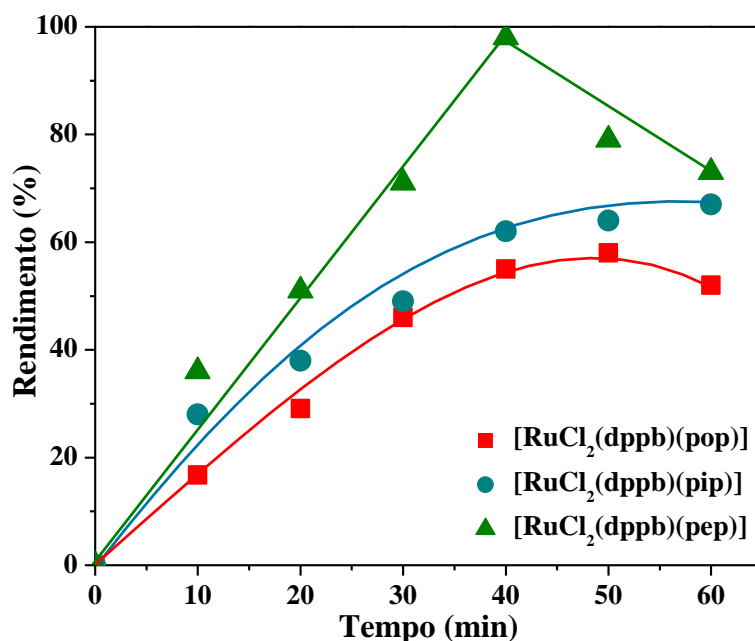
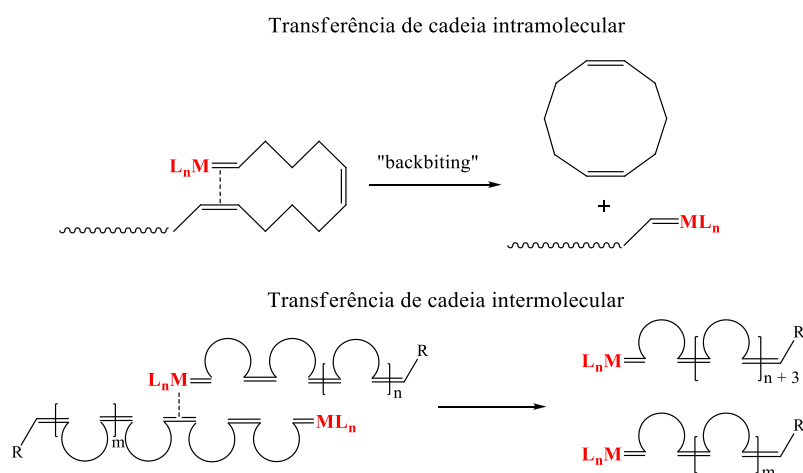


Figura 30. Dependência dos valores de rendimento em função do tempo na ROMP de NBE usando os complexos **1**, **2** e **3**; [NBE]/[Ru] = 5000; 5 μ L de EDA a 50 °C.

Por outro lado, uma diminuição dos rendimentos e das massas moleculares ocorreu após 40 minutos de reação para os complexos **1** e **3** (Tabela 5). Esse comportamento é um forte indício de reações secundárias, tais como, transferência de cadeia intramolecular “backbiting” ou intermolecular que formam olefinas cíclicas e cadeias poliméricas menores (Esquema 10)



Esquema 10. Exemplos de reações secundárias em reações de ROMP.

Tabela 5. Rendimentos, valores das massas moleculares e IPDs da ROMP de NBE com **1**, **2** e **3** a 50 °C; [NBE]/[Ru] = 5000 e 5 μ L de EDA com 1,1 μ mol de complexo em CHCl_3 .

Complexo	Tempo (min)	Rendimento (%)	M_n (10^4 g mol^{-1})	IPD
1	10	27	2,1	1,81
	20	29	33,1	1,67
	30	46	37,0	1,66
	40	55	35,8	1,90
	50	58	23,5	2,14
	60	52	17,2	2,16
2	10	28	1,1	2,24
	20	38	4,3	2,11
	30	49	13,7	1,47
	40	62	19,2	1,84
	50	64	21,8	1,79
	60	67	39,1	1,76
3	10	36	23,7	1,33
	20	51	31,9	1,69
	30	71	51,9	1,67
	40	98	35,4	2,00
	50	79	29,2	1,83
	60	73	23,9	1,91

4.6 ATRP de MMA

A polimerização de MMA via ATRP com os complexos **1**, **2** e **3** foram realizadas em função do tempo, usando EB*i*B como iniciador da polimerização em uma razão molar [MMA]/[EB*i*B]/[Ru] = 1000/2/1 a 85 °C. A polimerização de MMA com **1** alcança uma conversão máxima de 38% de poliMMA, essa conversão aumenta quando comparada a polimerização mediada por **3**, alcançando aproximadamente 55% de poliMMA em 12 horas. (**Figura 31**). Neste caso, a atividade catalítica dos complexos estudados em ATRP de MMA se comportou de maneira semelhante ao observado nas reações de ROMP, no qual aumentou a medida que o grupo CH₂ aumentou no anel da amina: pep > pip > pop.

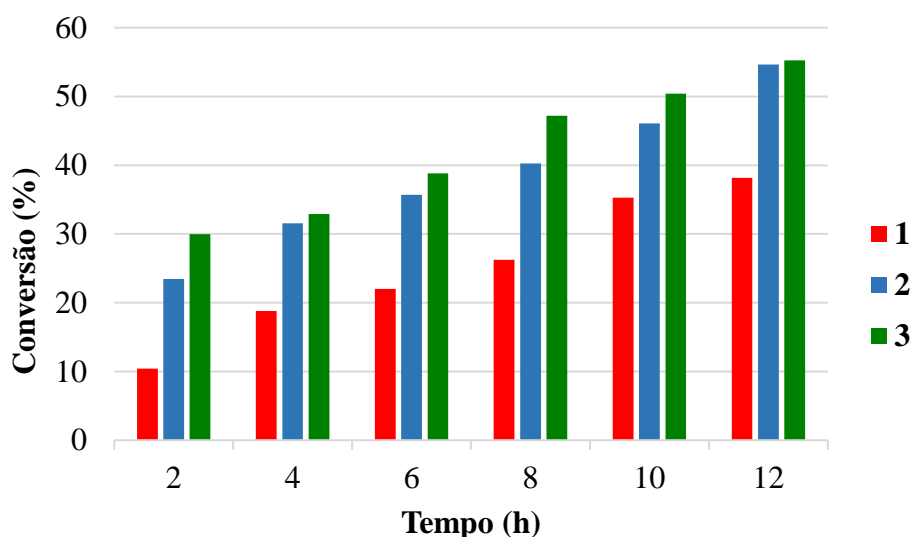


Figura 31. Dependência dos valores de conversão em função do tempo na ATRP de MMA usando os complexos **1**, **2** e **3**; [MMA]/[EB*i*B]/[Ru] = 1000/2/1 à 85 °C.

A partir das **Figuras 32 a 34**, pode ser observado que as massas moleculares de poliMMA da ordem de 10^4 g mol⁻¹ obtidas com os complexos **1**, **2** e **3** aumentam em função da conversão de MMA. Entretanto, esse aumento das massas moleculares (M_n) foi linear somente para o complexo **3**, enquanto que a dependência dos valores de M_n em função da conversão na ATRP de MMA mediada pelos complexos **1** e **2** não apresentou uma linearidade. É importante ressaltar que para a polimerização de MMA usando os complexos **1** e **2**, as curvas de distribuição de massa molecular foram bimodais. Essas

distribuições de massas moleculares bimodais é um indicativo claro de que os complexos **1** e **2** não foram eficientes no controle da reação de polimerização, além dos altos valores de IPDs, que estão descritos acima de cada ponto no gráfico. Embora as curvas de GPC dos poliMMA apresentem uma distribuição monomodal para o complexo **3**, as massas moleculares foram muito maiores do que aquelas previstas teoricamente em todos os casos. Contudo, as massas moleculares que mais se aproximaram do teórico foram obtidas com o complexo **3**. Esses resultados corroboram com os valores de polidispersidade (IPD) dos polímeros, uma vez que distribuições de massas moleculares mais estreitas foram obtidas com o complexo **3**, o qual indica um certo grau de controle das polimerizações mediada por esse complexo.

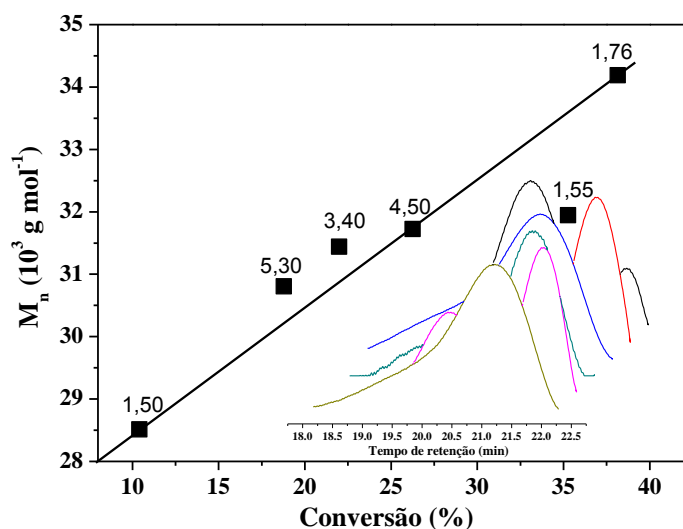


Figura 32. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo **1**.

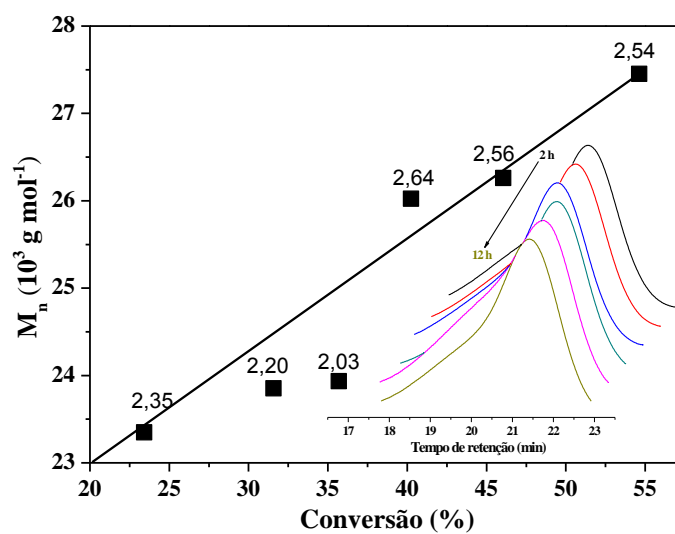


Figura 33. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo 2.

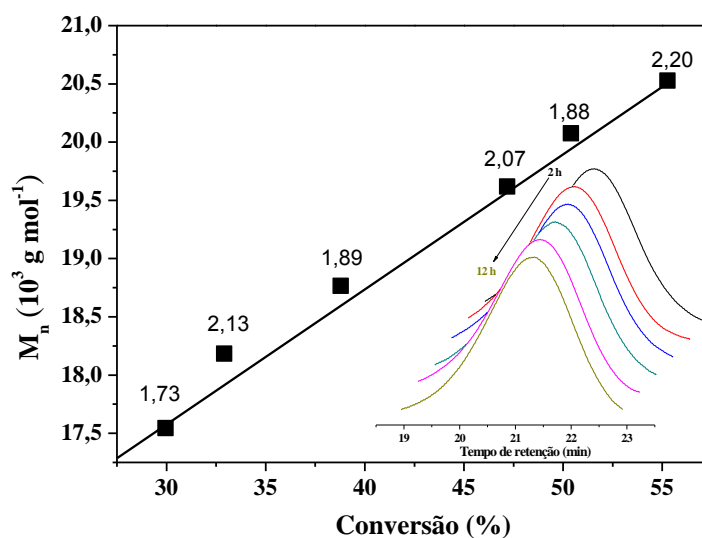


Figura 34. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C com o complexo 3.

5.0. CONCLUSÃO

Os complexos inéditos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pop})]$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pip})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{pep})]$ (**3**) foram sintetizados com sucesso pela substituição de uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3) por uma de amina cíclica no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$. Todos os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-Vis e RMN de ^1H e ^{31}P . Esse conjunto de análise permitiu concluir que a estrutura geométrica dos complexos é uma bipirâmide trigonal com o ligante amina e o ligante dppb no eixo equatorial e os dois cloretos *trans*-posicionados entre si nos eixos axiais.

As propriedades eletroquímicas dos complexos **1**, **2** e **3** foram investigadas por voltametria cíclica, o qual foi possível identificar que os processos redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ são reversíveis. Além disso, os processos redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ dos complexos **1**, **2** e **3** mostraram valores de $E_{1/2}$ menores que o complexo precursor, devido a maior densidade eletrônica no rutênio, uma vez que houve a substituição de um ligante π -receptor (PPh_3) por um forte σ -doador (amina) na esfera de coordenação.

Os complexos **1**, **2** e **3** apresentaram boa atividade catalítica na reação de polimerização via ROMP de NBE na presença de 5 μL de EDA com razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]=5000$ a 25 e 50 °C. Um aumento significativo nos valores de rendimento foi observado com o aumento da temperatura de 25 °C para 50 °C em todos os casos. Esse comportamento pode estar relacionado pelo favorecimento da labilização de um ligante para a entrada do substrato. A atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** demonstrou a seguinte ordem de reatividade: **3** > **2** > **1**. Essa ordem de atividade catalítica pode estar relacionada ao maior sinergismo amina \rightarrow Ru \rightarrow olefina, dada a forte característica σ -doadora das aminas pep, pip e pop.

A polimerização de MMA mediada pelos complexos **1**, **2** e **3** via ATRP foi realizada utilizando uma razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ à 85 °C. As massas moleculares de poliMMA obtidas com os complexos **1**, **2** e **3** aumentam em função da conversão de MMA. Entretanto as massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão somente para o complexo **3**, como esperado em polimerização controlada, indicando que os complexos **1** e **2** não foram eficientes no controle da polimerização.

REFERÊNCIAS

1. LE, D.; MONTEBAULT, V.; PASCUAL, S.; COLLETTE, F.; HÉROGUEZ, V.; FONTAINE, L. Synthesis of 1,4-polybutadiene-g-poly(ethylene oxide) via the macromonomer approach by ROMP. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 2168, 2013.
2. CARVALHO-JR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SA, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 791–801, 2012.
3. ZHANG, Z.; ZENG, T. Y.; XIA, L.; HONG, C. Y.; WU, D. C.; YOU, Y. Z. Synthesis of polymers with on-demand sequence structures via dually switchable and interconvertible polymerizations, **Nature Communications**, New York, v 9, p 2577-2586, 2018.
4. ZOPPE, J. O.; ATAMAN, N. C.; MOCNY, P.; WANG, J.; MORAES, J.; KLOK, H. A. Surface-initiated controlled radical polymerization: state-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes, **Chemical Reviews**, Washington, v. 117, p. 1105-1318, 2017.
5. SHANMUGAM, S.; XU, J.; BOYER, C. Photocontrolled living polymerization systems with reversible deactivations through electron and energy transfer, **Macromolecular Rapid Communications**, Basel, v. 38, p 1700143, 2017
6. HERNDON, J. W. The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: annual survey covering the year 2015, **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 329, p. 53-162, 2016.
7. MATSON, J. B.; GRUBBS, R. H. ROMP - ATRP block copolymers prepared from monotelechelic poly (oxa) norbornenes using a difunctional terminating agent. **Macromolecules**, Easton, p. 5626–5631, 2008.
8. MORANDI, G.; PIOGÉ, S.; PASCUAL, S.; MONTEBAULT, V.; LEGOUPY, S.; FONTAINE, L. ATRP and ROMP: modular chemical tools for advanced macromolecular engineering. **Materials Science and Engineering C: biomimetic materials, sensors and systems**, Lausanne, 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**, Oxford, v. 60, n. 48, p. 7117-7140, 2004.
11. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, 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**, Washington, v. 110, n. 3, p. 1746–1787, 2010.
13. SAMOJŁOWICZ, C.; BIENIEK, M.; GRELA, K. Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands. **Chemical Reviews**, Washington, 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**, Lausanne, v. 62, n. 2, p. 37–66, 2008.
15. LIU, C. L.; LIN, C. H.; KUO, C. C.; LIN, S. T.; CHEN, W. C. Conjugated rod-coil block copolymers: synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 36, n. 5, p. 603–637, 2011.
16. MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical Reviews**, Washington, 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**, Elmsford, v. 30, n. 8/9, p. 858–875, 2005.
18. MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. **Macromolecules**, Easton, v. 45, n. 10, p. 4015–4039, 2012.
19. DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, 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**, Elmsford, 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**, Easton, v. 39, n. 1, p. 39–45, 2006.
22. AJAMIAN, A.; GLEASON, J. L. Two birds with one metallic stone: single-pot catalysis of fundamentally different transformations, **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 43, n. 30, p. 3754–3760, 2004.
23. BIELAWSKI C. W. **Tailoring polymer synthesis with designer ruthenium catalyst**. 2003. 188 f. Tese (Doutorado). California Institute of Technology, Pasadena, Disponível em: <https://thesis.library.caltech.edu/4433/1/bielawski.pdf>, Acesso em: 12 jan. 2019.
24. FOGG, D. E.; DOS SANTOS, E. N. Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, 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**, Easton, 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. **Macromolecules**, Easton, 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**, Washington, v. 6, p. 1741–1746, 2006.
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: polymer chemistry**, New York, v. 49, p. 1471-1482, 2011.
29. QUEMENER, D.; BOUSQUET, A.; HÉROGUEZ, V.; GNANOU, Y. Hybrid polymer particles by tandem ring-opening metathesis and atom transfer radical polymerizations in aqueous miniemulsion. **Macromolecules**, Easton, 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. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 122, n. 51, p. 12872–12873, 2000.

31. TOLMA, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, **Chemical Reviews**, Washington, v. 77, p. 313-348, 1977.

32. PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D. **Homogeneous catalysis**. John Wiley & Sons, New York, 1992.

33. HEGEDUS, L. S. **Transition metals in the synthesis of complex organic molecules**. University Science Books, Mill Valley, 1994.

34. FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S.; HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis: A: chemica**, Amsterdam, v. 410, p. 58-65, 2015.

35. SILVA, T. B. **Ligantes ancilares definindo a estrutura e reatividade de complexos de rutênio em ROMP**: estudos teóricos e experimentais. 2016. 112 f. Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17112016-130302/publico/TiagoBrevedaSilvaoriginal.pdf>, Acesso em: 12 jan. 2019.

36. WILKINSON, C.; BOCHMANN, M.; COTTON, F. A.; MURILLO, C. A. **Advanced inorganic chemistry**. 6.ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.

37. SELIGSON, A. L.; TROGLER, W. C. Cone angles for amine ligands. x-ray crystal structures and equilibrium measurements for ammonia, ethylamine, diethylamine, and triethylamine complexes with the $[\text{bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethane}]\text{methylpalladium}(\text{II})$ cation. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 113, p. 2520-2527, 1991.

38. URUISKA, I.; ZIELKIEWCZ, J.; SZPAKOWSKA, M. Co-ordination state of copper(II) ion in $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ -pyridine derivative-diluent mixtures; the steric effect of the amine ligand. **Journal of the Chemical Society: Dalton transactions**, London, p. 733-736, 1990.

39. DIAS, B. P.; PIEDADE, M. E. M.; SIMÕES, J. A. M. Bonding and energetics of phosphorus (III) ligands in transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 135/136, p. 737-807, 1985.

40. GOZZI, P. G. Metal–salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, London, v. 33, p. 410-421, 2004.
41. GAUSSIAN.COM. **Gaussian 09**: revision E.01. Gaussian, Wallingford, 2016.
42. GOLDSBY, K. A.; BLAHO, J. K.; HOFERKAMP, L. A. Oxidation of nickel(II) bis(salicylaldehyde) complexes: solvent control of the ultimate redox site. **Polyhedron**, New York, v 8, p. 113-115, 1989.
43. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 28, p. 945-956, 1966.
44. JUNG, C. H.; GARROU, P. E.; HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n= 1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 23, p. 726-729, 1984.
45. NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, p. 379-383, 1986.
46. KHAN, T. M. M.; REDDY, V. K. Some complexes of ruthenium(II) and (III) with monotertiary phosphines and arsines. **Journal of Coordination Chemistry**, Abingdon, v. 12, p. 71-80, 1982.
47. DAASCH, L. W.; SMITH, D. C. Infrared spectra of phosphorus compounds. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 23, p. 853-868, 1951.
48. FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA-SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 39, p. 4063-4069, 2015.
49. NATARAJAN, K.; PODDAR, R. K.; AGARWALA, C. Mixed complexes of ruthenium(III) and ruthenium(II) with triphenylphosphine or triphenylarsine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, New York, v. 39, n. 3, p.431-435, 1997.
50. KLEIN, L. B.; THOMPSON, J. O. F.; CRANE, S. W.; SAALBACH, L.; SØLLING, T. I.; PATERSON, M. J.; TOWNSEND, D. Ultrafast relaxation dynamics of electronically excited piperidine: ionization signatures of Rydberg/valence evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 18, p. 25070-25079, 2016.

51. WOHNATH, K. **Aplicação do RuCl₃(dppb)H₂O na obtenção de complexos mono e binucleares**. 1999. 217 f. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/11449/105809/1/wohnath_k_dr_a_raiq.pdf, Acesso em: 12 jan. 2019.
52. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2.^aed., John Wiley & Sons: New York, 2001, cap. 6.
53. BORIM, P.; LIMA-NETO, B. S.; GOI, B. E.; CARVALHO-JR., V. P. Ru-dimethyl sulfoxide complexes as catalyst precursors for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 456, p. 171-178, 2017.
54. AFONSO, M. B. A.; CRUZ, T. R.; SILVA, Y. F.; PEREIRA, J. C. A.; MACHADO, A. E. H.; GOI, B. E.; LIMA-NETO, B. S.; CARVALHO-JR, V. P. Ruthenium(II) complexes of Schiff base derived from cycloalkylamines as pre-catalysts for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 851, p. 225-234, 2017.
55. SILVA, R. A. N.; BORIM, P.; FONSECA, L. A. R.; LIMA-NETO, B. S.; SILVA-SÁ, J. L.; CARVALHO-JR, V. P. Non-carbene complex [RuCl₂(PPh₃)₂(azocane)] as active catalyst precursor for ROMP and ATRP. **Catalysis Letters**, Amsterdam, v. 147, p. 1144-1152, 2017.
56. IDEHARA, A. H. S.; GOIS, P. D. S.; FERNANDEZ, H.; GOI, B. E.; MACHADO, A. E. H.; LIMA-NETO, B. S.; CARVALHO-JR, V. P. Accessible ring opening metathesis and atom transfer radical polymerization catalysts based on dimethyl sulfoxide ruthenium(II) complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 448, p. 135-143, 2018.
