



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

Camila Bignardi

**Novo complexo de Mn(II) com carbenos *N*-
heterocíclicos como potencial fotocatalisador redox da
CRP2**

São José do Rio Preto

2023

Camila Bignardi

**Novo complexo de Mn(II) com carbenos *N*-
heterocíclicos como potencial fotocatalisador redox da
CRP2**

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.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Jr.

São José do Rio Preto

2023

B593n	Bignardi, Camila Novo complexo de Mn(II) com carbenos N-heterocíclicos como potencial fotocatalisador redox da CRP2 / Camila Bignardi. -- Presidente Prudente, 2023 82 p. : il., tabs. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente Orientadora: Beatriz Eleutério Goi Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior 1. carbenos N-heterocíclicos. 2. manganês(II). 3. fotocatalisador. 4. CRP2. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Camila Bignardi

**Novos complexos de Mn(II) com carbenos *N*-heterocíclicos
como potenciais fotocatalisadores redox da CRP2**

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.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientador

Prof^a. Dr^a Ana Maria Pires
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Rose Maria Carlos
UFSCAR – Câmpus de São Carlos

São José do Rio Preto
25 de janeiro de 2023

*Aos meus pais, irmã, avó
e avô (in memoriam) por todo o apoio e amor
nesses dois anos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus;

Ao meu pai, Sílvio por todo apoio e por continuar sendo meu herói;

A minha mãe, Tatiana por todo amor e apoio, não só nesses dois anos, por toda a minha vida.;

A minha irmã, Manu, por toda a implicância e por todas as risadas;

Aos meus avós, Lúcia e Reginaldo (*in memorian*), por sempre terem acreditado em mim e sempre me apoiarem;

Ao meu namorado, Patrik por ser meu companheiro em todos os momentos, por estar sempre ao meu lado, por todo seu apoio e amor, por todas as discussões que tanto contribuíram para mim;

A Nara, a irmã que a faculdade me deu, e que eu sou tão grata por nossos caminhos terem se cruzado. Obrigada por toda amizade, parceria, apoio e discussão nesse tempo. Obrigada pelas sínteses e polimerizações intermináveis também. Obrigada por ser meu ponto de apoio.

Aos meus amigos Álvaro, Ângelo e Bia, por tornarem esses momentos mais leves;

Ao Yan, por ter me apresentado esse mundo incrível da pesquisa;

A todos os meus companheiros de grupo (família LaCOM), aos que já passaram por aqui e os que ainda estão, vocês são incríveis. Obrigada pelas discussões, pelo companheirismo.

A Professora Beatriz, minha orientadora, um dos meus maiores exemplos, muito obrigada por tudo. Por toda a orientação, pela amizade e por seguir acreditando em mim durante esses anos, de IC e de mestrado;

Ao Professor Valdemiro, um dos meus maiores exemplos, pela orientação e pela amizade. Sou grata por tudo que têm me ensinado.

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.

[...]São as nossas escolhas, que revelam o que somos, muito mais do que as nossas qualidades [...] – *Harry Potter e a Câmara secreta*, (1998, p. 326)

RESUMO

O complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ foi sintetizado a partir do NHC, py-mesetilimidazol, e posteriormente caracterizado. O ligante imidazólico py-mesetil foi caracterizado por FTIR, UV-Vis, espectroscopia de fluorescência e RMN de ^1H e o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ por FTIR e UV-Vis, voltametria cíclica, MALDi-TOF e espectroscopia de fluorescência. O complexo foi ainda estudado fotofisicamente na presença dos aditivos da polimerização em 365 nm, tendo sido calculada a constante de Stern-Volmer ($K_{\text{SV}} = 0,387 \text{ M}^{-1}$). Além disso, o comportamento do complexo obtido frente à irradiação em 365 nm, e sua sensibilidade ao ar também foram avaliados. O complexo sintetizado mostrou-se ativo como fotocatalisador na CRP2 do acrilato de metila (MA), utilizando α -bromofenilacetato (EBPA), como iniciador, e a trietilamina (TEA), como doadora de elétrons. Os polímeros obtidos apresentaram massas uniformes com $\text{Đ} < 2$. A melhor condição para a fotocátalise foi na razão molar de $[\text{MA}/\text{EBr}/\text{Mn}^{\text{II}}/\text{TEA}] = 200/1/0,12/1$ com $M_n = 160000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\text{Đ} = 1,4$ com 73% de conversão. A mesma razão foi utilizada no acompanhamento cinético da polimerização do acrilato de metila, mostrando que o complexo além de catalisar uma reação de *pseudo*-primeira ordem ($k_{\text{obs}} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) mantém o sistema moderadamente controlado.

Palavras-chave: Carbenos *N*-heterocíclicos. Manganês(II). Fotocatalisador. CRP2

ABSTRACT

The $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesethylimidazole})_2](\text{PF}_6)_2$ complex was synthesized from the NHC, py-mesethylimidazole, and further characterized. The py-mesethyl imidazole ligand was characterized by FTIR, UV-Vis, fluorescence spectroscopy and ^1H NMR and the complex $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesethylimidazole})_2](\text{PF}_6)_2$ by FTIR and UV-Vis, cyclic voltammetry, MALDI-TOF and fluorescence spectroscopy. The synthesized complex was additionally studied photophysically in the presence of polymerization additives at 365 nm, and where the Stern-Volmer constant ($\text{KSV} = 0.387 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{L}$) was estimated. The behaviour of the complex obtained was also monitored against irradiation at 365 nm, and its sensitivity to air. The synthesized complex was active as a photocatalyst in methyl acrylate (MA) CRP2, using α -bromophenylacetate as initiator and triethylamine (TEA) as electron donor. The obtained polymers exhibited uniform masses with $\text{Đ} < 2$. The best condition for the photocatalysis was in the molar ratio of $[\text{MA}/\text{EBr}/\text{Mn}^{\text{II}}/\text{TEA}] = 200/1/0.12/1$ with $M_n = 160000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\text{Đ} = 1.4$ with 73% conversion. The same ratio was used in the kinetic monitoring of the polymerization of methyl acrylate, showing that the complex, in addition to catalysing a pseudo-first order reaction ($k_{\text{obs}} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), keeps the system moderately controlled.

Keywords: N-heterocyclic carbenes. Manganese(II). Photocatalyst. CPR2

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski ilustrando os estados eletrônicos durante a fotoexcitação.	15
Figura 2. Estrutura dos fotocatalisadores a) da primeira geração e b) segunda geração.	17
Figura 3. Representação da interação eletrônica entre os agentes oxidante/redutor com o fotocatalisador no estado excitado (PC*).	19
Figura 4. Representação dos carbenos singleto e tripleto.	20
Figura 5 - Representação da ressonância nos carbenos de Schrock e Fischer.	21
Figura 6. Representação de dois complexos ligados a Carbenos de Schrock.	21
Figura 7. Estrutura do complexo de tungstênio ligado a um carbeno e cinco grupos carbonila que foi primeiramente reportado por Fischer.	22
Figura 8. Estrutura do carbeno N-heterocíclico e sua estabilização pela população do orbital p vazio pelos elétrons do átomo de N.	23
Figura 9. Orbitais do NHC que estão envolvidos na ligação com o orbital d do metal.	24
Figura 10. a) Doação $\sigma \rightarrow d$, do NHC para o centro metálico; b) Retrodoação $d \rightarrow \pi^*$	24
Figura 11. Catalisador de Grubbs de segunda geração e Hoyveda-Grubbs de segunda geração, usado na metátese de alcenos.....	25
Figura 12. Estrutura do complexo de Mn^{II} com ligante NHC tetradentado.	28
Figura 13. Série de complexos de Mn^{II} reportados por Tonzetich, no qual o terceiro complexo apresenta dois ligantes NHC coordenados e está evidenciado em roxo.	28
Figura 14. Espectro no infravermelho para o composto $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})]$, e seus reagentes de partida, $MnCl_2$ e $py\text{-mesetilimidazol}(PF_6)$	47
Figura 15. Espectro de RMN de 1H para o mesetilimidazol em $CDCl_3$	49
Figura 16 - Espectro de RMN de 1H para o $py\text{-mesetilimidazol}$ em $CDCl_3$	50
Figura 17. Espectro de MALDI-TOF para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$	51
Figura 18. Espectro de UV-Vis para os compostos $py\text{-mesetilimidazol}(PF_6)$ e o seu respectivo complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})]$	52
Figura 19. Espectro de UV-Vis para o complexo de $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ antes e após sofrer oxidação.....	53
Figura 20. Sobreposição do espectro experimental para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ com as forças osciladoras em CH_2Cl_2	54
Figura 21. Representação dos orbitais HOMO e LUMO para complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})]^{2+}$	55
Figura 22. Representação dos orbitais com maior contribuição para as transições eletrônicas apresentadas no espectro de UV-vis.	56
Figura 23. Voltamograma cíclico do complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de $-0,5$ a $2,0\text{ V}$; $[Mn] = 4,0\text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4NPF_6] = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	57
Figura 24. Voltamograma cíclico do complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2 à $25\text{ }^\circ\text{C}$. $[Mn]=1,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4NPF_6] = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em $-0,5\text{ V}$ até $2,0\text{ V}$ nas velocidades de $100, 200, 300, 400, 500$ e $600\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	58
Figura 25. Ajuste da curva $(\alpha h\nu)^2\text{-}h\nu$ em energia próxima ao máximo de absorção, para cálculo de gap energético envolvido nas transições energéticas para a solução de $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2	59
Figura 26. Voltamograma cíclico para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2 a $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	60
Figura 27. Diagrama de energia proposto para os orbitais HOMO e LUMO para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$	60
Figura 28. Estrutura otimizada para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2]^{2+}$	62
Figura 29. Espectro de emissão e excitação do para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em 365 nm	63
Figura 30. Espectros de emissão para o ligante $pymestil$ e para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$	64
Figura 31. Espectro de emissão para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-mesetil})_2](PF_6)_2$ em diferentes solventes...64	

Figura 32. Espectro de fluorescência para o complexo de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ na presença de diferentes concentrações de TEA com a excitação fixada em 365 nm.....	65
Figura 33. Gráfico de cinética de Stern-Volmer para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ na presença de TEA.	66
Figura 34. Espectro de FTIR obtido a partir do acompanhamento da polimerização no fotoreator utilizando o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ como fotocatalisador, na razão de [200/1/0,02/1] de [MA/EBr/ Mn^{II} /TEA]52 por 90 minutos à 25 °C.....	68
Figura 35. Dependência da conversão com a variação do tempo para CRP2 do acrilato de metila com o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ na razão molar [MA]/[EBPA]/[Mn^{II}]/[TPO] de 200/1/0,12/1 a 25°C por 360 minutos.	71
Figura 36. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão do acrilato de metila.	72
Figura 37. Dependência dos valores de Mn_{GPC} e $\bar{D}$ com a conversão para a polimerização do MA.	73
Figura 38. Espectro de UV-Vis obtido a partir da simulação da polimerização no fotoreator utilizando o complexo de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ como fotocatalisador.	73
Figura 39. Mecanismo proposto para a interação entre a TEA e o complexo de Mn^{II} frente a excitação do mesmo por uma fonte de luz, pela via redutiva.	74
Figura 40. Mecanismo proposto para a interação entre a TEA e o complexo de Mn^{II} frente à excitação do mesmo por uma fonte de luz, pela via oxidativa.	75

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de fotopolimerização tipo II e o potencial uso de um fotossensibilizador (PS).	13
Esquema 2. Exemplo de um sistema de três componentes com PI/DH/A.	14
Esquema 3. Mecanismo de polimerização da CRP2, que pode seguir tanto a via oxidativa quanto a redutiva.	18
Esquema 4. Síntese do N,N'-diadamantil-imidazol-2-ilideno.	23
Esquema 5. Síntese de um NHC assimétrico bidentado com contra-íon PF_6^-	27
Esquema 6. Síntese do mesetilimidazol.	36
Esquema 7. Representação da síntese do py-NHC.....	37
Esquema 8. Desprotonação do Carbeno Py-mesetilimidazol(Br).	38
Esquema 9. Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$	39
Esquema 10. Desprotonação do Carbeno Py-mesetilimidazol(PF_6).	39
Esquema 11. Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$	40
Esquema 12. Procedimento geral para a CRP2 do acrilato de metila catalisada pelo complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$, usando o EBr como iniciador e a TEA como co-catalisador, usando LEDs de 365 nm.	41
Esquema 17 - Esquema para desprotonação do NHC, a fim de gerar o carbeno livre usando Cs_2CO_3	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e Propriedade dos reagentes utilizados.	31
Tabela 2. Valores dos estiramentos característicos do espectro de absorção na região do infravermelho para o mesetilimidazol.....	43
Tabela 3. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o py-mesetilimidazol(Br).....	45
Tabela 4. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o py-mesetilimidazol(PF ₆).....	46
Tabela 5 - Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o [Mn ^{II} (py-mesetilimidazol) ₂](PF ₆) ₂	48
Tabela 6. Atribuição das principais bandas no espectro de UV-Vis para os compostos py-mesetilimidazol(PF ₆) e o seu respectivo complexo [Mn ^{II} (py-mesetil)].....	53
Tabela 7. Parâmetros geométricos para o complexo [Mn ^{II} (py-mesetil)] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂	61
Tabela 8. Estudos preliminares da CRP2 do MA fotocatalisado pelo [Mn ^{II} (py-mesetil) ₂](PF ₆) ₂ em CH ₂ Cl ₂	67
Tabela 9. Condições de fotopolimerização catalisada pelo complexo [Mn ^{II} (py-mesetil) ₂](PF ₆) ₂	69
Tabela 10 - Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do MA, na razão de 200/1/0,12/1 a 25°C.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CRP2	<i>Controlled radical photopolymerization</i> (Fotopolimerização radicalar controlada)
DH	Doador de prótons
Ebr	Etil- α -bromo-fenilacetato
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Orbital molecular ocupado de maior energia)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia)
LMCT	<i>Ligand-metal charge tranference</i> (Transferência de carga ligante-metal)
MLCT	<i>Metal-ligand charge tranference</i> (Transferência de carga metal-ligante)
OM	Orbital molecular
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
PC	Fotocatalisador
PI	<i>Photoinitiator</i> (Fotoiniciador)
PIS	<i>Photoinitiators systems</i> (Sistemas fotoiniciadores)
SET	<i>Single electron transfer</i> (Transferência de elétron única)
TEA	Trietilamina
TMS	Trimetilsilano
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Mn	Massa molar
Đ	Índice de polidispersidade
V	Voltz
eV	Eletronvoltz
nm	Nanometros
cm	Centímetros

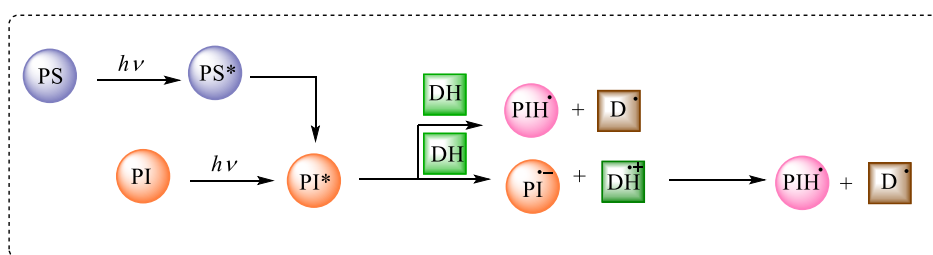
SUMÁRIO

1. Introdução	13
1.1.Reações de Fotopolimerização.....	13
1.1.1. Características dos sistemas fotoiniciadores com PCs.....	14
1.1.2. Fotocatalisadores Redox.....	16
1.2. Carbenos.....	20
1.2.1. Carbenos N-Heterocíclicos.....	22
1.3. Complexos de Carbenos N-Heterocíclicos com Manganês.....	23
2. Objetivos.....	30
3. Materiais e métodos.....	31
3.1. Procedimento Geral.....	31
3.2.Instrumentação e Análise.....	32
3.3.Síntese dos NHCs assimétricos (py-NHCs).....	35
3.4.Síntese dos complexos de Mn(II).....	39
3.5.Procedimento geral para a CRP2.....	41
4. Resultados e Discussão	
4.1. Síntese e caracterização dos ligantes e do complexo de Mn ^{II}	42
4.2.Espectro de RMN de ¹ H.....	48
4.3.Espectro de MALDi-TOF para o complexo [Mn ^{II} (py-mesetil) ₂](PF ₆) ₂	50
4.4. Espectro de absorção no UV-Vis.....	51
4.5.Voltamograma cíclico para o complexo [Mn ^{II} (py-mesetil) ₂](PF ₆) ₂	57
4.6.Determinação do nível de HOMO e LUMO para o complexo de Mn ^{II}	58
4.7. Optimização da estrutura para o complexo [Mn ^{II} (py-mesetil) ₂](PF ₆).....	61
4.8.Espectro de Emissão de Fluorescência.....	62
4.9.Fotopolimerização Radicalar Controlada 2 (CRP2).....	67
5. Conclusões.....	76
Referências.....	77

1. Introdução

1.1. Reações de Fotopolimerização

As reações de fotopolimerização são aplicadas em vários setores industriais, por exemplo, cura por radiação (revestimentos, adesivos, tintas, artes gráficas, compósitos, etc.), microeletrônica, tecnologia de imagem direta a laser, de processamento, placa de computador impressão 3D através da estereolitografia, fabricação de elementos ópticos, entre outros.[1-10] Além disso, a área de fotopolimerização apresenta importantes vantagens econômicas e ambientais, pois este processo não requer o uso de solventes, tem baixo consumo de energia, e é realizado à temperatura ambiente com tempos muito curtos de reação. O processo de fotopolimerização é induzido por um fotoiniciador (PI) ou um sistema de fotoiniciação, do inglês *photoinitiating system* (PIS), que, sob irradiação, gera espécies ativas que iniciam a polimerização de acordo com um mecanismo radicalar ou catiônico, ou raramente, aniônico (Esquema 1).[10]



Esquema 1. Mecanismo de fotopolimerização tipo II e o potencial uso de um fotossensibilizador (PS). Onde: PS= fotossensibilizador; PI= fotoiniciador; DH= doador de prótons.

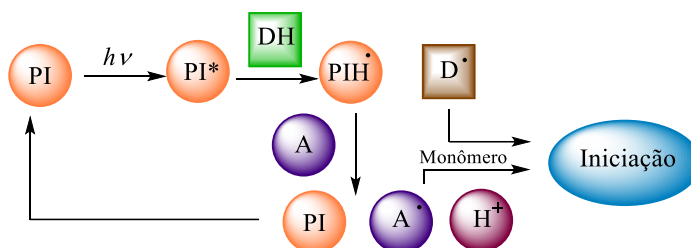
Bonardi, A.-H.; Dumur, F.; Noirbent, G.; Lalevée, J.; Gigmès, D. Beilstein J. Org. Chem. 2018, 14, 3025–3046. doi:10.3762/bjoc.14.282

Uma reação de fotopolimerização pode ser iniciada através de diferentes caminhos. Para sistemas bastante clássicos, o PI pode produzir a espécie radicalar ativa através de (i) uma clivagem da ligação homolítica para fotoiniciadores tipo I ou (ii) através de abstrações de hidrogênio com doadores de hidrogênio (também chamados co-iniciadores) para fotoiniciadores tipo II. A sensibilização do fotoiniciador através do uso de um fotossensibilizador (PS) também é possível e pode ser um processo interessante para mudar a absorção de luz e propriedades do sistema PS/PI em comparação com o PI sozinho. [11]

Os fotoiniciadores tipo I ou tipo II geram espécies radicais que geralmente reagem nas ligações duplas dos monômeros vinílicos e iniciam a polimerização radicalar. No entanto, os

sistemas de dois componentes do tipo II são geralmente caracterizados por uma reatividade bastante moderada devido às numerosas limitações (reações bimoleculares, transferência de elétrons, recombinação radical e produção paralela de radicais que terminam as cadeias poliméricas em crescimento) e, portanto, não podem substituir o sistema tipo I usado em luz UV.

Para superar essas restrições, componentes adicionais foram introduzidos no sistema. De fato, sistemas multicomponentes aumentam a quantidade de radicais iniciadores convertendo radicais de terminação (geralmente PIHC, Esquema 2) em novas espécies iniciadoras. Geralmente, um sistema de iniciador de três componentes consiste em um fotoiniciador PI, um doador de elétron/próton (DH), e um aceitor de elétrons (A; um agente clássico são os sais de iodônio). O aceitor de elétrons é responsável por aumentar a cinética da fotopolimerização por consumir os radicais inativos, assim gerando outro A[•], regenerando o PI inicial e limitando a produção de radicais ineficientes. [10-12]



Esquema 2. Exemplo de um sistema de três componentes com PI/DH/A. Onde: PS= fotossensibilizador; PI= fotoiniciador; DH= doador de prótons e A= aceitor de prótons.

Bonardi, A.-H.; Dumur, F.; Noirbent, G.; Lalevée, J.; Gigmes, D. Beilstein J. Org. Chem. 2018, 14, 3025–3046. doi:10.3762/bjoc.14.282

Além disso, uma melhoria significativa pode ser feita nesses sistemas de três componentes, quando os PIS são regenerados durante o processo de polimerização consequentemente se comportam como fotocatalisadores (PC). Eles são bastante úteis para acessar sistemas muito eficientes conforme o PC é regenerado no ciclo fotocatalítico, havendo um aumento na fotosensitividade do sistema. Um fotocatalisador deve possuir um grupo cromóforo responsável por absorver a luz (fótons) e consequentemente converter a molécula em espécies ativas (radicais, por exemplo), que são capazes de iniciar a reação de polimerização.[11,12]

1.1.1. Características dos sistemas fotoiniciadores com PCs

Para que o processo de fotopolimerização seja eficiente existem propriedades dos fotocatalisadores que são decisivas: absorção da luz, potencial redox e um logo tempo de vida

no estado excitado. Os fotocatalisadores são caracterizados por um espectro de absorção em que a faixa de comprimento de onda UV, visível ou infravermelho muito próximo (NIR) correspondente a transições eletrônicas, em particular HOMO $\rightarrow$ LUMO. Essas transições normalmente ocorrem após absorção de fótons, e também podem ser denominadas como *Single Electron Transference* (SET). Primeiro, o espectro de absorção de um PC deve apresentar a melhor correspondência com o espectro de emissão da fonte de luz e os maiores valores de ϵ ($\epsilon_{\text{máx}}$). Portanto, a escolha do PC está fortemente conectada com a fonte de luz necessária (por exemplo, dispositivos convencionais ou novas fontes de irradiação como *light-emitting diodes* LEDs).[12]

Considerando muitos sensibilizadores, baseados em complexos metálicos, a excitação é realizada como uma transferência de carga de metal para ligante (MLTC), pela qual um elétron se move do metal (por exemplo, orbital d para um orbital localizado nos ligantes, por exemplo o orbital π^* de um ligante aromático). O estado eletrônico excitado inicial relaxa para o estado excitado singlete de energia mais baixa por meio da conversão interna, um processo em que a energia é dissipada como energia vibracional em vez de radiação eletromagnética. Este estado excitado singlete pode relaxar ainda mais por dois processos distintos: o catalisador pode ter fluorescência, irradiando um fóton e retornando ao estado fundamental singlete, ou pode mover-se para o estado excitado tripleto de energia mais baixa (um estado em que dois elétrons desemparelhados têm o mesmo spin) por um segundo processo não radiativo denominado cruzamento intersistema.[12,13] (Figura 1).

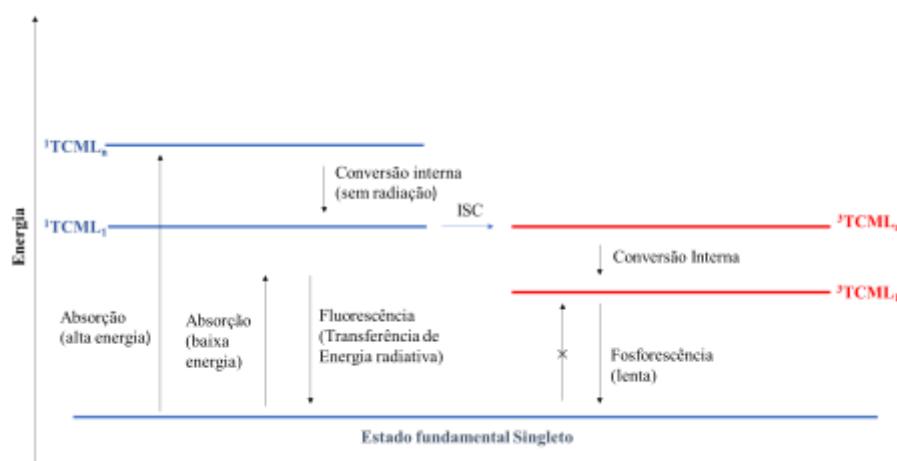


Figura 1. Diagrama de Jablonski ilustrando os estados eletrônicos durante a fotoexcitação.

Fonte: adaptado de S. Telitel, F. Dumur, S. Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Polym. Chem. 2015, 6, 613–624.

Atualmente, observa-se que a fotopolimerização pode ocorrer sob condições de irradiação mais brandas (como luz UV ou luz visível). Fontes de luz UV e visível são as mais

utilizadas juntamente com fontes (quase) monocromáticas (por exemplo, 385, 405, 455, 470, 477, 635 nm, etc.) usando LEDs até de luz policromática (amplo espectro). Esses dispositivos de irradiação (principalmente LEDs) possuem baixo consumo de energia. Inúmeros métodos têm sido usados para reduzir o *gap* entre HOMO-LUMO e consequentemente aumentar a absorção de fótons menos energéticos, em outras palavras, para absorver a luz em maiores comprimentos de onda. Entre eles, a elaboração de compostos organometálicos, sistemas π altamente conjugados, permitiram obter fotocatalisadores que exibem absorção na faixa do visível com altos coeficientes de extinção. [12,13]

1.1.2 Fotocatalisadores redox

Os catalisadores fotoredox têm sido amplamente estudados dentro da química orgânica nas últimas décadas. Além da fotocatalise, esses compostos possuem ainda outras aplicações importantes como separação de água, armazenamento de energia solar, transferência de elétrons acoplada a prótons ou de maneira fotovoltaica. Os complexos com metais de transição devem apresentar algumas características fundamentais para que possam ser empregados como catalisadores fotoredox (PC). Em primeiro lugar, é necessário que o complexo tenha absorção máxima na região do visível (aproximadamente 450 nm) para que possa ser excitado através de luz visível. A formação de um estado excitado estável, com tempo de vida moderado ($\tau \approx 1100$ ns) é fundamental para que possa haver interações químicas a partir do estado excitado. O PC no estado excitado deve apresentar um eficiente caráter redutor e oxidante, uma vez que pode atuar como mediador em reações de transferência de elétrons com moléculas orgânicas, como os monômeros.[8,14-17] O estado excitado formado a partir da excitação dos complexos de metais de transição coordenados a ligantes insaturados apresenta características intrínsecas devido à deslocalização eletrônica da molécula. A estabilidade moderada induzida no estado excitado é responsável por interações bimoleculares, que podem interagir na transferência de energia/elétrons com moléculas não excitadas. [16,17]

A primeira geração dos complexos organometálicos utilizados como fotocatalisadores são de complexos de Ru^{2+} e Ir^{3+} (Figura 2-a)), que foram aplicados em reações de polimerização, células solares e OLEDs (do inglês *organic light-emitting device*).⁴⁷ Considerando o alto custo desses metais para obtenção dos fotocatalisadores, iniciou-se o estudo com metais mais baratos e mais abundantes tal como Fe e Cu (Figura 2-b). Esses complexos puderam ser identificados como PCs eficientes em reações mediadas pela luz tanto quanto os complexos de Ru e Ir. [17]

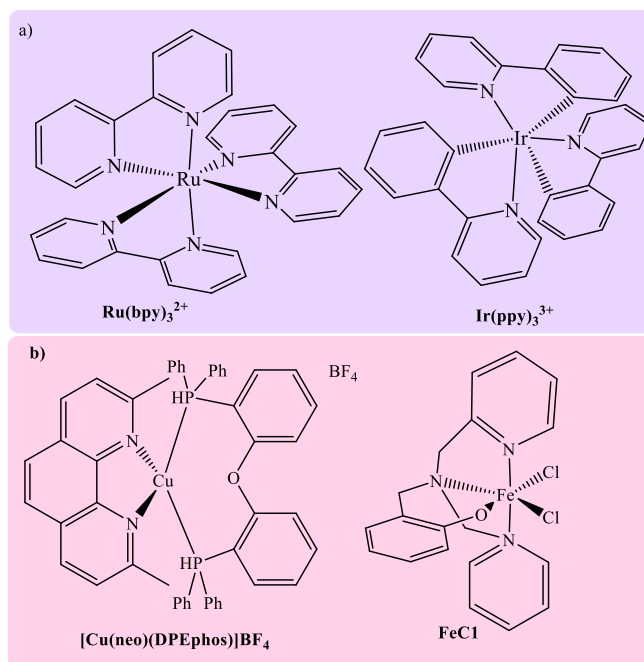
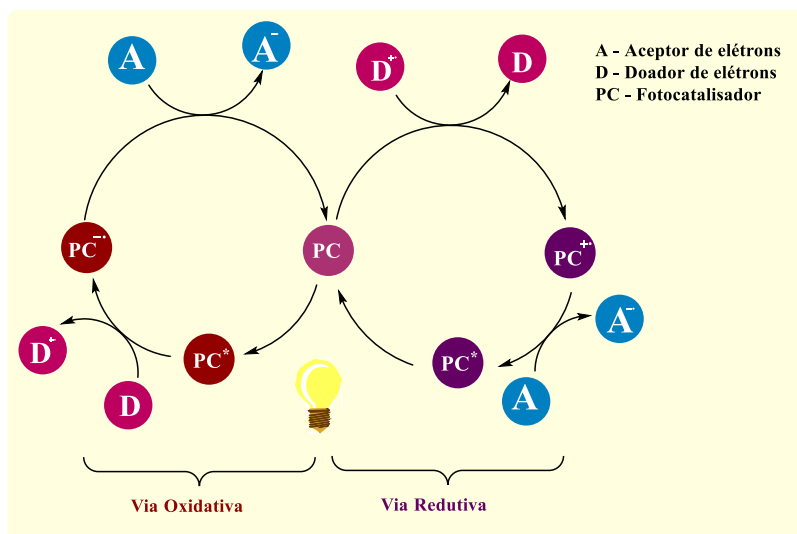


Figura 2. Estrutura dos fotocatalisadores a) da primeira geração e b) segunda geração.

Fonte: Bonardi, A.-H.; Dumur, F.; Noirbent, G.; Lalevée, J.; Gigmes, D. Beilstein J. Org. Chem. 2018, 14, 3025–3046. doi:10.3762/bjoc.14.282

Nesses casos, o catalisador fotoredox, usado como PS, absorve a luz e vai para o estado excitado. Então, há duas possibilidades: o catalisador fotoredox pode reagir através de uma via oxidativa ou redutiva. Os mecanismos envolvidos em sistemas de PC baseiam-se basicamente nos ciclos de oxidação e redução com $\text{PC}^*/\text{PC}^{-\text{I}}$ (via redutora) ou $\text{PC}^*/\text{PC}^{+\text{I}}$ (via oxidativa) (Esquema 3). Nesse tipo de reação, a regeneração do PC é um fator importante, além dessa possibilidade, isso deve ser feito de forma que a alta eficiência seja mantida. Existem três fatores que são importantes para os PC: *i*) um tempo de vida longo do estado excitado (PC^*) para favorecer as reações de supressão PC^*/A ou PC^*/D ; *ii*) potenciais redox apropriados para reações de transferência de elétrons eficientes nos ciclos catalíticos apresentados no Esquema 8; e *iii*) uma boa reversibilidade do processo redox para minimizar a degradação do $\text{PC}^{+\text{I}}$ e $\text{PC}^{\cdot-}$, possibilitando a regeneração do catalisador. [10]



Esquema 3. Mecanismo de polimerização da CRP2, que pode seguir tanto a via oxidativa quanto a redutiva.

Fonte: adaptado de S. Telitel, F. Dumur, S. Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* 2015, 6, 613–624.

Como ilustrado no ciclo oxidativo, o fotocatalisador no estado excitado (PC*) reage primeiro com um aceptor de elétrons (A), que gera as espécies PC^{•+} e A^{•-}. O PC pode ser regenerado por um doador de elétrons (D) por uma reação redox. Dentro do ciclo redutivo, após ser excitado, o PC* reage com D, levando à formação do PC^{•-} e D^{•+}. Então, o PC pode ser regenerado com um agente de oxidação (A). Tanto espécies radicalares quanto catiônicas são geradas nesses ciclos. Como pode ser observado, este processo oferece a possibilidade de regenerar o catalisador. Consequentemente, a quantidade de PC usada para a transformação fotoquímica é adicionada apenas em quantidade catalítica ($\approx 0,05\%$ m/m) e recuperada após a reação. Dentro desse sistema existem quatro tipos de compostos que podem ser utilizados juntamente com o PC. Como agente de redução, usa-se silanos como tris(trimetilsilil)silano ((TMS)₃SiH), aminas como etil 4-(dimetilamino)benzoato (EDB) ou derivados de carbazol como 9-vinilcarbazol (NVK). Já como oxidante, é possível usar um sal de iodônio como o difeniliodônio (Ph₂I⁺). [17] A interação dos agentes oxidante/redutor com o PC no estado excitado está ilustrada na Figura 3.

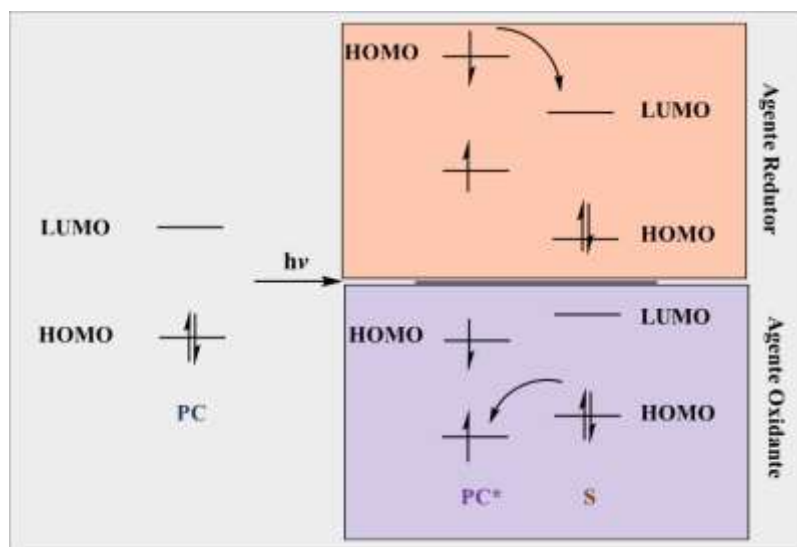


Figura 3. Representação da interação eletrônica entre os agentes oxidante/redutor com o fotocatalisador no estado excitado (PC*).

Fonte: adaptado de: Dietlin, C., Schweizer, S., Xiao, P., Zhang, J., Morlet-Savary, F., Graff, B., Lalevée, J. *Polymer Chemistry*, 6(21), 3895–3912. (2015).

Assim, os complexos de metais de transição da primeira linha são considerados promissores para serem usados como fotocatalisadores. Inúmeros complexos de metais de transição, como complexos de V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn foram explorados como fotocatalisadores. Com os avanços recentes, o manganês (Mn) se apresentou como um valioso metal de transição em reações induzidas por luz visível¹⁶. A catálise usando o Mn promovida pela luz visível evoluiu recentemente como uma ferramenta altamente versátil para promover uma ampla gama de transformações orgânicas, sendo então capaz de induzir reações orgânicas via transferência de elétron fotoinduzida. [16,17]

Ainda vale ressaltar que nosso grupo de pesquisa LaCOM já vem se dedicando na investigação da atividade mediadora de diferentes complexos de metais de transição (manganês, níquel, cobalto) coordenados a ligantes α -diiminas [18,19] ou a ligantes bases de Schiff [20-22], por meio da clivagem térmica ou fotolítica[22-24] (Figura 4) para serem aplicados como mediadores nas reações de Polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP). Portanto, com o conhecimento adquirido durante o desenvolvimento de complexos de cobalto, manganês e níquel mediadores em reações de OMRP iniciadas termicamente e fotoquimicamente estamos propondo a continuidade dos estudos, sendo cada vez mais aguerridos cientificamente, introduzindo uma nova reação de fotopolimerização radicalar controlada (CRP2) nos estudos. Onde agora o uso dos fotocatalisadores organometálicos,

usando NHCs como ligantes tem apresentado uma boa atividade catalítica tanto em reações de polimerização quanto em sínteses orgânicas.

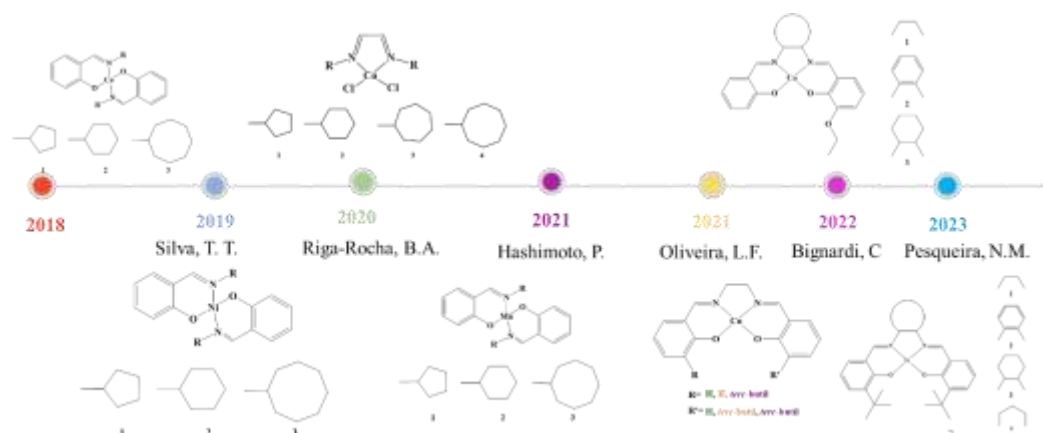


Figura 4. Linha do tempo dos trabalhos publicados pelos alunos do LaCOM.

1.2. Carbenos

De acordo com a literatura, um carbeno é uma molécula que contém um átomo de carbono neutro com dois elétrons compartilhados e dois não compartilhados. A fórmula geral para os carbenos é $R-(C:)-R'$ ou $R=C:$. Além disso, os carbenos são definidos como espécies que contêm um carbono divalente e que podem apresentar reatividade nucleofílica ou eletrofílica dependendo de como os elétrons estão desemparelhados (carbeno tripleto) ou emparelhados (carbeno singleto), como representado na Figura 5.[25]

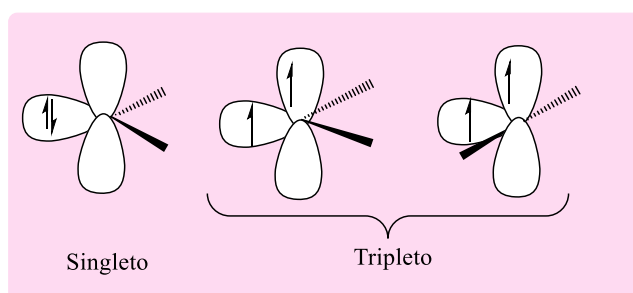


Figura 5. Representação dos carbenos singleto e tripleto.

Fonte: adaptado de: Irikura, K. K.; Goddard, W. A.; Beauchamp, J. L. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 48.

Assim, os complexos de metal-carbeno podem ser classificados de maneira muito similar, baseados na sua reatividade frente a espécies eletrofílicas ou nucleofílicas. A Figura 6 mostra as estruturas de ressonância para o carbeno, e a carga formal indica a reatividade deste. [25,26]

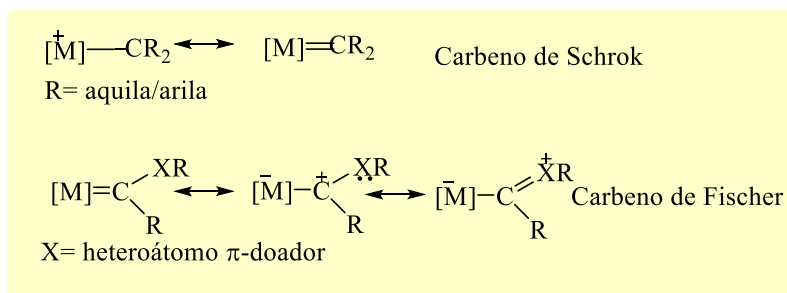


Figura 6 - Representação da ressonância nos carbenos de Schrock e Fischer.

Fonte: Irikura, K. K.; Goddard, W. A.; Beauchamp, J. L. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 48.

Os carbenos que possuem uma característica nucleofílica são denominados de carbenos de Schrock, e esses contêm um carbênio substituído com fragmentos arila ou alquila. O químico Schrock reportou o primeiro complexo desse tipo em 1974, como representado na Figura 7, juntamente com o catalisador de Grubbs da primeira geração, que está ligado a três grupos triciclohexilfosfina, cloretos e um carbênio de Schrock ($=CHPh$). Os carbenos de Schrock conferem carga ao metal, pela ligação dupla metal-carbênio, como representado no catalisador de Grubbs de primeira geração.

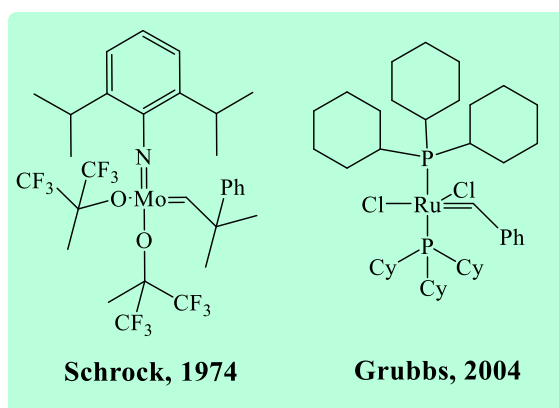


Figura 7. Representação de dois complexos ligados a Carbenos de Schrock.

Fonte: F. Wang, L.-j. Liu, W. Wang, S. Li and M. Shi, Coord. Chem. Rev., 2012, 256, 804-853.

Já os carbenos de Fischer possuem um carbono eletrofílico, ligado a um substituinte heteroátomo doador π . [26] Este tipo de carbênio é doador σ e aceptor π , e a retrodoação π do metal é geralmente fraca. O primeiro complexo desse tipo foi reportado por Fischer em 1964 (Figura 8).²⁷ O complexo reportado por Fischer tem um átomo de tungstênio ligado a um carbênio e a cinco carbonilas. As distinções nucleófilo-eletrofílico/Schrock-Fischer têm sido extremamente úteis ao longo do desenvolvimento da química de metal-carbênio porque, assim, há uma maneira de classificar carbenos metálicos e racionalizar seu padrão de reatividade. [28]

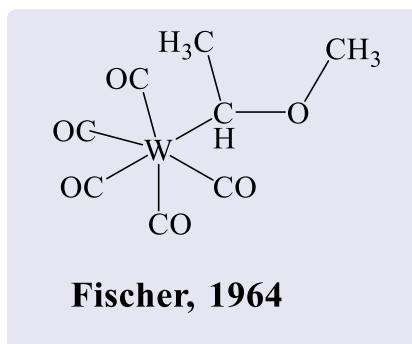


Figura 8. Estrutura do complexo de tungstênio ligado a um carbeno e cinco grupos carbonila que foi primeiramente reportado por Fischer.

Fonte: F. Wang, L.-j. Liu, W. Wang, S. Li and M. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 804-853.

1.2.1. Carbenos *N*-Heterocíclicos

Além desses carbenos, observa-se também na literatura, os carbenos *N*-Heterocíclicos (NHC, termo que vem do inglês *N-heterocyclic Carbenes*), que têm sido muito utilizados recentemente, graças às suas propriedades eletrônicas, por ser um forte doador σ e receptor π , dependendo dos substituintes nos átomos de *N*-imidazólicos. [29-31] Os NHCs são considerados como carbenos de Fischer visto que eles formam uma única ligação metal-carbono. No entanto, suas propriedades particulares motivam seu estudo separadamente de outros carbenos. NHCs são amplamente definidos como compostos heterocíclicos que contêm um carbono bivalente e pelo menos um nitrogênio dentro do anel.[32] Eles agem como espécies neutras de dois elétrons e são frequentemente usados como análogos da fosfina, embora com ligações metal-ligante mais fortes devido às suas maiores habilidades de doação σ , e retroação π . [33] A estabilidade cinética desses ligantes é auxiliada por substituintes volumosos adjacentes ao carbeno, enquanto o(s) substituinte(s) dos nitrogênios estabilizam eletronicamente o orbital *p* vazio do carbeno por meio de ressonância conforme apresentado na Figura 9.

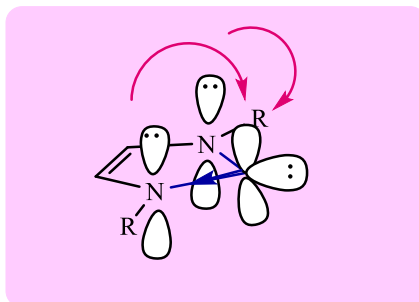
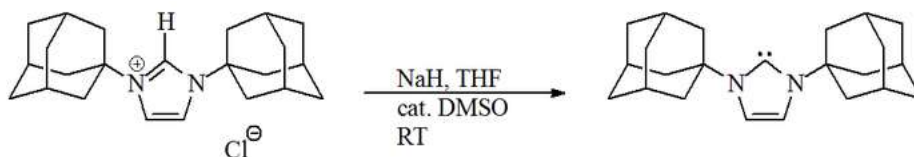


Figura 9. Estrutura do carbeno *N*-heterocíclico e sua estabilização pela população do orbital *p* vazio pelos elétrons do átomo de N.

Fonte: Julio C. Pastre, Carlos R. D. Correia. • **Quím. Nova** 31 (4) 2008

Um NHC também é denominado de carbeno persistente visto que demonstra estabilidade particular, além de existir sob a forma de um singlete. [32] Essa classe de ligante foi inicialmente reportada por Arduengo em 1991, que isolou o primeiro NHC livre conforme representado no Esquema 4. [32] Os diaminocarbenos são bastante comuns e possuem fórmula geral $(R_2N)_2C:$, em que as quatro grupos R são tipicamente grupos alquila/arila. Os grupos podem estar ligados para gerar carbenos heterocíclicos, tais como os derivados de imidazol, imidazolideno, tiazol ou triazol. [33]



Esquema 4. Síntese do N,N'-diadamantil-imidazol-2-ilideno.

Fonte: Arduengo, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M. (1991). "A stable crystalline carbene". *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1): 361–363. doi:10.1021/ja00001a054

Os orbitais moleculares dos carbenos *N*-heterocíclicos que podem interagir com o orbital *d* do metal estão representados na Figura 10, organizados de acordo com a hibridização do átomo de carbono: sp^2 . Na Figura 10, observa-se que o orbital molecular 1 (OM1) possui um par de elétrons emparelhados de menor energia, considerando os orbitais *p* dos átomos de carbono e nitrogênio que estão todos na mesma fase (lóbulos brancos para cima). A segunda representação para o OM2 considera os elétrons emparelhados dos orbitais *p* dos átomos de N, e o OM3 representa o par de elétrons emparelhados no orbital *p* do carbeno e o orbital OM4 está vazio. Como pode ser observado (Figura 10), apenas 3 orbitais atômicos *p* do anel de 5 membros são necessários para descrever as interações de orbitais moleculares com os orbitais *d* do metal. [34]

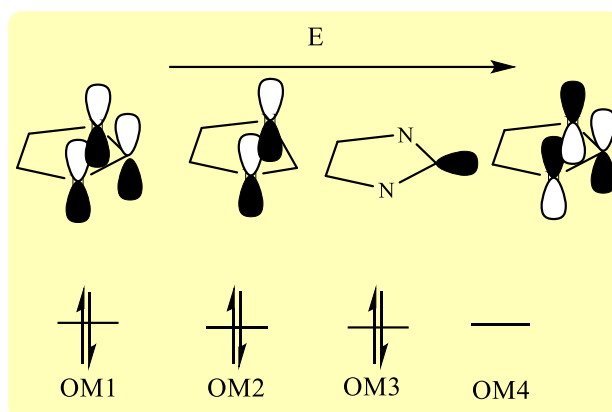


Figura 10. Orbitais do NHC que estão envolvidos na ligação com o orbital d do metal.

Fonte: adaptado de Julio C. Pastre, Carlos R. D. Correia. *Quím. Nova* 31 (4) 2008

Inicialmente, os NHCs eram considerados doadores σ puros através de uma interação $p \rightarrow d$ conforme representado na Figura 11 a). O efeito de retrodoação do tipo p foi por muito tempo negligenciada devido à competição pela sobreposição com os orbitais ricos em elétrons dos átomos de nitrogênio adjacentes. Contudo, estudos mais recentes baseados em cálculos teóricos vêm mostrando que os ligantes NHCs não são meros doadores σ , uma vez que os orbitais p e p^* no anel podem estar profundamente envolvidos na formação e estabilização da ligação NHC-metal, interagindo com orbitais d com simetria adequada do centro metálico, como representado na Figura 11 b). [35]

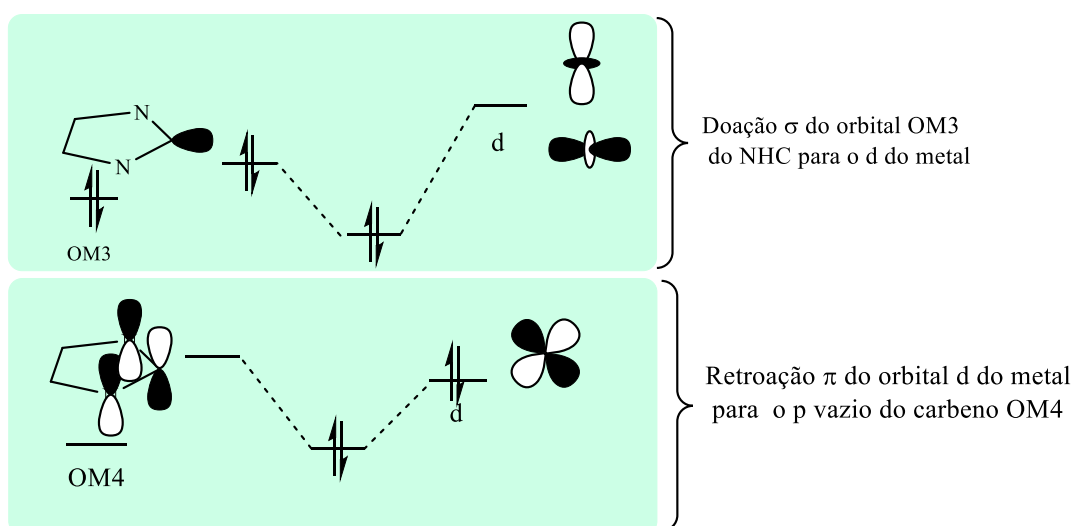


Figura 11. a) Doação $\sigma \rightarrow d$, do NHC para o centro metálico; b) Retrodoação $d \rightarrow \pi^*$.

Fonte: adaptado de Julio C. Pastre, Carlos R. D. Correia. propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes.

Revisão • *Quím. Nova* 31 (4) 2008

A área na qual os NHCs mais obtiveram destaque foi como ligante com vários centros metálicos, impactando na química de compostos organometálicos bem como suas aplicações, especialmente na catálise homogênea.[36-40] Os complexos de NHC com metais exibem uma ligação M-C inerte que resulta em um aumento na estabilidade desses complexos, levando ao desenvolvimento de vários complexos robustos com NHCs que podem possuir atividade/seletividade aumentada na catálise. A Figura 12 representa os complexos sintetizados por Grubbs, fazendo uso de NHCs como ligantes robustos substituindo as fosfinas.[37-40]

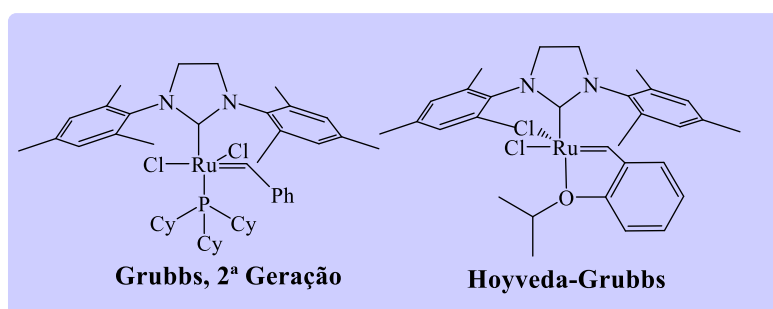


Figura 12. Catalisador de Grubbs de segunda geração e Hoyveda-Grubbs de segunda geração, usado na metátese de alcenos.

Fonte: R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3760-3765.

1.3. Manganês

O manganês é um metal de transição localizado no grupo 7 da tabela periódica com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, seu número e massa atômica são respectivamente 25 e 54,93 u. Ele existe em apenas uma espécie atômica, ^{55}Mn e é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, cerca de 1 g kg^{-1} . O Brasil tem a 2ª maior reserva de manganês do mundo cerca de $5,7 \times 10^8 \text{ t}$. É um metal cinza escuro, duro e quebradiço, bastante reativo. Quando na forma de pó, se oxida lentamente pelo oxigênio atmosférico. Reage com água em temperatura ambiente, assim como se dissolve facilmente em soluções ácidas, dando origem ao íon Mn^{2+} .

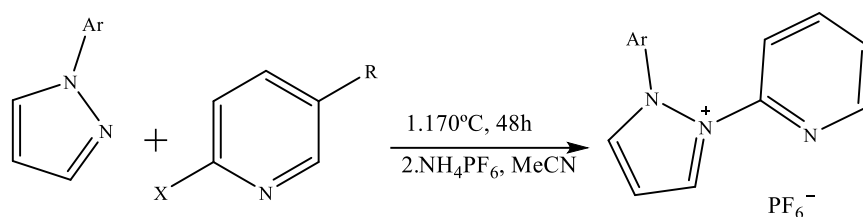
O manganês exibe a particularidade de apresentar 11 estados de oxidação, que vão de -3 a $7+$, sendo encontrado mais facilmente na forma de Mn^{2+} e Mn^{7+} . Sua configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, com a remoção dos elétrons do orbital 4s, produz um íon com configuração final d^5 , o orbital 3d semipreenchido é de grande estabilidade, sendo assim, o íon Mn^{2+} é estável tanto no estado sólido quanto em soluções ácidas.[41] Age como ácido de Lewis forte quando nos estados de oxidação Mn^{2+} e Mn^{7+} , deste modo, tende a formar ligantes com espécies doadoras de elétrons, bases de Lewis, como é o caso do nitrogênio, enxofre e ligantes óxidos. A natureza do ligante tem a capacidade de mudar o potencial de forma ampla dentro do estado

de oxidação formal, assim o ambiente exerce grande influência nas tendências redox do manganês. O estado de oxidação também influencia a geometria dos complexos, quando nos estados, 2+, 3+ e 4+, pode-se coordenar a 5 ou 6 ligantes, dando origem a complexos octaédricos ou pirâmides quadráticas. Ou ainda quando em 2+, da origem a complexos tetraédricos. Os complexos formados são invariavelmente de spin alto. O Mn^{2+} de spin alto, possui 5 elétrons desemparelhados ocupando cada um dos orbitais *d*. [41]

1.3.1- Complexos de Carbenos N-Heterocíclicos com Manganês.

Historicamente e até hoje, a coordenação de NHCs aos metais de transição, grupos 3-7 da tabela periódica, que são centros metálicos tipicamente oxofílicos e eletropositivos, tem sido menos reportadas na literatura, do que os metais dos grupos 8-12 que possuem uma maior característica carbofílica; a ligação nesses casos se mostra mais estável.[42] Sabendo que os NHCs são doadores σ excepcionais, eles também aumentam a estabilidade dos centros metálicos mais oxofílicos e deficientes em elétrons, como aqueles que fazem parte dos grupos 3-7, incluindo o manganês. Os NHCs são pobres receptores de elétrons π devido à retrodoação dos átomos de nitrogênio adjacentes ao carbeno e, portanto, são capazes de coordenar até metais deficientes em elétrons. [43-47] Além das questões eletrônicas dos NHCs, o design apropriado desses ligantes, como sua propriedade de ser quelante, é crucial para que o complexo seja estável e robusto, principalmente para aqueles metais que são oxofílicos.[47] A partir de 2014, houve um aumento no desenvolvimento desses complexos e suas aplicações desde catálise até aplicações medicinais. [48]

Nos últimos anos, os ligantes NHC bidentados foram de longe os mais estudados com centros de metais de transição dos grupos 3-7. Tornando possível a síntese de complexos M-NHC robustos para os metais de transição destes grupos. Entre eles, os ligantes bidentados normalmente incorporam um doador duro aniônico (geralmente baseado em O/N), ancorando o ligante ao centro metálico oxofílico, para promover a coordenação do NHC através dos ligantes, conforme representados no Esquema 5. [49]



Esquema 5. Síntese de um NHC assimétrico bidentado com contra-íon PF_6^- .

Fonte: Hong, Y. et al. (2021) “Chiral-at-iron catalyst for highly enantioselective and diastereoselective hetero-Diels-Alder reaction,” *Chemistry* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 27(33), pp. 8557–8563. doi: 10.1002/chem.202100703.

Os complexos metálicos ligados a NHC normalmente exibem uma ligação M-NHC resultando em uma maior estabilidade do complexo metálico, levando ao desenvolvimento de vários e numerosos compostos robustos que possuem ligantes NHC na sua esfera de coordenação, com o intuito de aumentar a atividade/seletividade na catálise. Esses complexos envolvem os metais de transição e os metais representativos.

Os complexos de Mn^{II} -NHC são importantes devido às suas aplicações em síntese orgânica e catálise têm sido estudados extensivamente. O uso do manganês se mostra interessante devido à sua abundância na Terra, bem como seu baixo custo e baixa toxicidade. Sabe-se que o manganês no estado de oxidação $2+$ apresenta um comportamento químico diferente na química organometálica do que outros metais de transição no mesmo estado de oxidação. Isso se deve particularmente a uma considerável contribuição iônica para a ligação Mn^{II} -carbono.[50] Até hoje, poucos exemplos de complexos Mn^{II} -NHC são conhecidos. Há pouco mais de uma década, Cowley, Jones e colaboradores relataram a síntese dos primeiros complexos desta categoria.[51] Ao reagir o complexo manganoceno com os ligantes IMes (mesitilimidazol), e seu relativo *para*-brometo substituído, à temperatura ambiente em THF por 24 h, obtiveram os respectivos compostos com rendimentos entre 70% e 90%. Os produtos, que se apresentavam como cristais incolores, eram altamente sensíveis tanto ao ar quanto à umidade e, lentamente, mudaram sua cor para marrom em poucos dias, mesmo sob argônio, indicando a decomposição.

Em 2009, o grupo de Chen descreveu duas possíveis sínteses para a preparação do complexo $\text{Mn}(\text{II})$ contendo um ligante bis-NHC tetradentado (Figura 13). A primeira síntese consistiu na formação *in situ* do complexo Ag -NHC correspondente, seguido por sua reação com o Mn (procedimento conhecido como transmetalção). [52]

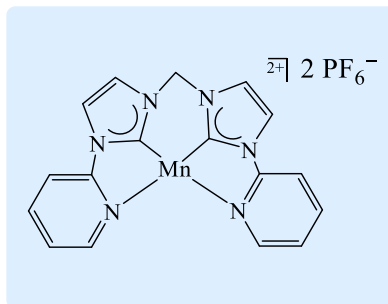


Figura 13. Estrutura do complexo de Mn^{II} com ligante NHC tetradentado.

Fonte: Liu, B., Xia, Q. and Chen, W. (2009) “Direct synthesis of iron, cobalt, nickel, and copper complexes of N-heterocyclic carbenes by using commercially available metal powders,” *Angewandte Chemie*, 48(30), pp. 5513–5516. doi: 10.1002/anie.200901850x

Mais recentemente, Tonzetich e colaboradores relataram uma série de complexos de manganês(II) (Figura 14) [50,52] que podem ser usados como precursores para complexos com ligantes alquila e arila. O terceiro complexo, evidenciado em roxo, apresenta dois ligantes NHC na sua esfera de coordenação, promovendo maior estabilidade ao complexo de Mn^{II} . Eles também testaram o complexo em acoplamento cruzado, mas os resultados não foram satisfatórios.

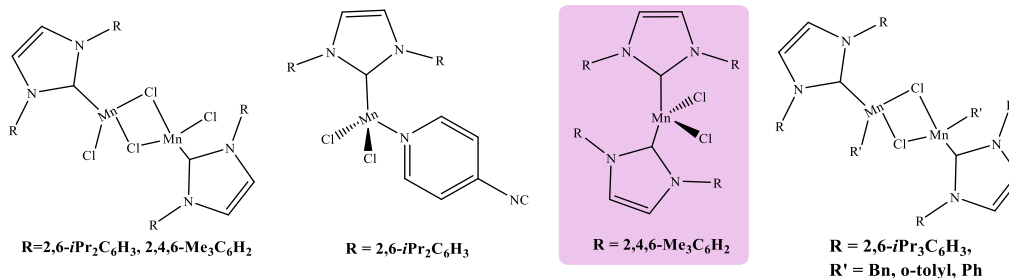


Figura 14. Série de complexos de Mn^{II} reportados por Tonzetich, no qual o terceiro complexo apresenta dois ligantes NHC coordenados e está evidenciado em roxo.

Fonte: Vanden Broeck, S. M. P. and Cazin, C. S. J. (2021) *Polyhedron*, 205(115204), p. 115204.

Os complexos de Mn^{II} ligados a dois ligantes NHC's bidentados conferem maior estabilidade para o metal no seu estado de oxidação 2+, como aqueles mostrados nas Figuras 14. No complexo apresentado na Figura 13, observa-se dois PF_6^- como contra-íons, que contribuem para estabilidade do complexo, e também para retirar os cloretos da esfera de coordenação quando os mesmos estão presentes no sal precursor da síntese. [52]

2. Objetivos

O **objetivo geral** deste trabalho é sintetizar novos complexos de Mn^{II} como fotocatalisadores redox da CRP2.

Para alcançar o objetivo geral, foram cumpridos os seguintes **objetivos específicos**:

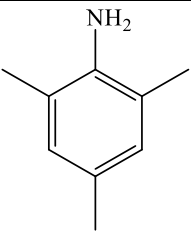
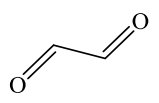
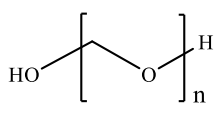
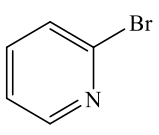
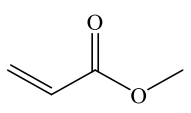
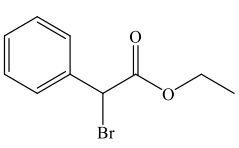
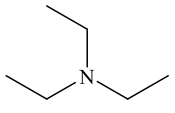
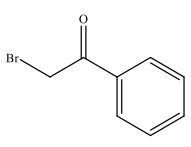
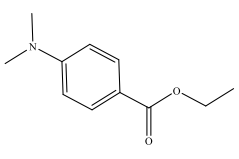
- ❖ Sintetizar e caracterizar os carbenos *N*-heterocíclicos para serem utilizados como ligantes bidentados nos complexos de Mn^{II} .
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos metálicos de Mn^{II} coordenados aos ligantes NHCs planejados.
- ❖ Avaliar as propriedades fotoquímicas, eletrônicas e eletroquímicas dos complexos de Mn^{II} bem como as interações dos sistemas Mn^{II} /Amina/ Etil- α -bromofenilacetato.
- ❖ Avaliar a atividade fotocatalítica do complexo de Mn^{II} sintetizado na CRP2 do Acrilato de Metila.

3. Materiais e Métodos

3.1. Procedimento geral

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seguindo técnicas de Schlenk. Para as caracterizações dos ligantes foram empregadas principalmente espectroscopia de FTIR, UV-Vis, e RMN de ^1H . O diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco com sulfato de sódio (NaSO_4) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. O THF também foi seco em um sistema semelhante, porém com sódio metálico e benzofenona. Para análises de RMN de ^1H foi utilizado clorofórmio deuterado de procedência Aldrich e como padrão interno foi utilizado trimetilsilano (TMS). As propriedades dos reagentes utilizados estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Teor e Propriedade dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M (g/mol)	Estrutura/formula	Pureza	P.E/P.F (°C)	D (g/mL)
2,4,6-trimetilanilina	135,21		98	108- 110	0,963
Ácido fosfórico	98,00	H ₃ PO ₄	85	158	1,685
Glioxal	58,04		40	51	1,270
p-formaldeído	30,03		95	120- 170	0,88
Cloreto de amônio	53,491	NH ₄ Cl	97	338	1,530
2-bromopiridina	158,00		99	192	1,657
Hexafluorofosfato de potássio	184,065	KPF ₆	99	575	2,750
Cloreto de Mangânes	203,30	MnCl ₂ .6H ₂ O	99	714	2,32
Carbonato de Césio	352,82	Cs ₂ CO ₃	99	610	4,072
Acrilato de Metila	86,09		99	80	0,956
Etil-α-bromofenilacetato	243,10		97	89-92	1,389
Trietilamina	101,19		99,5	88,8	0,726
Brometo de fenacila	199,047		99	50	
Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDB)	193,24		99	63,9	

3.2. Instrumentação e análises.

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

As medidas de FTIR dos precursores, do ligante e do complexo bem como o acompanhamento cinético de CRP2 foram realizadas utilizando o espectrômetro PerkinElmer FTIR Spectrometer Frontier, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM- Laboratório de Catálise Organometálica. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (FTIR) é uma técnica não-destrutiva que está sendo amplamente utilizada nos últimos anos para o acompanhamento da cinética de fotopolimerização. Visto que a absorção no infravermelho é proporcional à concentração de monômero, o monitoramento das bandas de absorção no infravermelho do monômero e/ou do polímero permite o acompanhamento rápido e contínuo do processo de fotopolimerização. O grau de conversão, α , é definido pela seguinte equação. [22-24]

$$\alpha = ((A_0 - A_t) \div A_0) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que A_0 é a absorbância inicial da frequência escolhida e A_t é o valor da absorbância no tempo t .

3.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e transferidas via cânula para tubos de RMN. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas (CAQUI) do Instituto de Química de São Carlos - USP e os estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 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, UV2600. O equipamento encontra-se no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM - Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP.

3.2.4. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 com módulo de impedância, operando no *software* Mestre Nova 2.1.3. Os experimentos foram realizados em CH₂Cl₂ como solvente e concentração dos complexos de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução aquosa saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (*n*-Bu₄PF₆) (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.

3.2.5. Estudos 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 funcional⁵⁴, implementado em Gaussian 09,⁵⁵ usando o conjunto de base DGDZVP. As estruturas foram resolvidas usando o modelo IEFPCM⁵⁶. A partir da análise dos parâmetros termodinâmicos obtidos pela análise do espectro vibracional do complexo, níveis de HOMO e LUMO, e *band gap*.

3.2.6. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fotoluminescência foram realizados em um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo RF-6000, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência com excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável e também uma fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante. As amostras foram analisadas em solução de CH₂Cl₂. Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente, com dispersão de excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e dispersão da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento.

As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm entre as velocidades de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por *software* no monocromador de emissão, com filtros de 48 interrupções em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP

3.2.7. 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 degaseador 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, Ø = 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. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA para os polímeros de poliMA obtidos. 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.

3.3. Síntese dos NHCs assimétricos (py-NHCs)

As sínteses dos ligantes NHCs assimétricos foram realizadas em duas etapas: Inicialmente, o anel imidazólico monossustituído foi obtido pela reação entre glioxal, paraformaldeído e a 2,4,6-Trimetilnilina, seguido do acoplamento ao segundo nitrogênio do anel imidazólico monossustituído por um anel piridínico (py-NHC).

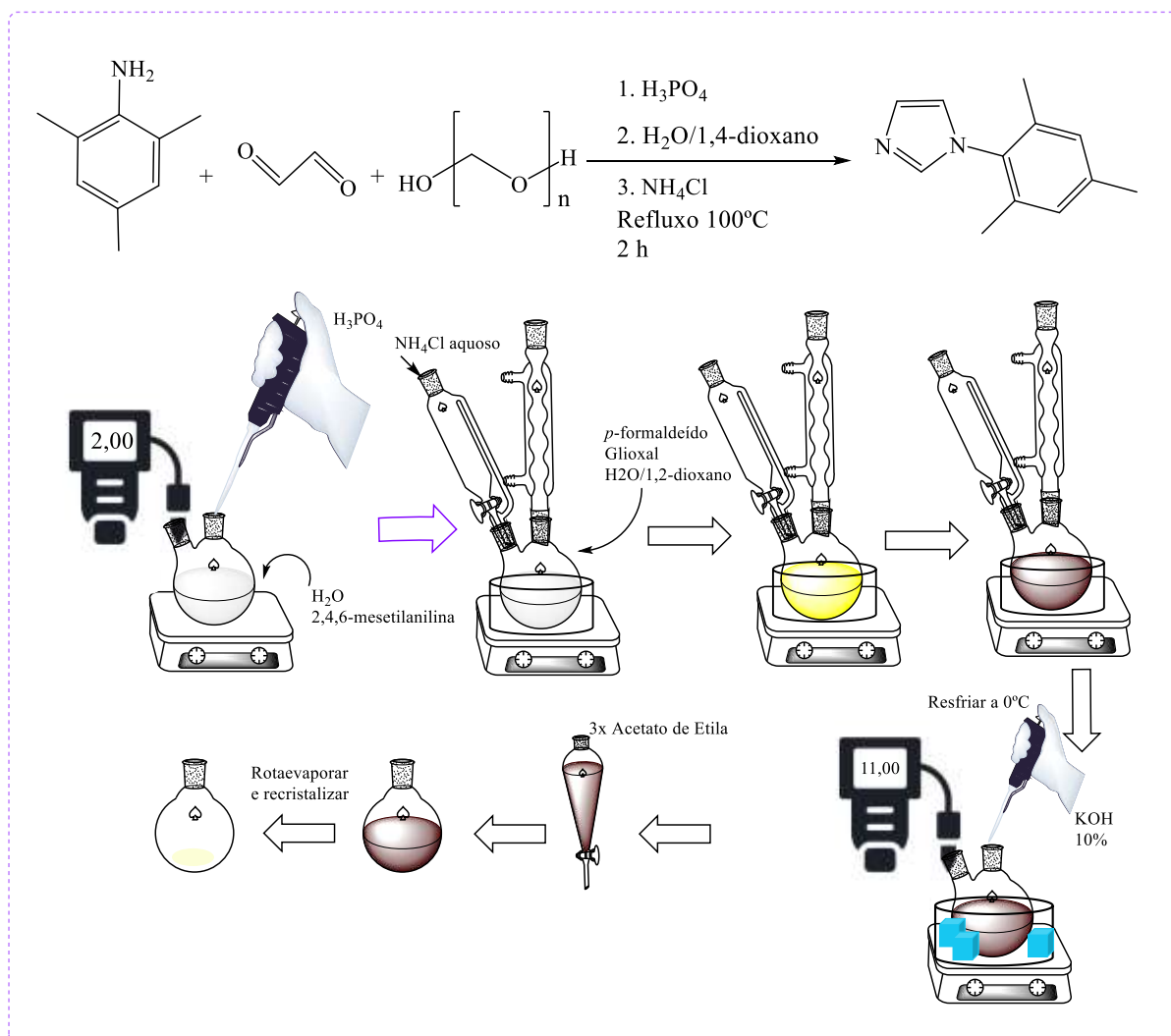
3.3.1. Síntese dos anéis imidazólicos mono-sustituídos

A fim de sintetizar os anéis imidazólicos mono-sustituídos duas rotas sintéticas foram utilizadas. A primeira (Síntese 01) foi reportada por Gridnev (1994) e é utilizada para síntese de anéis imidazólicos com alquilaminas. Essa síntese tem sido aplicada ao mesetilimidazol pela reatividade de sua amina de partida, 2,4,6-trimetilamina. Já para as sínteses do dietilimidazol e

diisopropilimidazol usou-se o método reportado por Wang *et al*, (2019), devido ao impedimento estérico.

❖ *Síntese 01- Mesetilimidazólio*

Uma solução de cloreto de amônio (28 mmol em H₂O) foi adicionada gota a gota ao longo de 30 min a uma solução de paraformaldeído (27 mmol), sal da respectiva amina (preparado a partir da adição de ácido fosfórico à 2,4,6-Trimetilnilina (27 mmol) em H₂O até atingir o pH 2) e glioxal (42 mmol) em uma mistura H₂O/1,4-dioxano (1:1) a 100 °C sob intensa agitação. A solução foi mantida a 100 °C por mais 2 horas e depois resfriada em um banho de gelo. KOH sólido foi adicionado a 0 °C até se obter o pH 11 e a formação de uma segunda fase. H₂O (40 mL) foi adicionada à mistura reacional e o produto formado foi extraído com a adição de hexano (4 × 50 mL). Posteriormente, adicionou-se MgSO₄ anidro ao combinado das extrações para secagem, a solução foi filtrada e evaporada para a obtenção do produto final em pentano. (Esquema 6). Ambas as etapas que envolvem pH foram acompanhadas com um pHmetro.

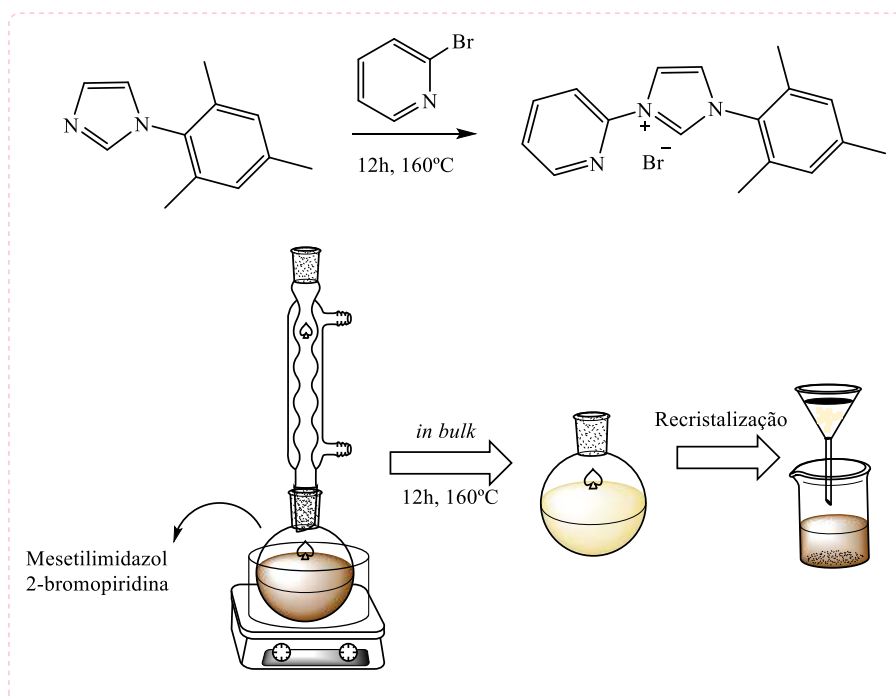


Esquema 6. Síntese do mesetilimidazol

Fonte: Autoria própria

3.3.2. Acoplamento da 2-bromopiridina

Para a síntese do ligante *py-NHCs*, uma mistura de 2-bromopiridina (1 mmol) e 1-imidazol (mesetil, dietil ou diisopropil), (1,2 mmol) foi mantida pura a 160°C por 12 h. Após o resfriamento, o sólido formado foi purificado por precipitação repetitiva a partir de uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. O produto foi seco sob pressão reduzida. (esquema 7) Rendimento: 20%.



Esquema 7. Representação da síntese do py-NHC.

Fonte: Autoria própria

A síntese foi repetida com aumento de temperatura utilizando um banho de areia, de acordo com a literatura ⁵⁷ provocando um maior aumento no rendimento da síntese. ($\approx 75\%$ de rendimento).

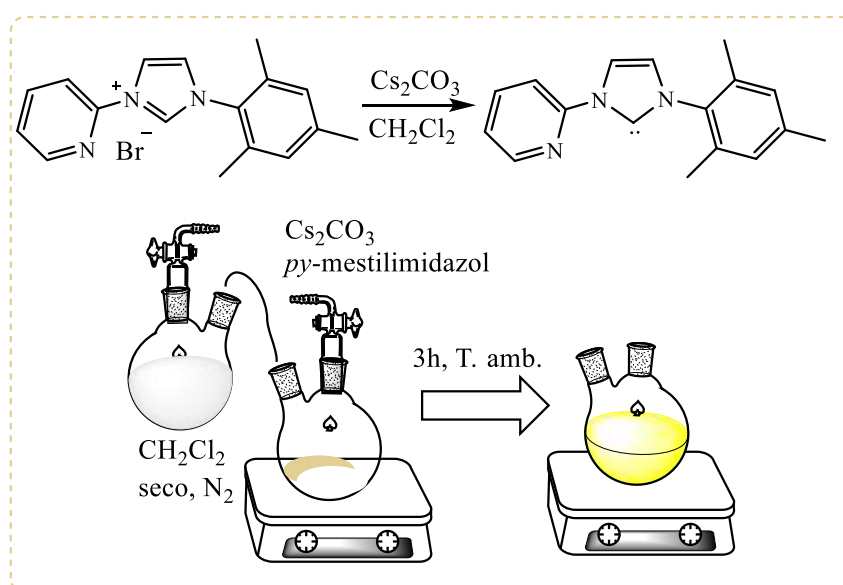
3.3.1. Troca do contra íon Br^- para PF_6^-

Em um balão de uma boca, foram adicionados NHC (2,00 mmol) e KPF_6 (4,00 mmol) em etanol. A solução resultante âmbar foi agitada por 5 h em temperatura ambiente. O solvente foi removido a vácuo, e o produto resultante foi solubilizado em CH_2Cl_2 e lavado com H_2O destilada. Após ser separado no funil de separação a fase orgânica foi recolhida e seca em MgSO_4 por meia hora. A solução foi filtrada e o solvente removido a vácuo. O precipitado marrom claro resultante foi recristalizado em uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ na proporção de 1:3 v/v.

3.4. Síntese dos complexos de Mn(II)

Síntese 01

O ligante *Py-mesetilimidazol(Br)* (1,0 mmol) juntamente com Cs_2CO_3 (1,5 mmol) foram adicionados a um Schlenk (100 mL). Após a aplicação de três ciclos de vácuo/gás no Schlenk, CH_2Cl_2 seco (50 mL) foi adicionado e deixado sob agitação por 2 h para o processo de desprotonação e geração do carbeno. (Esquema 8).

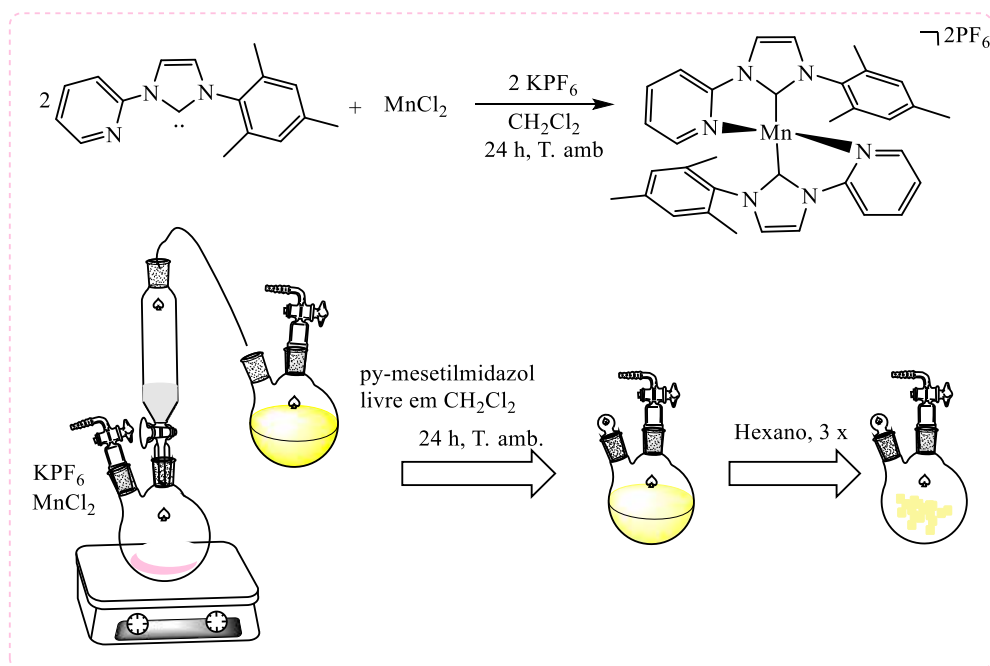


Esquema 8. Desprotonação do Carbeno *Py-mesetilimidazol*(Br).

Fonte: Autoria própria

Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-Mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ ou $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$

O sal precursor de MnCl_2 (0,5 mmol) foi adicionado em outro Schlenk (100 mL) e realizado 3 ciclos de vácuo/gás. Posteriormente, CH_2Cl_2 seco foi transferido via cânula para o balão contendo o sal precursor. Após a completa dissolução, um filtro de placa porosa com Celite® foi acoplado ao Schlenk que contém a solução do precursor (para reter o sal formado da desprotonação do NHC). Em seguida, a solução do ligante *py-Mesetilimidazol* desprotonado (carbeno) foi transferida via cânula por filtração para o Schlenk com o sal precursor, MnCl_2 e o sal KPF_6 , a qual foi mantida sob agitação por 24 h. Após reduzir o volume para 3 mL, adicionou-se 10 mL de hexano, para precipitação do complexo. Um precipitado amarelo pálido foi formado, e lavado com hexano (3×). Rendimento: 35%. (Esquema 11)

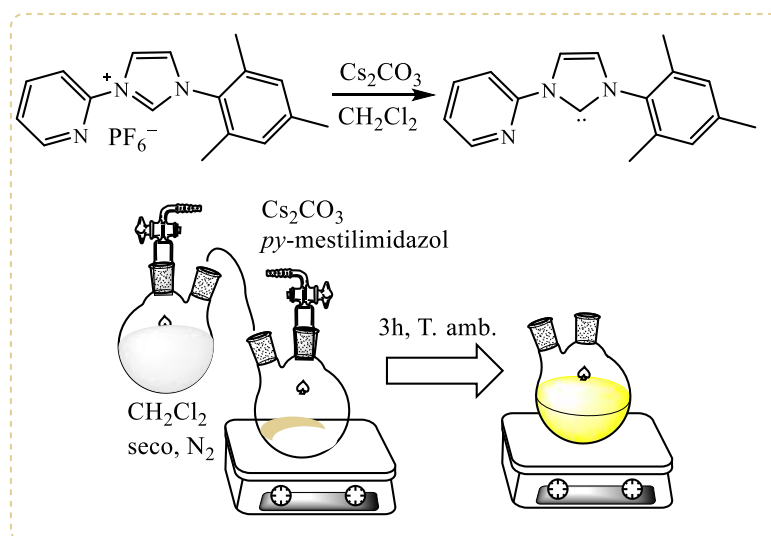


Esquema 9. Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$.

Síntese 02

Desprotonação dos ligantes NHCs

O ligante $\text{Py-mesetilimidazol}(\text{PF}_6)$ (1,0 mmol) juntamente com Cs_2CO_3 (1,5 mmol) foram adicionados a um Schlenk (100 mL). Após a aplicação de três ciclos de vácuo/gás no Schlenk, CH_2Cl_2 seco (50 mL) foi adicionado e deixado sob agitação por 2 h para o processo de desprotonação e geração do carbeno. (Esquema 10).

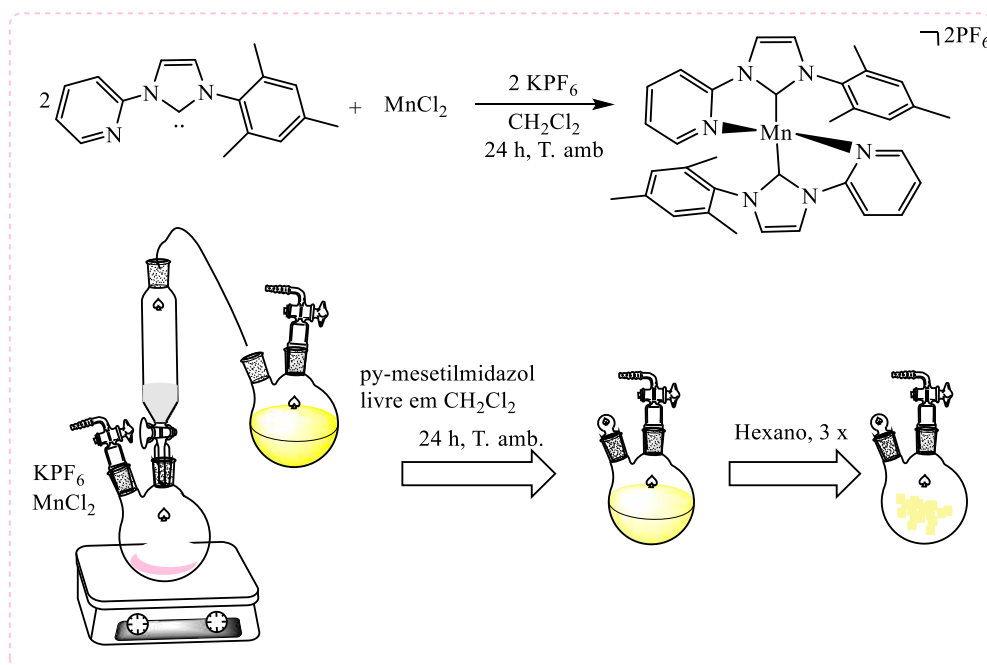


Esquema 10. Desprotonação do Carbeno $\text{Py-mesetilimidazol}(\text{PF}_6)$.

Fonte: Autoria própria

Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-Mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ ou $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$

O sal precursor de MnCl_2 (0,5 mmol) foi adicionado em outro Schlenk (100 mL) e realizado 3 ciclos de vácuo/gás. Posteriormente, CH_2Cl_2 seco foi transferido via cânula para o balão contendo o sal precursor. Após a completa dissolução, um filtro de placa porosa com Celite® foi acoplado ao Schlenk que contém a solução do precursor (para reter o sal formado da desprotonação do NHC). Em seguida, a solução do ligante *py*-Mesetilimidazol desprotonado (carbeno) foi transferida via cânula por filtração para o Schlenk com o sal precursor, a qual foi mantida sob agitação por 24 h. Após reduzir o volume para 3 mL, adicionou-se 10 mL de hexano, para precipitação do complexo. Um precipitado amarelo pálido foi formado, e lavado com hexano (3×). Rendimento: 35%. (Esquema 11)



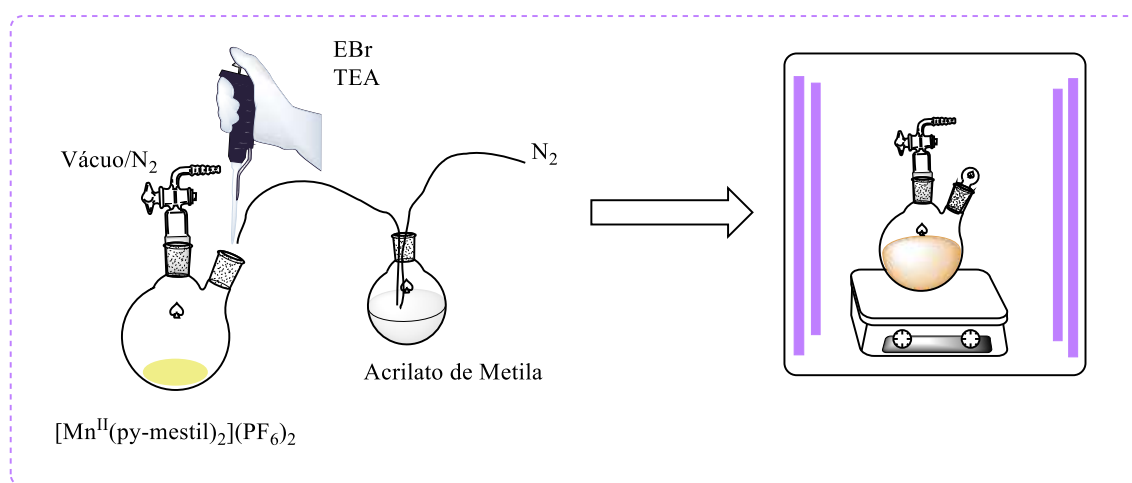
Esquema 11. Síntese do complexo $[\text{Mn}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$.

Fonte: Autoria própria

3.5. Procedimento geral para a CRP2

Para as reações de CRP2, foram realizados diversos ensaios de fotopolimerização além de estudos por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e estudos de luminescência. Foram também realizados diferentes ensaios a fim de estudar qual a melhor proporção estequiométrica a ser seguida visando garantir um melhor controle na polimerização aliado a uma boa conversão. Em um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética, adicionou-se o complexo, vedou-se o frasco com uma rolha de vidro e realizou-se três ciclos de

vácuo/ N_2 para retirada total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional. Na sequência, adicionou-se o monômero MA, trietilamina e EBPA que foram previamente desoxigenados. O frasco foi, então, vedado e colocado no fotoreator. Os ensaios de fotopolimerizações foram realizados a temperatura ambiente, em fotoreator usando LEDs UV (365 nm). Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL do meio reacional no tempo inicial (T0) e após o término da reação, elas foram diluídas em 1 mL de THF e posteriormente analisadas por FTIR, para os cálculos das conversões e GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), a fim de determinar suas massas molares e índices de polidispersidade. O esquema geral de CRP2 do MA utilizando como fotoiniciador o EBPA, a TEA e como fotocatalisador o complexo $[Mn^{II}(pymes)_2](PF_6)_2$ está representado no Esquema 12.



Esquema 12. Procedimento geral para a CRP2 do acrilato de metila catalisada pelo complexo $[Mn^{II}(py-mestil)_2](PF_6)_2$, usando o EBr como iniciador e a TEA como co-catalisador, usando LEDs de 365 nm.

Fonte: Autoria própria

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e caracterização dos ligantes e do complexo de Mn^{II} .

O imidazol foi preparado por uma rota clássica. Para a síntese do 1-Mesetilimidazol a rota mais adequada é a proposta por Gridnev (1994)[59]. A fim de obter o mesetilimidazol, a reação partiu do sal da mesetilanilina com glioxal, em meio ácido, usando paraformaldeído e cloreto de amônio para ciclizar o imidazol. Para resultar no produto puro o mesmo foi extraído em hexano, precipitado e recristalizado em uma mistura de CH_2Cl_2 e Et_2O , como pode ser observado os cristais marrons claros apresentados na Figura 11.

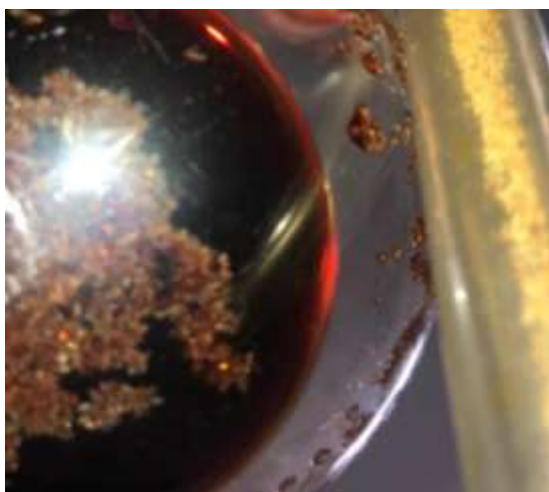


Figura 11. Foto dos cristais obtidos ao recristalizar o produto mesetylimidazol.

i) Mesetylimidazol

Na Figura 13 está sendo apresentado o espectro no infravermelho para o glioxal, mesetilanilina e para o mesetylimidazol, e a Tabela 2 apresenta os principais estiramentos.

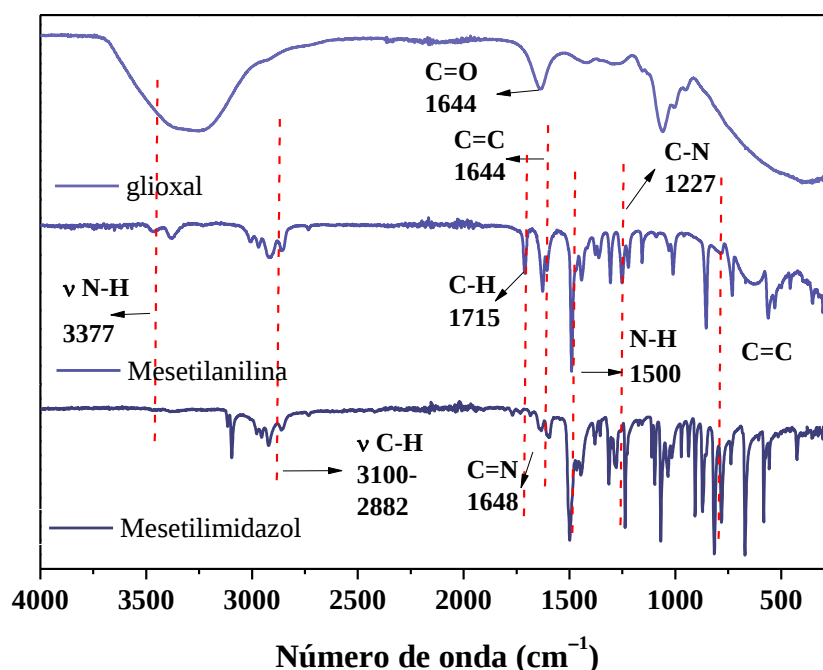


Figura 13. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o composto Mesetimidazol e seus reagentes de partida, glioxal e mesetilanilina.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Valores dos modos vibracionais característicos do espectro de absorção na região do infravermelho para o mesetimidazol.

Mesetimidazol	Número de onda cm ⁻¹	Atribuição[60]
	3100-2877	C-H
	1648	C=N
	1644	C=C
	1230	Deformação C-N
	995-895	Deformação C=C

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 13, pode-se observar que para o glioxal há uma banda em 1644 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao ν C=O, ao comparar com o espectro do mesetimidazol nota-se ausência dessa banda, dando indícios da formação do mesmo. Além disso, a banda referente ao estiramento N-H presente na Mesetilanilina também não é encontrada no espectro do imidazol sintetizado. O estiramento em 1648 cm⁻¹ que pode ser observado no espectro do Mesetimidazol indica a formação da ligação azometina (C=N) pela reação entre o glioxal e a

mesetilanilina, sendo um indício da formação do imidazol. Ainda, pode-se observar os estiramentos referentes às ligações C=C em 1644 cm^{-1} e o dobramento das ligações C=C no produto obtido com número de onda entre $995\text{--}895\text{ cm}^{-1}$. [60]

4.1.2. Ligantes NHC dissustituídos

Os ligantes NHC's substituídos foram obtidos a partir da reação *in bulk* do respectivo imidazol com a 2-bromopiridina por 20 h à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. A reação foi realizada em banho de areia, após observar que com banho de glicerina, a temperatura não era mantida fazendo com que houvesse um baixo rendimento da reação.

a) Py-mesetilimidazol

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para a 2-bromopiridina, mesetilimidazol e py-mesetilimidazol, e a Tabela 3 apresenta as atribuições principais bandas para o NHC sintetizado.

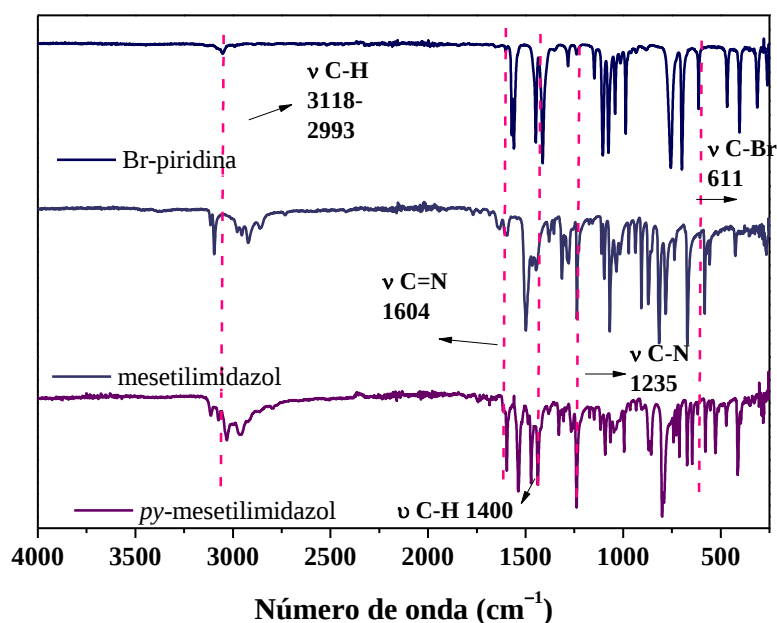


Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o composto py-mesetilimidazol(Br) e seus reagentes de partida, mesetilimidazol e 2-bromopiridina.

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os espectros obtidos para a 2-bromopiridina, mesetilimidazol e o py-mesetilimidazol(Br), é notável o alargamento das bandas entre $3118\text{ e }2993\text{ cm}^{-1}$ que são

referentes aos estiramentos C–H, bem como uma intensificação e deslocamento do pico referente ao ν C=N em 1604 cm^{-1} . Os indícios da segunda substituição no mesetilimidazol são observados em 611 cm^{-1} , através da banda referente à ligação C–Br, proveniente da 2-bromopiridina que não é observada no espectro do py-mesetilimidazol.⁶⁰

Tabela 3. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o py-mesetilimidazol(Br).

py- mesetilimidazol(Br)	Número de onda cm^{-1}	Atribuição[60]
	3118-2993	C–H
	1604	C=N
	1618	C=C
	1400	Deformação C–H (metilas)
	1235	Deformação C–N

Fonte: Autoria própria.

Após os indícios da obtenção do composto py-mesetilimidazol(Br), o produto foi solubilizado em etanol juntamente com o KPF_6 a fim de realizar a trocar o contra íon Br^- por PF_6^- , que confere maior estabilidade ao complexo final, além de ajudar a remover os cloretos do meio. A Figura 17 apresenta os espectros de maneira comparativa entre o KPF_6 , o py-mesetilimidazol(Br) e o py-mesetilimidazol(PF_6). Os estiramentos estão apontados na Tabela 7.

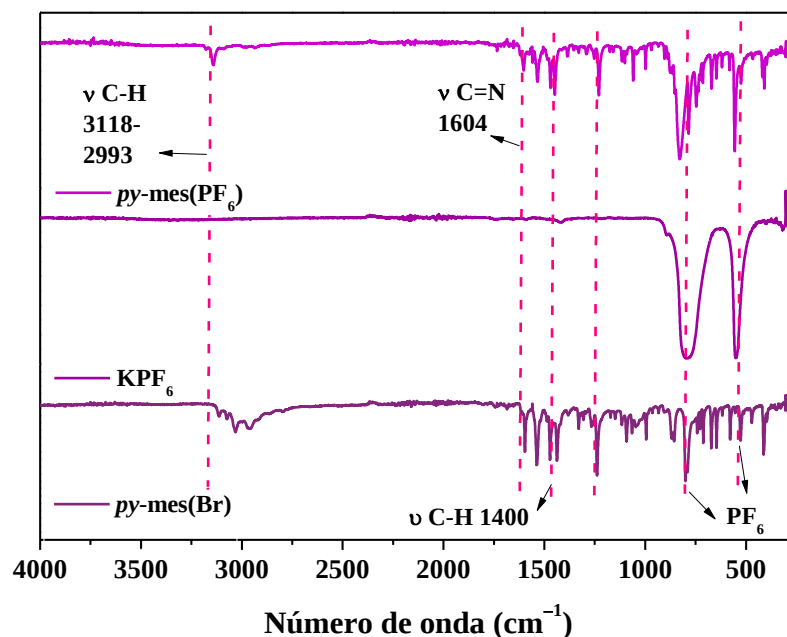


Figura 17. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o composto *py*-mesetilimidazol(PF_6) e seus reagentes de partida, *py*-mesetilimidazol(Br) e *py*-mesetilimidazol.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Valores dos modos vibracionais característicos do espectro de absorção na região do infravermelho para o *py*-mesetilimidazol(PF_6).

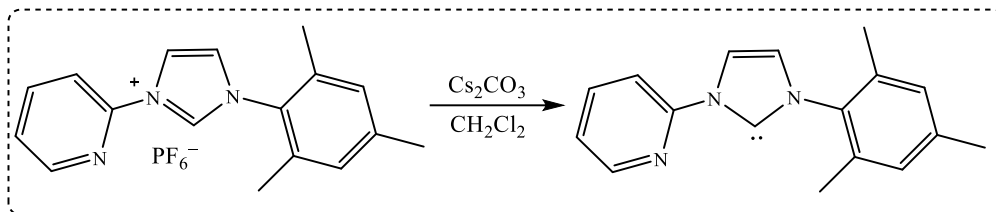
<i>Py</i> -mesetilimidazol(PF_6)	Número de onda cm^{-1}	Atribuição[60]
	3118-2993	C–H
	1608	C=N
	1618	C=C
	1400	Deformação C–H (metilas)
	1235	Deformação C–N
	842	PF_6^-
	558	PF_6^-

Fonte: Autoria própria.

O maior indício da substituição do contra íon Br^- por PF_6^- é visível nas bandas intensificadas em 842 e 558 cm^{-1} que são apresentadas na Figura 17. Isso ocorre pois o íon PF_6^- livre tem simetria O_h e as vibrações ν_3 e ν_4 são ativas no infravermelho nos números de onda destacados. [61-62]

4.1.3. Complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ ou $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})]$

A síntese do complexo seguiu o procedimento descrito na literatura [62], a partir da desprotonação do ligante *py-mesetilimidazol*(PF₆) usando Cs₂CO₃, a fim de gerar o carbeno livre conforme apresentado no Esquema 13.



Esquema 13 - Esquema para desprotonação do NHC, a fim de gerar o carbeno livre usando Cs₂CO₃.

Fonte: Autoria própria.

Após o carbeno livre ser gerado, a solução foi transferida pela coluna de Celite® para o Schlenk contendo o MnCl₂. A Figura 15 e Tabela 3 apresenta os espectros de infravermelho para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$, para o ligante *py-mesetilimidazol*(PF₆) e para o sal precursor, MnCl₂.

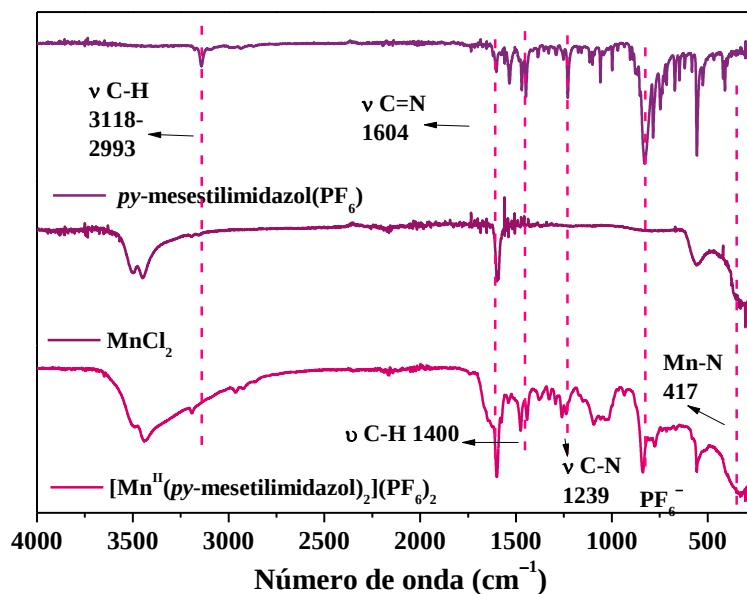


Figura 15. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o composto $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})]$, e seus reagentes de partida, MnCl₂ e *py-mesetilimidazol*(PF₆).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$.

$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})]$	Número de onda cm^{-1}	Atribuição [60]
	3118-2993	C–H
	1604	C=N
	1618	C=C
	1400	Deformação C–H (metilas)
	1235	Deformação C–N
	842	PF_6^-
	558	PF_6^-
	417	Mn–N

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 15, é possível observar que as bandas referentes ao ligante *Py-mesetilimidazol*(PF_6) se mantiveram no complexo, no entanto as bandas referentes ao estiramento C–H ficaram encobertas por uma banda alargada que aparece em 3500 cm^{-1} . Nota-se um deslocamento no estiramento referente à ligação da azometina, de $1608 \rightarrow 1604 \text{ cm}^{-1}$, indicando a coordenação do N da piridina com o centro metálico de Mn^{II} . As bandas referentes às vibrações relacionadas ao íon PF_6^- livre ainda podem ser observadas em torno de 842 e 558 cm^{-1} . Na região de 417 cm^{-1} , observa-se o aparecimento de uma banda referente ao estiramento da ligação Mn–N.[60,63]

4.2. Espectro RMN de ^1H

A fim de investigar se o produto obtido era o imidazol de interesse, a amostra foi enviada para fazer análise de RMN de ^1H , conforme apresentado na Figura 16.

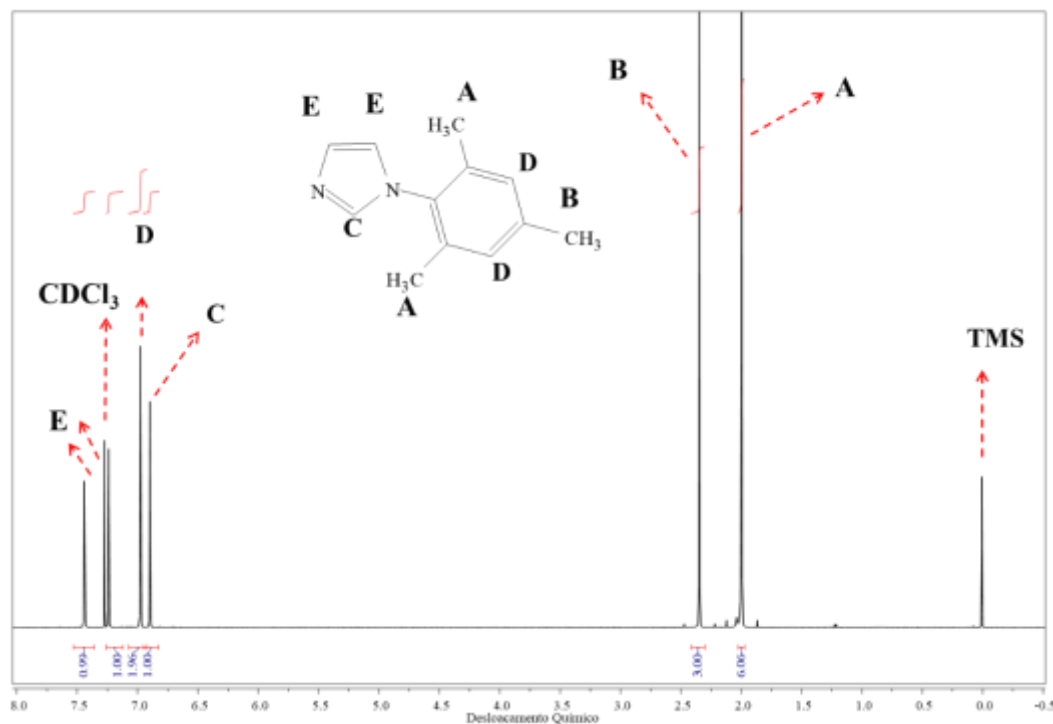


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H para o mesitilimidazol em CDCl_3
 Fonte: Autoria própria.

Ao observar o espectro apresentado na Figura 16, nota-se que os 6 hidrogênios referentes às metilas *orto* posicionadas no substituinte mesetil aparecem com um sinal bem intenso em 1,96 ppm, enquanto os 3 H referentes à metila *para* posicionadas aparecem com um sinal em 2,34 ppm. Já os hidrogênios referentes à ligação C–H no imidazol aparecem em 6,89 ppm e para o anel aromático da mesetil aparecem em 6,97 ppm. Enquanto os sinais referentes aos H–C=C–H do imidazol são encontrados em 7,23 e 7,43 ppm.

A segunda etapa para a síntese do NHC di-substituído pode ser confirmada por RMN de ^1H em CDCl_3 , conforme apresentado na Figura 17. A partir do espectro de RMN de ^1H é possível observar que o pico referente ao hidrogênio A aparece em 11,50 ppm enquanto no espectro do imidazolmonosubstituído (Figura 20) o mesmo é encontrado entorno de 6,95 ppm. O deslocamento é observado devido à adição da bromopiridina ao imidazol, que é um grupo retirador π e torna o hidrogênio mais ácido. [63,64]. Também é possível observar o surgimento de mais picos relacionados aos hidrogênios do anel piridinico, em torno 9,25 - 7,20 ppm. Ainda comparando com o espectro ilustrado na Figura 16, observa-se que os H referentes às metilas *orto* e *meta* posicionadas estão com os mesmos valores de ppm. Em torno de 2,00 ppm foi observado um pico, atribuído a lavagem do tubo com acetona.

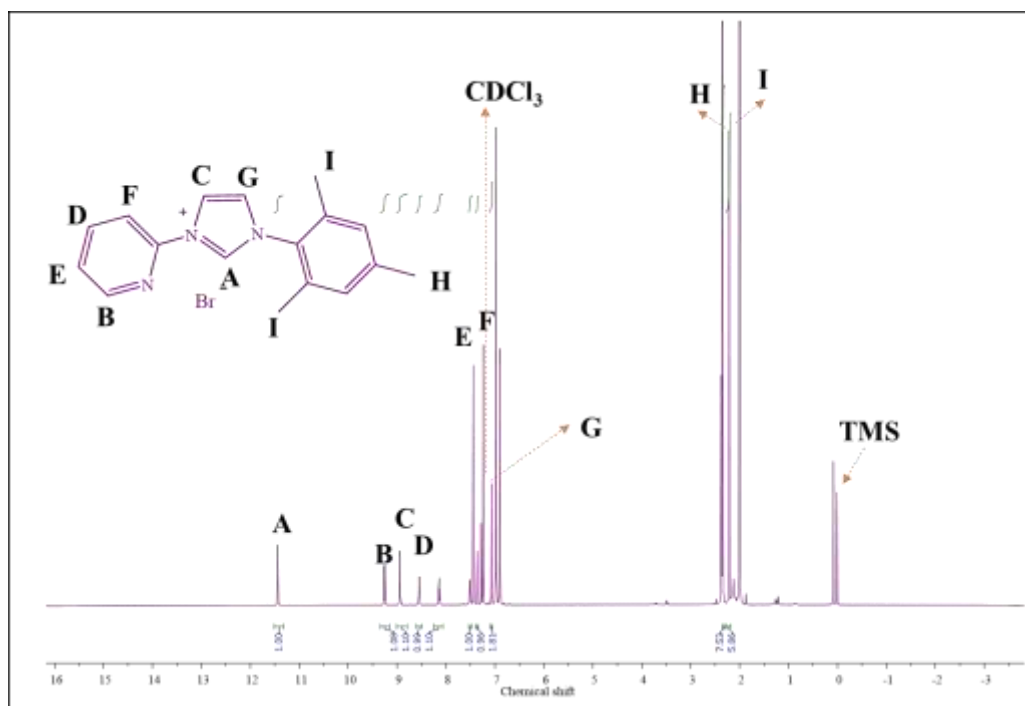


Figura 17 - Espectro de RMN de ^1H para o *py*-mesetylimidazol em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

4.3. Espectro de MALDi-TOF para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$

As análises por espectrometria de massas MALDi-TOF do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ foram realizadas em CH_2Cl_2 e os dados do íon metálico detectados são mostrados na Figura 18. O espectro do complexo mostra o íon molecular esperado $[\text{M}^{2+}]$ com sinal em 291,8654 m/z, considerando a razão de m/z. O pico de maior intensidade encontrado próximo de 264,5678 m/z é referente ao carbeno livre. Os picos mais distantes estão relacionados com a matriz Ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico (HAAC).

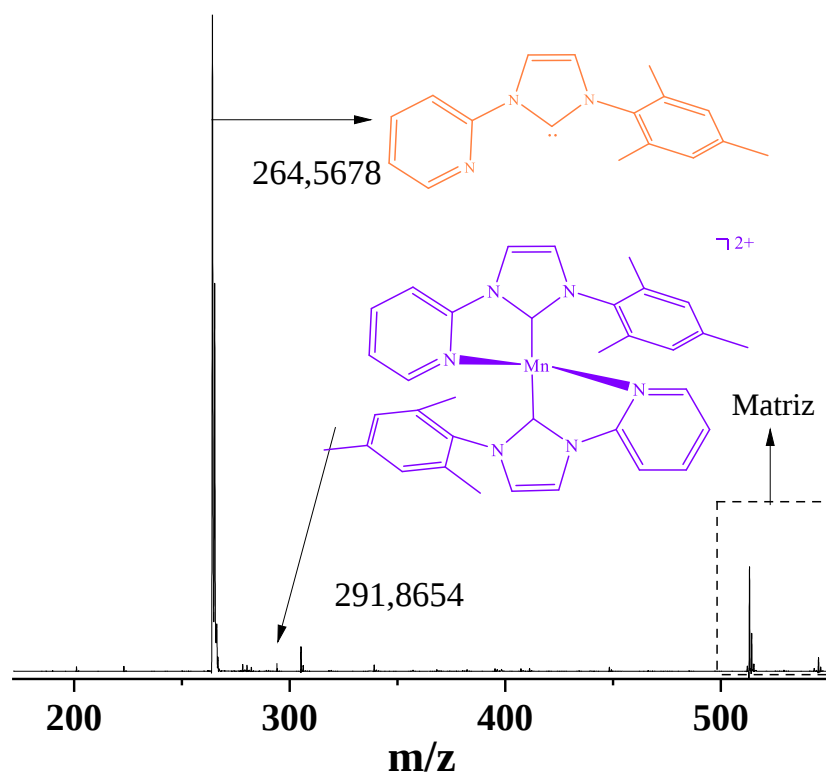


Figura 18. Espectro de MALDi-TOF para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$.

4.4. Espectro de absorção no UV-Vis

4.4.1- $\text{py-mesetilimidazol}(\text{PF}_6)$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})]$

A caracterização inicial do ligante $\text{py-mesetilimidazol}(\text{PF}_6)$ do respectivo complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ por espectroscopia na região do UV-Vis constituiu em observar a diferença entre as bandas de absorção do complexo sintetizado em comparação com o ligante NHC previamente preparado. Para uma melhor visualização dessas tem-se os espectros dos dois compostos e as respectivas atribuições encontram-se conjunto na Figura 19 e na Tabela 6.

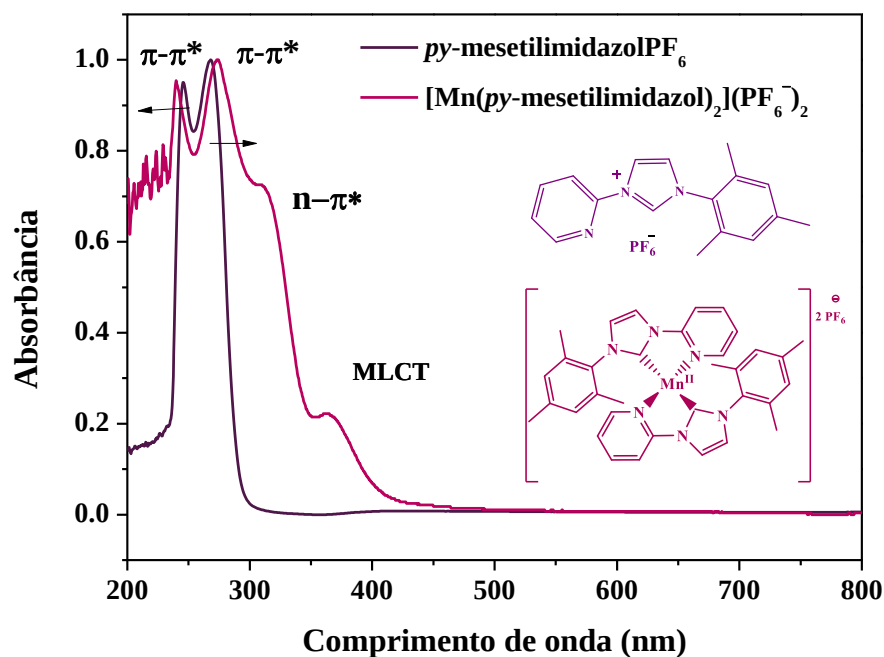


Figura 19. Espectro de UV-Vis para os compostos *py*-mesetilmidazol(PF₆) e o seu respectivo complexo [Mn^{II}(*py*-mesetil)].

Fonte: Autoria própria.

A partir do espectro do ligante *py*-mesetilmidazol(PF₆), observa-se duas bandas relacionadas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ em 245 e 266 nm, respectivamente.[61] Comparando com o complexo de Mn^{II} sintetizado, observa-se um deslocamento hipsocrômico da banda em $\pi \rightarrow \pi^*$ de 245 para 240 nm, e para a banda em 266 nm nota-se um deslocamento batocrômico para 271 nm. Além dessas bandas deslocadas, observa-se o aparecimento de um ombro em 312 nm relacionado com as transições $n \rightarrow \pi^*$, e uma banda em 365 nm atribuída às transições MLCT.

Tabela 6. Atribuição das principais bandas no espectro de UV-Vis para os compostos py-mesetimidazol(PF₆) e o seu respectivo complexo [Mn^{II}(py-mesetil)]

Composto	Comprimento de onda (nm)	Atribuição
<i>Py-mesetimidazol</i> [Mn ^{II} (py-mesetil)]	245	$\pi \rightarrow \pi^*$
	266	$n \rightarrow \pi^*$
	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	271	$\pi \rightarrow \pi^*$
	312	$n \rightarrow \pi^*$
	365	MLCT

Fonte: Autoria própria.

Após algum tempo, observou-se que a solução do complexo mudou de cor, amarelo claro para verde, indicando que o mesmo pudesse ter sofrido oxidação. Para isso, foi feito um novo espectro de UV-Vis, apresentado na Figura 20.

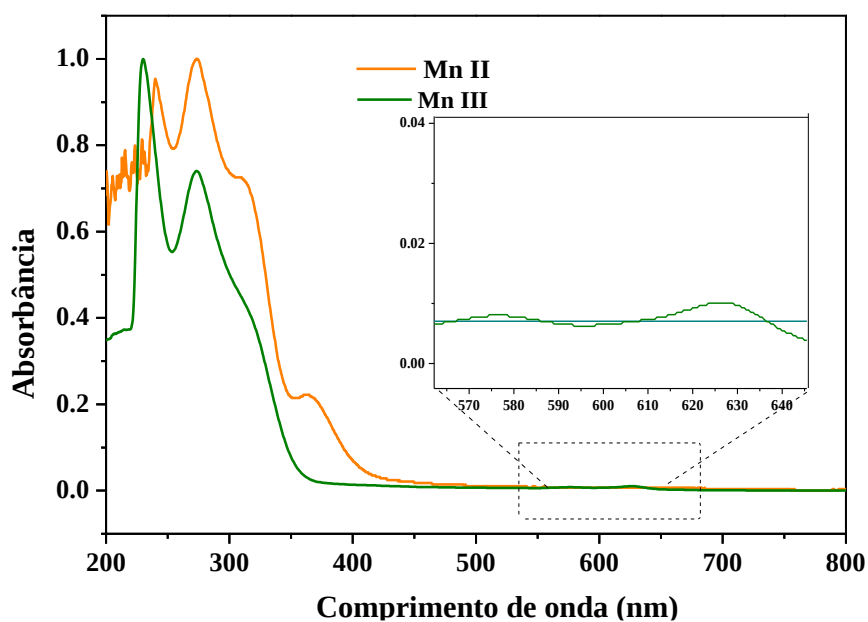


Figura 20. Espectro de UV-Vis para o complexo de [Mn^{II}(py-mesetil)₂](PF₆)₂ antes e após sofrer oxidação.

Fonte: Autoria própria.

Analisando os espectros apresentados na Figura 2020 observa-se que a banda em 240 nm sofre um deslocamento hipsocrômico para 230 nm, e um deslocamento hipocrômico na banda de 271 nm. O ombro observado em 312 nm também sofre um deslocamento batocrômico seguido de um hipocrômico. No entanto, a banda antes observada em 365 nm desapareceu,

visto que ao ser oxidado o metal perde elétrons, deixando de ser um bom doador de elétrons, diminuindo a intensidade das transições MLCT. Também é possível notar duas novas bandas em 518 nm e 699 nm, relacionadas às transições $d \rightarrow d$ do metal. [61]

A partir de uma análise mais detalhada do comportamento espectral do complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)$ via cálculos teóricos, foi possível realizar a atribuição das principais bandas presentes no espectro eletrônico do complexo. Observa-se uma boa concordância com os espectros experimentais em CH_2Cl_2 (Figura 21). A concordância entre os espectros experimentais e calculados fornece confiança na análise das estruturas teoricamente previstas. Nos espectros de absorção normalizados do complexo, as linhas verticais correspondem às transições eletrônicas permitidas $S_0 \rightarrow S_n$ com intensidades de oscilador superiores a 0,001, na faixa entre 200 e 800 nm. Os espectros de absorção teóricos foram plotados usando o *software* GaussSum 3.0, mostrando as linhas de transição eletrônicas.

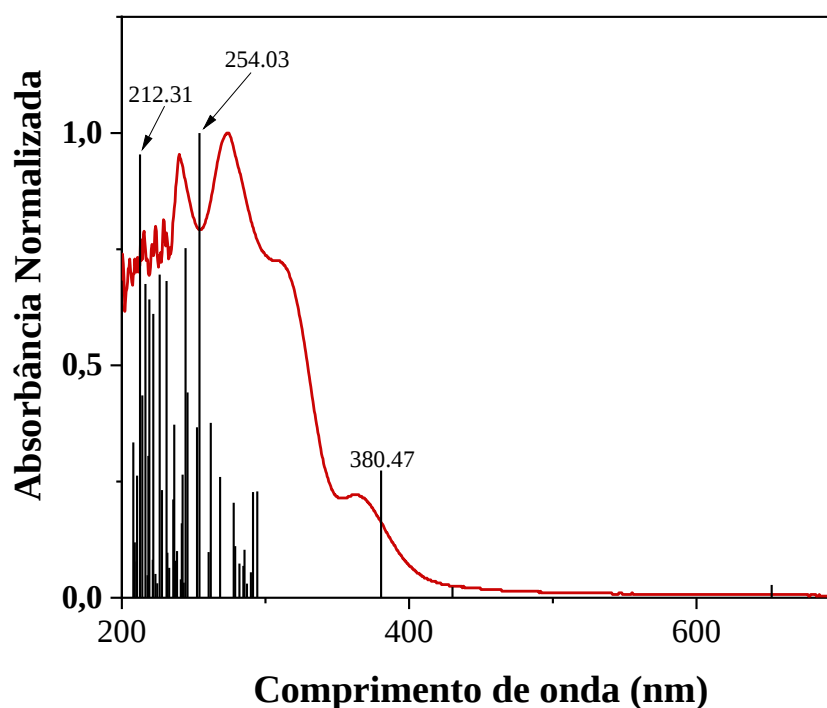


Figura 21. Sobreposição do espectro experimental para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)$ com as forças osciladoras em CH_2Cl_2

Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 21, pode-se observar que a transição teórica em 212,31 nm corresponde a experimental em 240,0 nm, indicando um desvio de cerca de 12,87%. Já a para a transição teórica em 254,03 nm observa-se uma correspondente em 273,750 nm com cerca de 7,66% de desvio. Enquanto para a transição teórica em 380,64 nm observa-se cerca de -5,64% de desvio, e a transição experimental se encontra em 360 nm.

Com esses dados, os níveis HOMO e LUMO foram calculados teoricamente, onde observa-se as configurações na Figura 22 que confirmam uma carga intraligante e uma MLCT, com os orbitais dos anéis aromáticos contribuindo com os orbitais HOMO e o centro metálico de Mn^{II} com uma maior contribuição para o LUMO. O valor encontrado para o *band gap* teórico entre os níveis de HOMO – LUMO foi de 3,81 eV. (Figura 22)

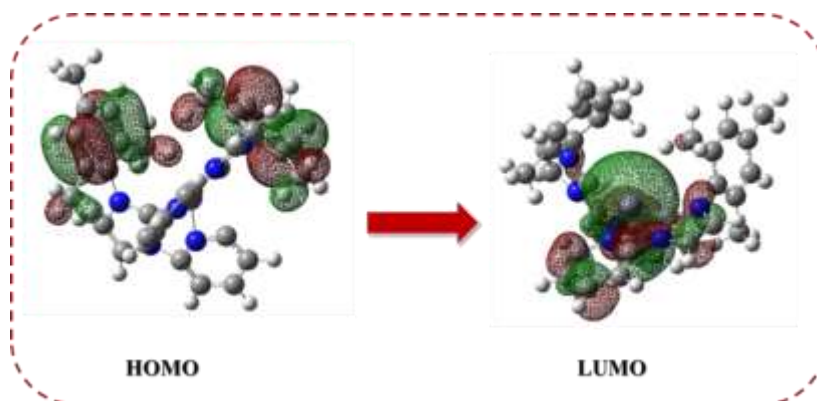


Figura 22. Representação dos orbitais HOMO e LUMO para complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})]^{2+}$.
Fonte: autoria própria.

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 do complexo de Mn^{II} (Figura 23). Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos na banda IL mais energética (no caso do espectro obtido teoricamente, entre 212 e 254 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 do NHC e do 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.

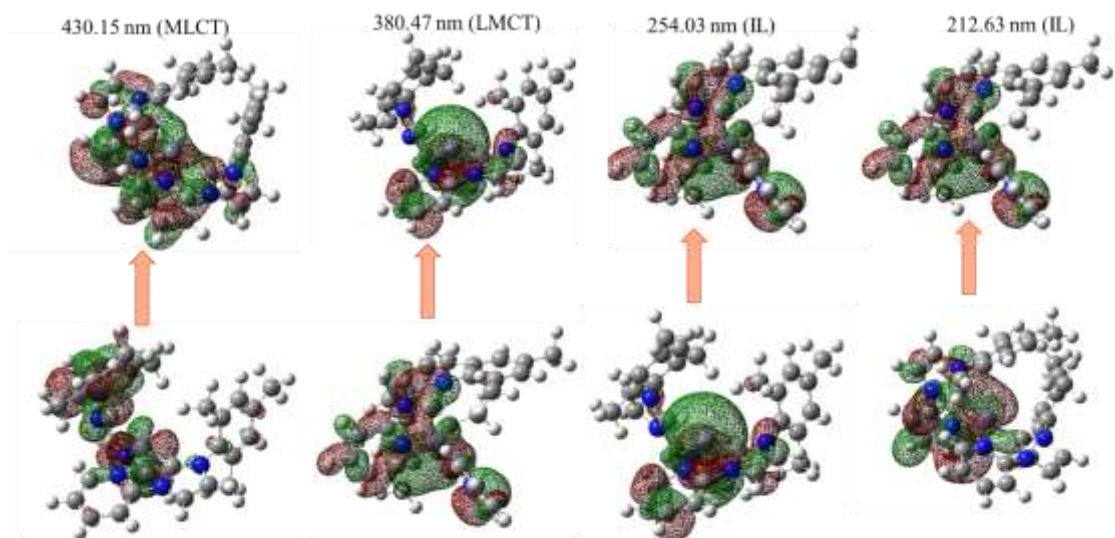


Figura 23. Representação dos orbitais com maior contribuição para as transições eletrônicas apresentadas no espectro de UV-vis.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 22 observa-se uma transição centrada no metal, deslocalizando carga para o ligante, sendo indicada como MLCT. Para a segunda transição, observa-se uma transferência de carga do ligante para o centro metálico. As duas transições em 254,03 e 212,63 nm são intraligantes e mais energéticas.

4.5. Voltamograma cíclico para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$

O comportamento eletroquímico para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ foi avaliado por voltametria cíclica, na faixa de potencial de $-0,5$ a $2,0$ V em solução de CH_2Cl_2 com velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , contendo $0,1$ M de $n\text{-Bu}_4NPF_6$ como eletrólito de suporte, conforme apresentado na Figura 24. Voltamograma cíclico do complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de $-0,5$ a $2,0$ V; $[Mn] = 4,0\text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4NPF_6] = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

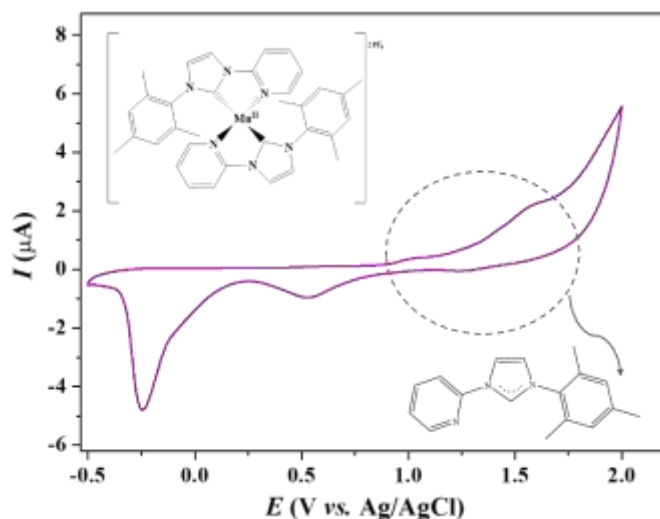


Figura 24. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial variando de $-0,5$ a $2,0 \text{ V}$; $[\text{Mn}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 25, observa-se os processos referentes aos nitrogênios do ligante NHC entorno de $1,57$ e $1,03 \text{ V}$. É possível verificar que em 100 mV o processo de transferência de elétrons entre Mn^{2+} e Mn^{3+} é bastante lento. A reversibilidade do complexo foi avaliada variando as velocidades de varredura (Figura 25). Os voltamogramas cíclicos apresentados são voltamogramas típicos obtidos para um processo reversível controlado por difusão.

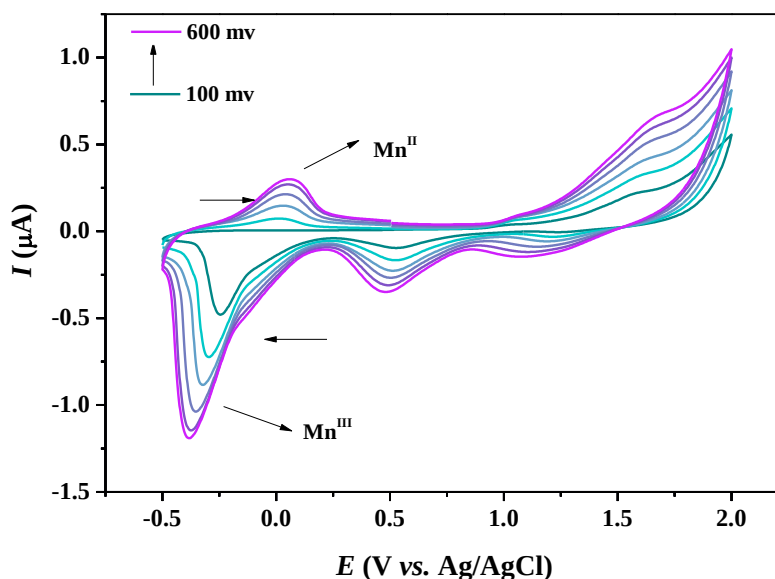


Figura 25. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mestil})_2](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Mn}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, corrente anódica iniciando em $-0,5 \text{ V}$ até $2,0 \text{ V}$ nas velocidades de 100, 200, 300, 400, 500 e $600 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
Fonte: autoria própria.

No entanto, observa-se que a 100 mV o processo de transferência de elétrons é lento. O pico atribuído ao Mn^{2+} aparece em $6,4 \times 10^{-3} \text{ V}$ acima de 200 mV, e o pico referente ao Mn^{3+} é detectado entorno de $-2,5 \times 10^{-3} \text{ V}$. Observa-se aumento de corrente para todos os picos quando aumenta a velocidade de varredura, de 100 até 600 mV.

4.6. Determinação do nível de HOMO e LUMO para o complexo de Mn^{II}

Para determinar o nível de HOMO e LUMO, necessita-se calcular o *Bandgap* óptico.[66] Para tanto usa-se a relação de Tauc,[67] que relaciona a parte imaginária da constante dielétrica ($\epsilon_z = 2nk$) e a energia dos fótons incidentes. Através dessa relação pode-se também escrever o coeficiente de absorção, de acordo com a $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)r$ (Equação 2).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)r \text{ (Equação 2)}$$

Onde E_g é o *gap* óptico corresponde à transição indicada, r depende do tipo de transição. Traçando o gráfico de $\alpha h\nu$ vs $h\nu$ em energias próximas aos máximos da banda de absorção e fazendo uma extrapolação da reta até o zero de absorção, para então calcular o *gap* óptico.

Para o espectro de absorção da solução do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 a dependência de $\alpha h\nu$ traçada em relação à energia foi feita usando $r = 2$. O caminho

óptico foi de 1 cm, utilizado para calcular α . O valor de energia correspondente às transições energéticas foi de 3,1158 eV conforme apresentado na Figura 26.

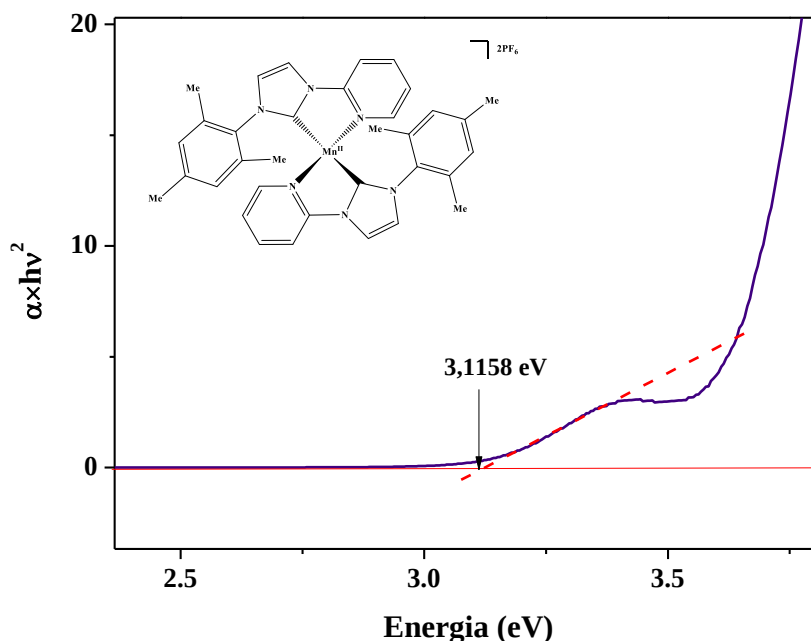


Figura 26. Ajuste da curva $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ em energia próxima ao máximo de absorção, para cálculo de *gap* energético envolvido nas transições energéticas para a solução de **[Mn^{II}(py-mesetil)₂](PF₆)₂** em CH₂Cl₂.

Fonte: autoria própria.

A fim de determinar o nível de HOMO para o complexo, realizou-se uma medida de voltametria cíclica com uma janela de -0,5 a 2,0 V em solução de CH₂Cl₂ com velocidade de varredura de 100 mV·s⁻¹, contendo 0,1 mol·L⁻¹ de *n*-Bu₄NPF₆ como eletrólito de suporte (Figura 27). Onde o *on set* foi traçado no pico em 1,6·V, referente ao ligante NHC ***EHOMO*** = -***Eox***+5,1eV (Equação 3).

$$EHOMO = -(Eox + 5,1)eV \text{ (Equação 3)}$$

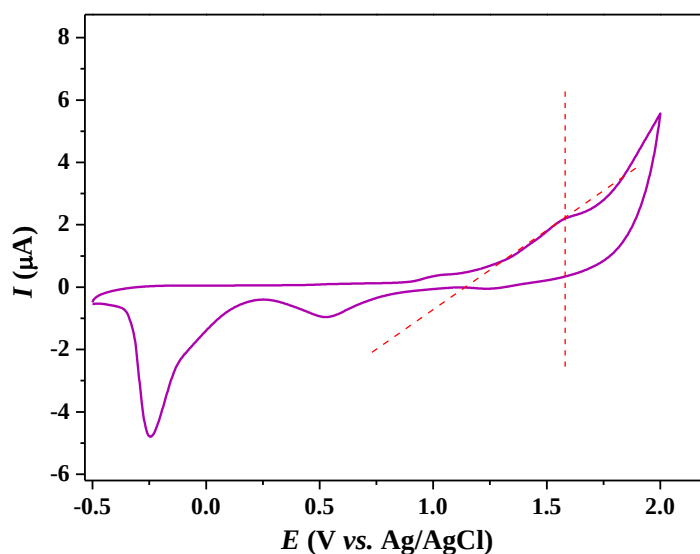


Figura 27. Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 a 100 mV.

Fonte: Autoria própria.

Por meio da tangente *on set* traçada, determina-se valor de energia da banda referente ao HOMO do complexo, que pode ser diretamente comparável com o valor de *band gap* óptico obtido no UV-Vis. $ELUMO = (EHOMO - Eg)$ (Equação 4) Para o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ o valor obtido foi de $-6,59$ eV. Substituindo os valores de HOMO e do Eg na equação 4 obtém-se o valor estimado para a energia do nível LUMO, equivalente a $-3,58$ eV. Com esses valores obtém-se o diagrama apresentado na Figura 27.

$$ELUMO = (EHOMO - Eg) \text{ (Equação 4)}$$

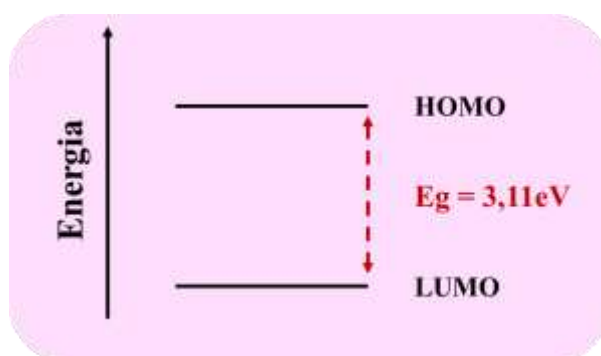


Figura 28. Diagrama de energia proposto para os orbitais HOMO e LUMO para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$.

Fonte: autoria própria.

Convertendo o valor obtido para Eg em cm^{-1} , obtém-se o valor de 25084 cm^{-1} . Tal valor é equivalente a 398,66 nanômetros, sugerindo que utilizando um LED nesse comprimento de onda seja possível excitar os elétrons do LUMO-HOMO.

4.7. Otimização da estrutura para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)$

A estrutura do composto em estudo foi otimizada usando a teoria do funcional da densidade (DFT) no nível do híbrido funcional M06,⁶⁵ implementado no Gaussian 09, em combinação com a base triple-zeta definida def2-TZVP.⁶⁷ As otimizações e o cálculo das frequências vibracionais foram feitos sem quaisquer restrições de simetria. Como o complexo Mn^{II} em estudo é um composto pseudo-tetraédrico de spin alto ($S = 5/2$), todos os cálculos foram feitos considerando uma multiplicidade igual a 4, as simulações envolvendo esses compostos também foram feitas sob a condição de solvatação. Para isso, a estrutura anterior foi reotimizada usando o método IEFPCM⁶⁸ para construir um dielétrico contínuo com as características do diclorometano, em um procedimento de campo de reação autoconsistente. A estrutura otimizada do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2]^{2+}$ está apresentada na Figura 29 e seus comprimentos e ângulos de ligação selecionados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros geométricos para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2

Distância de ligação (Å)	
Mn(1) – C(2)	2,0914
Mn(1) – C(7)	1,9858
Mn(1) – N(12)	1,8219
Mn(1) – N(45)	2,0003
C(2) – N(21)	1,3387
C(2) – N(22)	1,3838
C(7) – N(43)	1,3398
C(7) – N(44)	1,3587
N(12) – C(13)	1,3238
N(12) – C(14)	1,2776
N(45) – C(46)	1,3481
N(45) – C(47)	1,3421
Ângulo de Ligação (°)	
C(2) – Mn – C(7)	158.059

C(2) – Mn – N(12)	70.569
C(2) – Mn – N(45)	100.534
N(12) – Mn – N(45)	95.900
N(21) – C(2) – N(22)	104.463
N(43) – C(7) – N(44)	105.324
C(13) – N(12) – C(14)	133.903
C(46) – N(45) – C(47)	117.857
C(7) – Mn – N(45)	79.754

Fonte: autoria própria

Conforme sugerido pelos dados teóricos, esses complexos foram estabilizados em uma coordenação pseudo-tetraédrica com os dois átomos C e N na configuração *trans*, com ângulos diagonais C–Mn–C (158,059°) e N–Mn–N (95,900°) em torno do átomo de Mn^{II}. Os comprimentos de ligação metal-ligante estavam em acordo razoável com distâncias de títulos semelhantes relatadas na literatura,⁶⁹ com os comprimentos de Mn–C muito próximos aos comprimentos de ligação Mn–N, como esperado. A ligação Mn–C e Mn–N comprimentos estimados teoricamente foram 2,0914 e 1,9858Å para Mn–C2 e Mn–C7, e 1,8219 e 2,0003Å para Mn–N12 e para Mn–N45, respectivamente.

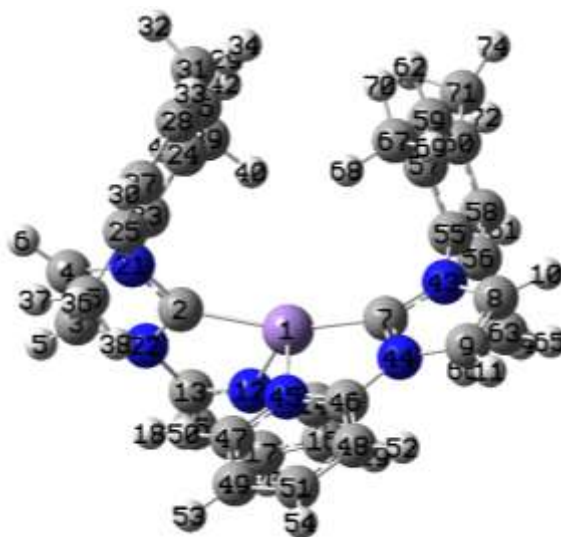


Figura 29. Estrutura otimizada para o complexo [Mn^{II}(py-mesetil)₂]²⁺.

Fonte: autoria própria.

4.8. Espectro de Emissão de Fluorescência

Os resultados de espectroscopia de luminescência estão apresentados na Figura 30, em que podemos observar o espectro de emissão e excitação em 320 e 365 nm para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 . Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que o complexo sintetizado apresentou uma banda de baixa intensidade com $\lambda = 401$ nm, além de observa-se um deslocamento de Stokes com 136 nm em relação ao espectro de excitação.

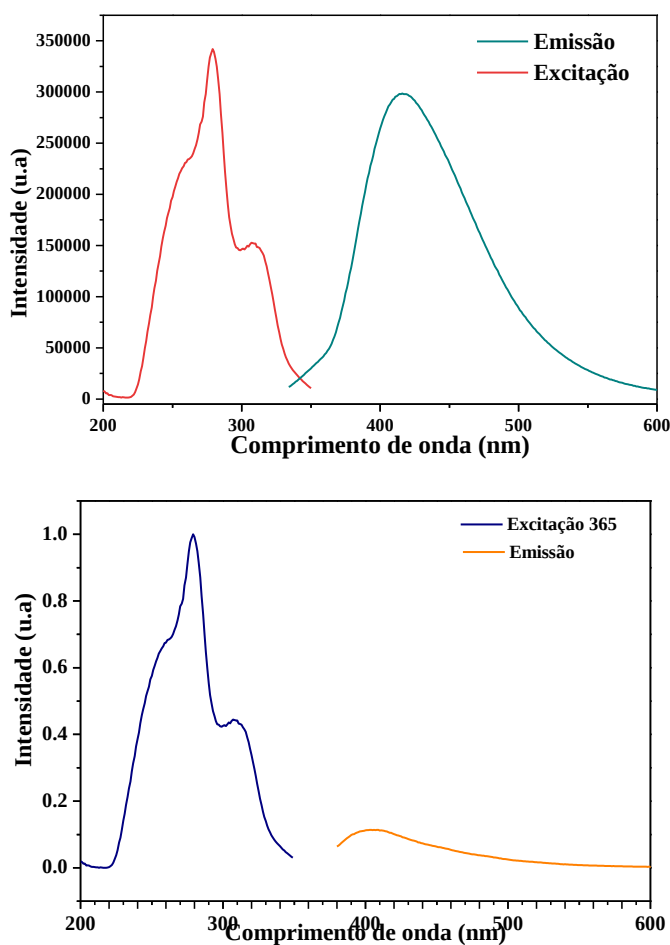


Figura 30. Espectro de emissão e excitação do para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em 320 e 365 nm.

Fonte: Autoria própria.

A fim de comparar a emissão do complexo de Mn^{II} com a do ligante py-mesetil frente o comprimento de onda utilizado na polimerização (365 nm), a medida de emissão foi feita nas mesmas condições do complexo, e está apresentada na Figura 31. Assim, é possível observar que a emissão do ligante é pouco intensa e tem um máximo de emissão em 450 nm. Após a complexação do Mn^{II} ao ligante, nota-se uma diminuição da intensidade relativa de emissão.

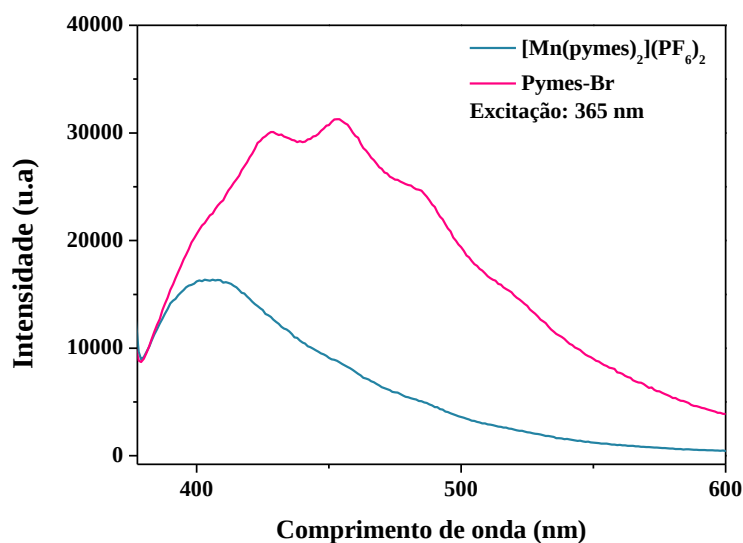


Figura 31. Espectros de emissão para o ligante pymesil e para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$.

Fonte: Autoria própria.

Com a intenção de melhor avaliar o comportamento luminescente do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ frente a solventes de diferentes polaridades, foram feitas 4 medidas de fluorescência, conforme apresentado na Figura 32.

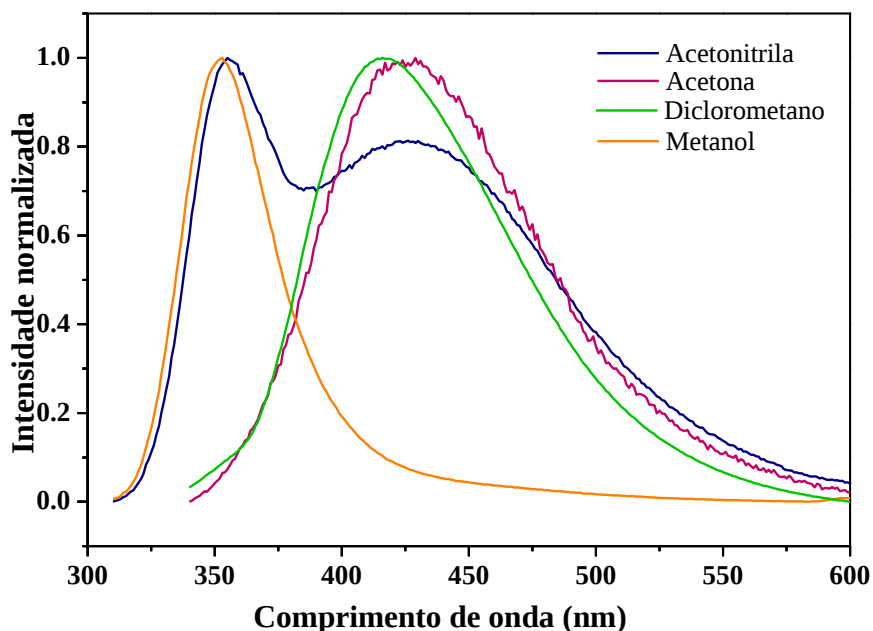


Figura 32. Espectro de emissão para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ em diferentes solventes em 320 nm.

Fonte: Autoria própria.

O estudo de solvatocromismo foi realizado em quatro solventes distintos, acetonitrila, acetona, diclorometano e metanol. Pode-se observar que os espectros de emissão em

diclorometano e acetona obtiveram o perfil semelhante com um pequeno deslocamento entre os máximos de absorção, em 415 e 426 respectivamente. Já o espectro em metanol apresentou seu máximo de absorção em torno de 352 nm. Por fim, o último solvente estudado foi acetonitrila que apresenta duas bandas de emissão, uma em 360 e outra em 430 nm. Essas diferenças nos espectros estão atreladas a polaridade dos solventes, e também com a capacidade coordenante da acetonitrila. [69] Além disso, podemos observar ainda que os solventes diclorometano, acetona e acetonitrila são polares aproticos. A ordem das constantes dielétricas organizadas de maneira crescente é:



Para estudar melhor o comportamento do complexo frente à polimerização, foram feitos estudos de fluorescência com os aditivos adicionados a reação (TEA). A Figura 33 mostra o comportamento obtido no espectro do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ após adições sucessivas de TEA.

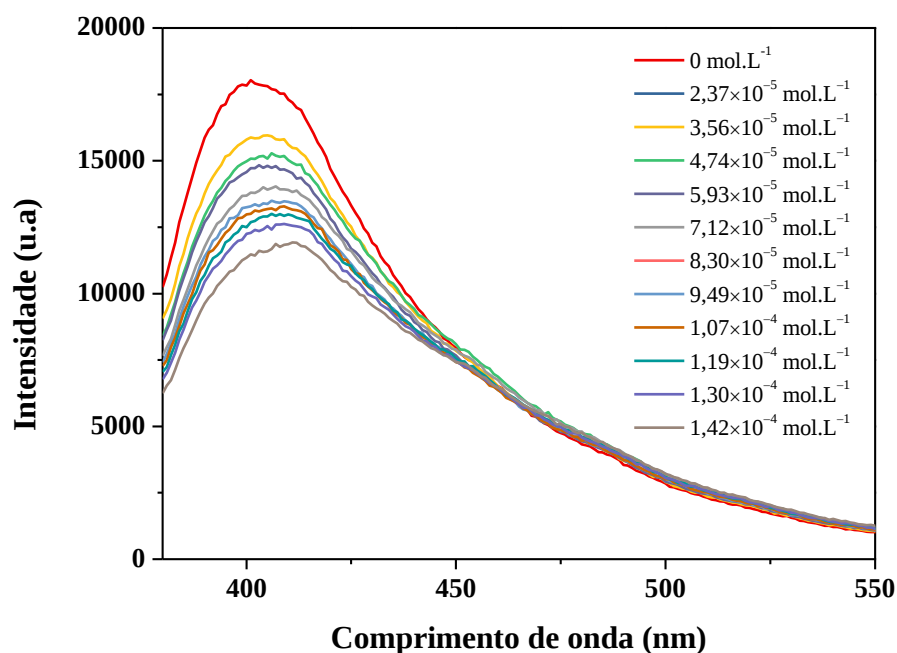


Figura 33. Espectro de fluorescência para o complexo de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ na presença de diferentes concentrações de TEA com a excitação fixada em 365 nm.

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 32, observa-se um comportamento de supressão, havendo uma diminuição da intensidade da emissão com a adição de alíquotas de TEA. A luminescência de uma molécula pode ser suprimida por uma série de processos fotofísicos/fotoquímicos, ou até

mesmo pela presença de solventes/reagentes que levam à desativação por um processo radiativo ou não radiativo.⁶⁹ A supressão é definida como sendo um processo que compete com a emissão espontânea de forma que o tempo de vida no estado excitado seja reduzido, diminuindo a intensidade de emissão por transferência de energia/elétron. Muitas vezes há a formação de um exciplexo entre o supressor e a molécula de interesse. Assim, a supressão pode ocorrer por supressão colisional, onde o supressor difunde até o fluoróforo, durante o tempo de vida no estado excitado, resultando numa colisão bimolecular. A supressão é estudada pela equação de Stern-Volmer, (equação 5)

$$\frac{\varphi f_0}{\varphi f} = 1 + k_{sv}[Q] \quad \text{Equação 5}$$

Onde, K_{SV} é a constante de Stern-Volmer, $[Q]$ é a concentração de supressor, φ_f e φ_{f0} são rendimentos quânticos de fluorescência na ausência de supressor. O termo do rendimento quântico pode ser igualado a:

$$\frac{\varphi f_0}{\varphi f} = \frac{I_0}{I}$$

A partir dos valores de intensidade obtidos na Figura 33 e da concentração de TEA usada, é possível construir o gráfico de Stern-Volmer ($[supressor]$ vs. I_0/I_t), apresentado na Figura 34.[69]

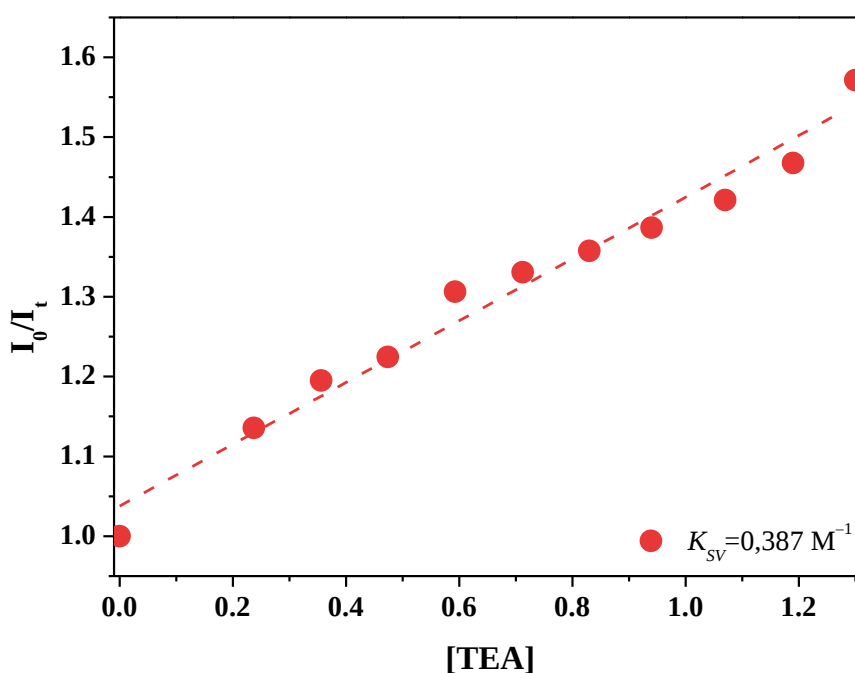


Figura 34. Gráfico de cinética de Stern-Volmer para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ na presença de TEA.

Fonte: Autoria própria.

A partir da inclinação da reta obtida na Figura 34, é possível calcular o valor de K_{SV} . Para o complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ na presença de TEA, obteve-se $K_{SV} = 0,387 M^{-1}$. O valor obtido é menor do que o encontrado na literatura para complexos de transição com outros centros metálicos. A constante de Stern-Volmer ainda indica a sensibilidade de um fluoróforo à um supressor, se o fluoróforo estiver livre em solução, o mesmo apresentará menores valores de K_{SV} .

4.9. Fotopolimerização Radicalar Controlada 2 (CRP2)

Para avaliar a atividade catalítica do complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)]$, alguns experimentos iniciais foram realizados. O primeiro teste foi realizado sem a presença de luz, usando o Acrilato de Metila (MA) como monômero, o α -bromofenilacetato (EBr) como iniciador, o complexo de Mn como fotocatalisador e a trietilamina (TEA) como doador de elétrons, seguindo a via redutiva, usando as razões molares $[200/1/0,02/1]$, respectivamente, porém não houve a polimerização. O segundo teste foi feito na presença de luz (LED de 365 nm) sem o complexo de Mn^{II} , na qual também não se verificou a formação de polímero. Por fim, a fotopolimerização de MA em CH_2Cl_2 usando o $Mn^{II}/EBr/TEA$ foi realizada a 365 nm por 90 minutos a 25 °C. Ao fim da irradiação tirou-se uma alíquota para calcular a conversão e, posteriormente, a amostra foi solubilizada em THF, filtrada e injetada no GPC para obter os valores de M_n e $\bar{D}$. (Tabela 8)

Tabela 8. Estudos preliminares da CRP2 do MA fotocatalisado pelo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ em CH_2Cl_2 .

Entrada	[MA/EBr/ Mn^{II} /TEA]	Tempo (h)	Conversão (%)
1	200/1/0/0	12	-
2	200/1/0/1	12	30
3	200/1/0,02/1	1,5	35
4	200/1/0,02/0	3	20
5	200/0/0,02/0	12	4

Fonte: Autoria própria.

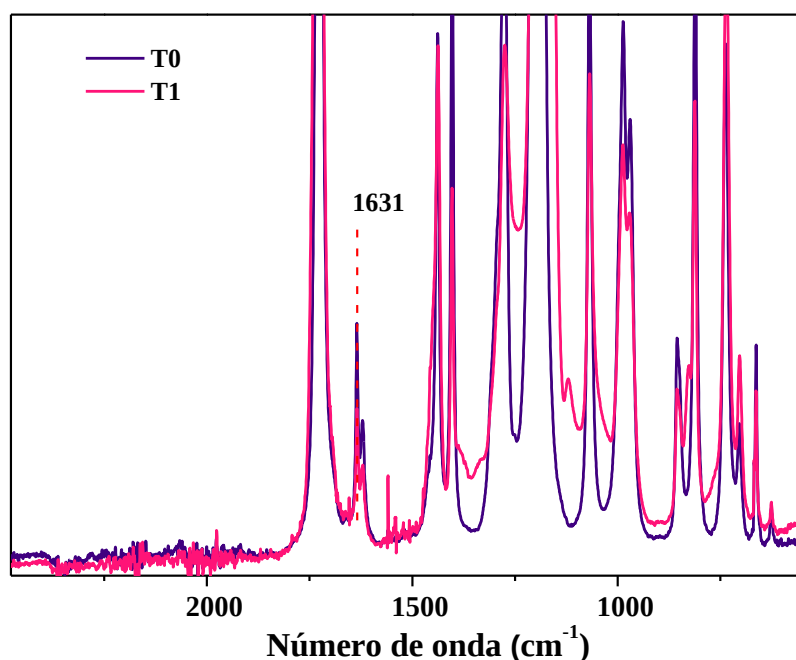


Figura 35. Espectro vibracionais de absorção na região do infravermelho obtido a partir do acompanhamento da polimerização no fotoreator utilizando o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ como fotocatalisador, na razão de [200/1/0,02/1] de [MA/EBR/ Mn^{II} /TEA]52 por 90 minutos à 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

A conversão foi observada pela técnica de espectroscopia de infravermelho, na qual os espectros obtidos em absorbância do tempo inicial e do tempo final foram comparados. Na Figura 35 foi observada a diminuição da banda em torno de 1631 cm^{-1} comparando o espectro do inicial T0, que não havia sido irradiado, e o do T1, que foi retirado com 90 minutos. O cálculo de conversão (equação 1) mostrou que 35% de polímero havia sido formado. Essa alíquota foi injetada no GPC, após filtração, e apresentou $M_n = 144000\text{ g.mol}^{-1}$ e $\bar{D} = 1,5$. Desta forma, a partir dessa condição, e em busca de uma condição ideal alguns parâmetros foram variados e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de fotopolimerização catalisada pelo complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$

Entrada	[MA/EBr/ Mn^{II} /TEA]	Tempo (h)	Conversão	Mn_{GPC}	$\bar{D}$
1	200/1/0,02/1	3	70	104000	1,5
2	200/1/0,02/0,75	2	36	104000	1,8
3	200/1/0,02/0,50	12	70	160000	2,0
4	200/1/0,02/0,25	24	5	--	--
5	200/1/0,02/0,10	24	--	--	--
6	200/1/0,04/1	6	40	110000	1,5
7	200/1/0,06/1	6	70	170000	1,6
8	200/1/0,08/1	5	65	140000	1,7
9	200/1/0,10/1	4,5	55	130000	1,6
10	200/1/0,12/1	4	73	190000	1,4
11	400/1/0,02/1	24	10	50000	2,0
12	600/1/0,02/1	48	--	--	--

Fonte: Autoria própria.

Observando as entradas de **1-5**, nas quais foram variados a concentração de TEA, nota-se que com diminuição da concentração da espécie doadora de elétrons há um aumento no tempo que a reação leva para ocorrer, sendo a $[\text{TEA}]=1$ (entrada 1) a melhor para o sistema estudado. Isso pode ser relacionado com a disponibilidade dos elétrons para formar um fotoproduto da reação do fotocatalisador com a TEA[38,73]. Além disso, pode-se pontuar que houve um melhor controle nos sistemas com maior concentração de TEA, isso está relacionado com a influência da TEA na diminuição da intensidade de emissão do complexo, o que interfere na fotocatalise. Nas entradas **1** e **6-10** a razão do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ foi variada de 0,02 até 0,12 em relação ao [MA]. Comparativamente, observa-se que ao aumentar a $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ há um aumento na velocidade da reação com conversão mais alta e menores valores de $\bar{D}$, como observado na Tabela 13. Os valores de $\bar{D}$ variam entorno de 1,4-1,7 o que indica um sistema levemente controlado, cujo aumento do controle está diretamente associado a maiores concentrações do fotocatalisador. [38] Comparando as entradas 11 e 12 com a 1, pode-se dizer que quanto maior a concentração de monômero há um maior des controle da polimerização.

4.10. Cinética de polimerização para o sistema MA/EBPA/Mn/TEA

O acompanhamento cinético da fotopolimerização do MA foi realizado na razão de 200/1/0,12/01 no sistema [MA/EBPA/Mn/TEA] com Leds em 365 nm, que apresentou melhores resultados nos testes realizados anteriormente. A fotopolimerização foi acompanhada por 330 minutos, onde alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos e analisadas por FTIR a fim de calcular a conversão para cada ponto. O cálculo de conversão foi feito como reportado na literatura. [23,24] Os valores de conversão, M_n , os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathfrak{D}$) obtidos no acompanhamento cinético estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do MA, na razão de 200/1/0,12/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão	$M_{n, GPC} \cdot 10^3$	$\mathfrak{D}$
1	0	-	-	-
2	30	2	--	--
3	60	13	20	2,25
4	90	23	45	2,25
5	120	28	90	2,20
6	150	30	105	2,17
7	180	38	110	2,14
8	210	41	120	1,80
9	240	42	130	1,70
10	270	47	140	1,60
11	300	49	170	1,50
12	330	53	180	1,40

Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado na Tabela 10 observa-se que a CRP2 do MA fotocatalisada pelo complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ alcançou uma conversão máxima de 55% em 350 minutos com um índice de polidispersidade de 1,4 e M_n de 180.000. Também cabe ressaltar que nesta razão molar houve um curto tempo de indução de aproximadamente 30 minutos visto que durante os primeiros minutos não foi observada conversão significativa ($\% \approx 5$). Quanto aos valores de M_n nota-se que a reação seguiu um padrão comportamental além de apresentar índice

de polidispersidade acima de 1,5 indicando um descontrole no meio reacional. Porém, os valores de D diminuem com o avanço da reação.

Na Figura 36 nota-se a conversão de monômero em função do tempo de irradiação, no qual, a partir dos valores de conversão é possível estabelecer a ordem da reação. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ também em função do tempo de reação.

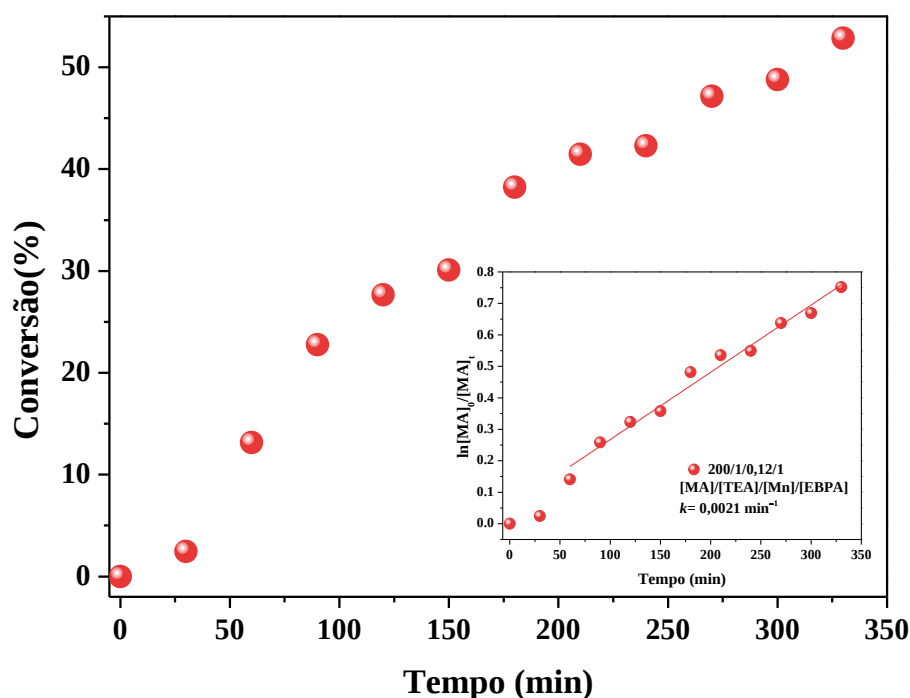


Figura 36. Dependência da conversão com a variação do tempo para CRP2 do acrilato de metila com o complexo $[Mn^{II}(py-mesetil)_2](PF_6)_2$ na razão molar $[MA]/[EBPA]/[MnII]/[TPO]$ de 200/1/0,12/1 a 25°C por 360 minutos.

Fonte: Autoria própria.

A dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de irradiação (Figura 36) indica que existe uma dependência linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização. Este comportamento mostra que a reação obedece a uma cinética de *pseudo*-primeira ordem. Isto é, a concentração de monômero pode ser dada como constante, considerando que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais no meio reacional. O coeficiente angular indica a constante de polimerização observada para este sistema de $k_{obs} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Realizando-se a derivada da curva de conversão em função do tempo de reação (Figura 36), obtêm-se a dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, representado na Figura 37.

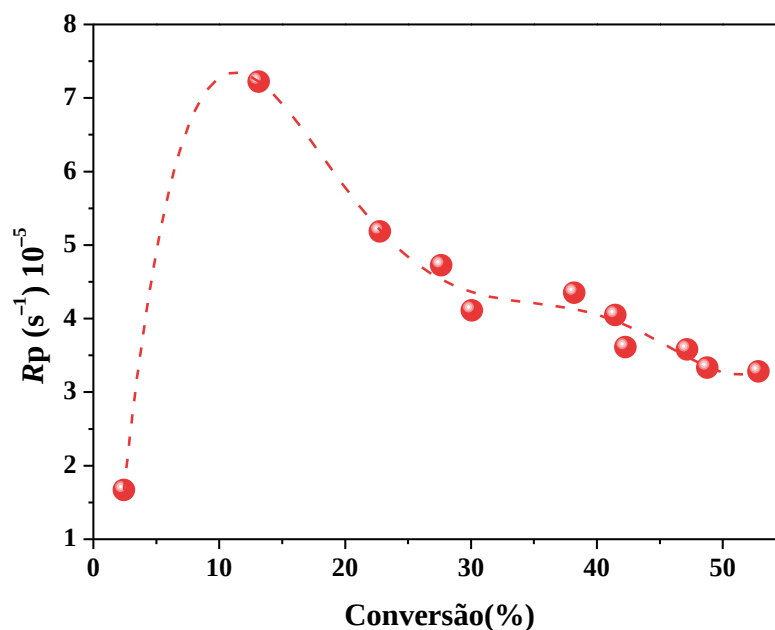


Figura 37. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão do acrilato de metila.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a curva obtida na Figura 37 observa-se que nos minutos iniciais ocorre um rápido aumento na velocidade de polimerização visto que as reações de terminação são controladas por difusão. Este fenômeno é denominado como autoaceleração (a). Em seguida, as reações de propagação também passam a ser controladas por difusão levando à autodesaceleração (b). Entretanto, a alta viscosidade no meio polimérico dificulta a terminação dos macrorradicais por movimento seguitual (c). Consequentemente, ocorre o crescimento da cadeia radicalar por meio de sua propagação com o monômero que ainda não reagiu até encontrar uma segunda cadeia radicalar ocorrendo, assim, a terminação. Neste caso, prevalecem as reações de terminação controladas por difusão. (d). [22-24]

A partir da Figura 38, pode-se observar um comportamento quase linear entre o aumento da massa molar com o aumento da conversão, como é esperado para sistemas similares [22-24]. Durante a fotopolimerização é observado também uma diminuição dos valores do índice de polidispersidade, de 2,3 para 1,4, indicando uma possível habilidade no controle do sistema.

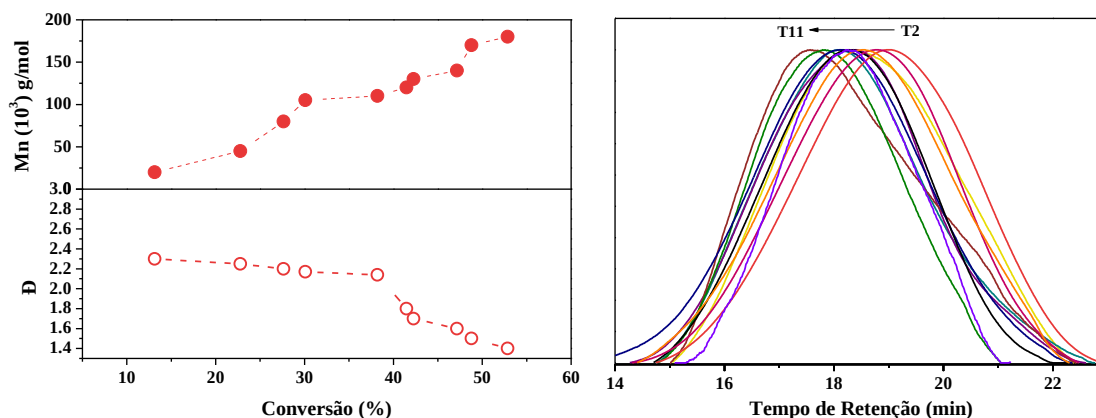


Figura 38. A) Dependência dos valores de M_{nGPC} e $\bar{D}$ com a conversão para a polimerização do MA. **B)** Cromatogramas obtidos a partir da análise de GPC.

Fonte: Autoria própria.

4.11. Cinética de polimerização no UV-Vis e possíveis mecanismos de polimerização

A fim de analisar o comportamento do complexo $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ enquanto fotocatalisador redox, propôs-se um experimento baseado na literatura, no qual é feita a simulação da polimerização que é acompanhada por espectroscopia de UV-Vis. Para isso, preparou-se uma solução contendo o fotocatalisador, o monômero Acrilato de Metila (MA), e o iniciador (EBr), conforme apresentado na Figura 39.

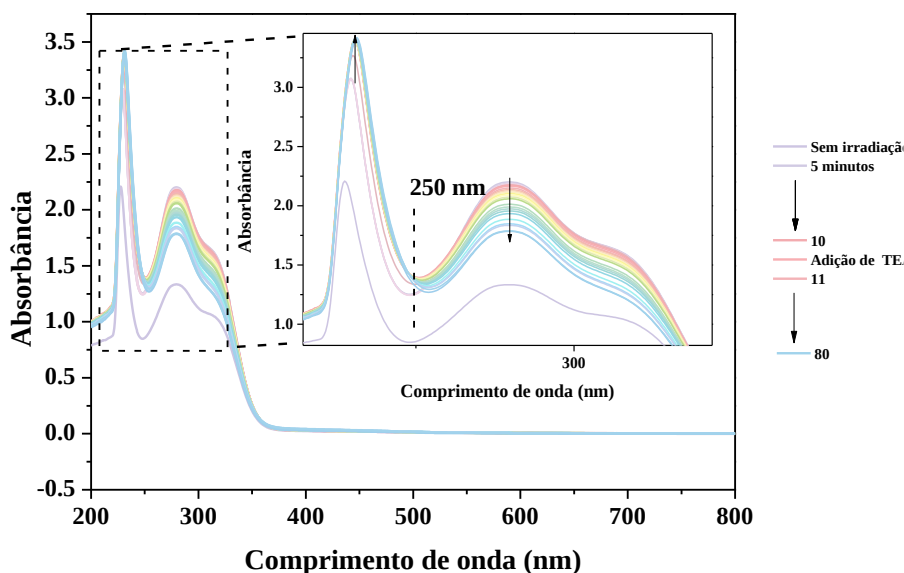


Figura 39. Espectro de UV-Vis obtido a partir da simulação da polimerização no fotoreator utilizando o complexo de $[Mn^{II}(py\text{-}mesetil)_2](PF_6)_2$ como fotocatalisador.

Fonte: Autoria própria.

O espectro representado em roxo claro é aquele antes da irradiação, é possível observar que a banda referente à transição MLCT do complexo ficou encoberta. Após 5 minutos de irradiação, observa-se um deslocamento hiperacrômico para todas as bandas, sugerindo que houve uma interação da luz com o fotocatalisador.⁵⁶ O LED utilizado para irradiar foi no comprimento de 365 nm. Após esses 5 minutos, a cubeta foi recolocada no fotoreator e a cada um minuto a solução foi novamente medida no UV-Vis, até completar 10 minutos de irradiação, porém não houve alterações no espectro. Em seguida, adicionou-se 5 μL de trietilamina (TEA), a fim de estudar o comportamento do fotocatalisador na presença da mesma. Assim, observou-se que as bandas em 320 e 280 nm diminuíram, indicando o consumo da espécie formada, além de que a banda em 210 nm continuou aumentando até estabilizar com absorbância igual a 3,48. É possível notar a formação de um ponto isobéstico no espectro em 250 nm.

A interação do complexo de Mn^{II} com a TEA pode formar um exciplexo no estado excitado, de acordo com o mecanismo proposto para os fotocatalisadores redox,⁵¹ conforme representado nas Figura 40 e 41.

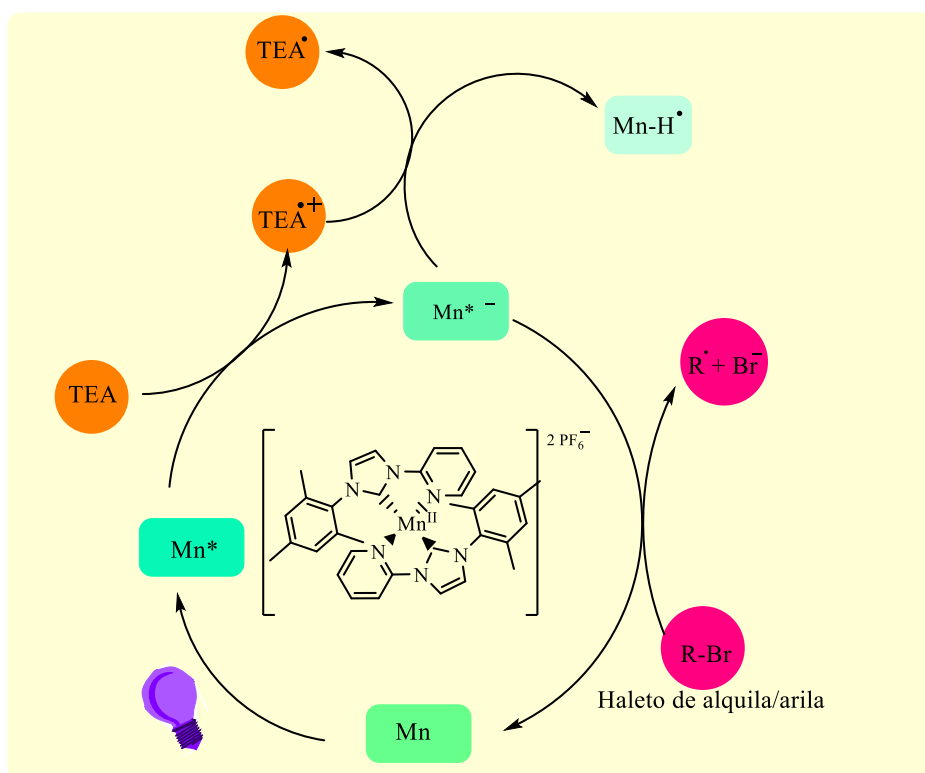


Figura 40. Mecanismo proposto para a interação entre a TEA e o complexo de Mn^{II} frente a excitação do mesmo por uma fonte de luz, pela via redutiva.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 40, observa-se que o complexo de Mn^{II} é excitado ao absorver fótons. A espécie excitada, Mn^* interage com a amina (TEA), que é o agente redutor, responsável por doar um elétron para o Mn^* , gerando assim a espécie $\text{Mn}^{\text{I}*}$. A espécie formada $\text{Mn}^{\text{I}*}$, poderá reagir com a amina, abstraindo um próton da mesma, ou então reagir com o haleto de alquila/arila, formando a espécie $\text{Mn}^{\text{I}*}/\text{Br}^-$, de acordo com os mecanismos propostos na literatura para sistemas parecidos.⁵¹ Quando o próton da amina é abstraído pelo complexo, há a formação de um cátion radical, denominado aminoquil radical, que pode ser um iniciador da polimerização, gerando cadeias laterais. A partir da interação do $\text{Mn}^{\text{I}*}$ com o R-Br , o complexo retorna ao estado fundamental, reiniciando o ciclo fotocatalítico. Dentre as possibilidades, o complexo Mn^* ainda pode interagir com o radical monomérico.

No entanto, o mecanismo também pode ocorrer pela via oxidativa (Figura 41), no qual o Mn^{II} ao ir para o estado excitado, interage com o haleto de arila/alquila gerando o $\text{Mn}^{\text{III}*}$, que será reduzido pela TEA, regenerando o Mn^{II} , no estado fundamental. Isso faz com que o ciclo fotocatalítico seja reiniciado.

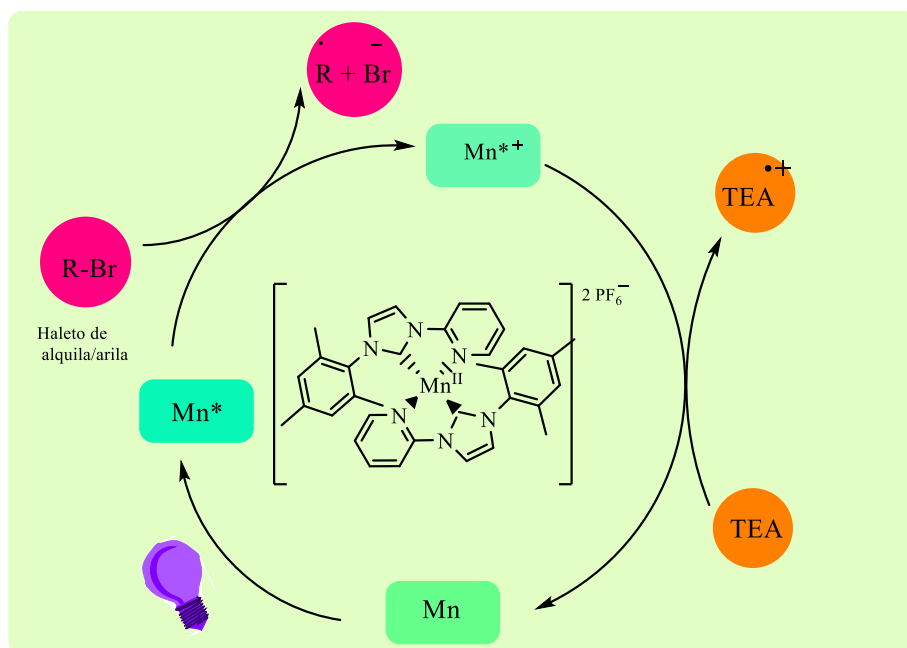


Figura 41. Mecanismo proposto para a interação entre a TEA e o complexo de Mn^{II} frente à excitação do mesmo por uma fonte de luz, pela via oxidativa.

Fonte: autoria própria.

5 Conclusões

O ligante imidazol monossustituído 1-H-mesetilimidazol foi sintetizado de acordo com a literatura e caracterizado por FTIR, UV-Vis e RMN de ^1H . A reação de acoplamento com a 2-bromopiridina ocorreu e o ligante final foi caracterizado por FTIR, UV-Vis e RMN de ^1H satisfatoriamente. O complexo de Mn^{II} $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ foi sintetizado e caracterizado inicialmente por FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica, espectroscopia de fluorescência e cálculos de DFT. O voltamograma cíclico mostra os picos de oxidação referente ao ligante NHC em 1,07 e 1,57 V, enquanto o par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ se mostra acessível em velocidades acima de 100 mV, em aproximadamente $6,4 \times 10^{-3}$ e $-2,5 \times 10^{-3}$ V, respectivamente. A espectroscopia de fluorescência indica uma emissão bastante modesta para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$, que se torna mais intensa com a adição de TEA sugerindo a formação de fotoprodutos. Os valores encontrados para o *gap* óptico, e níveis de HOMO e LUMO foram 3,11, - 6,59 e - 3,58 eV, respectivamente. O *band gap* teórico ficou bastante próximo do experimental, cerca de 3,81 eV. Os cálculos teóricos sugeriram que o complexo possui geometria de um pseudo-tetraedro. Os estudos de fotocatalise mostraram que o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ possui uma boa atividade catalítica, sendo capaz de polimerizar o MA em um sistema de três componentes na CRP2, usando TEA como co-iniciador, EBr como iniciador, *in bulk* com massas molares em torno de 10^5 g.mol^{-1} com $\bar{D} \geq 1,4$. O complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetilimidazol})_2](\text{PF}_6)_2$ foi estudado fotofisicamente na presença dos aditivos da polimerização em 365 nm, onde foi possível calcular a constante de Stern-Volmer ($K_{\text{SV}} = 0,387 \text{ M}^{-1}$). Os valores de $\bar{D}$ encontrados indicam uma reação com certo controle. A polimerização foi simulada no UV-Vis usando CH_2Cl_2 como solvente, os espectros resultantes sugerem a interação da TEA com o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$, bem como a formação e consumo de novas espécies no meio. A polimerização do MA com o complexo $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py-mesetil})_2](\text{PF}_6)_2$ foi realizada na razão molar de 200/1/0,12/1 com acompanhamento cinético da polimerização do acrilato de metila, mostrando que o complexo além de catalisar uma reação de *pseudo*-primeira ordem ($k_{\text{obs}} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) mantém o sistema moderadamente controlado numa reação acompanhada por aproximadamente seis horas com 56% de conversão, $M_n = 170000$ e $\text{IPD} = 1,4$.

REFERÊNCIAS

- 1- FEDERICO B., Roberta B. *J. of Photochem. and Photobio. C: Photochemistry Reviews*, 16, 1-21.(2013)
- 2- MAO, C., Mingjiang, Z., and Johnson, J. A.. *Chem. Rev.* 116, 17, 10167–10211 (2016).
- 3- ANDRZEJEWSKA E, Grajek K. *MOJ Poly Sci.* 2017;1(2):58-60.
- 4- YAGCI, Yusuf. *Macromol. Symp.* 161, 19–35 (2000).
- 5- DIETLIN, C., Schweizer, S., Xiao, P., Zhang, J., Morlet-Savary, F., Graff, B., Lalevée, J. *Polymer Chemistry*, 6(21), 3895–3912. (2015).
- 6- ZIVIC, N., Bouzrati-Zerelli, M., Kermagoret, A. *et al ChemCatChem*, 8, 1617.(2016)
- 7- LIANG, E. X., Lu, M., Hou, Z. H., Huang, Y., He, B. H., Wang, G. X., Liu, L. C., Wu, H. and Zhong, M. (2015),. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 42891
- 8- FOUASSIER, J.-P. and Lalevée, J. **Photoinitiators: Structures, Reactivity and Applications in Polymerization**. Ed Wiley & Sons. Abril,2021. ISBN: 978-3-527-82126-6
- 9- ALLUSHI, A., Kutahya, C., Aydogan, C., Kreutzer, J., Yilmaz, G., & Yagci, Y. *Polymer Chemistry*, 8(12), 1972–1977. (2017).
- 10- TELITEL, S., Dumur, F., Soppera, O., *et al.* *Chem.* 2015, 6, 613–624.
- 11- FOUASSIER, J.-P. and Lalevée, J. **Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency**. Wiley & Sons. 2012, Alemanha.
- 12- FOUASSIER, J.-P. and Lalevée, J. **Photopolymerisation Initiating Systems**. Ed. 29, Royal Society of Chemistry, Cambridge. (2018)
- 13- FAGNONI, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A.; *Chem. Rev.* 2007, 107, 2725
- 14- SUTIN, N.; Creutz, C.; *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 809
- 15- HARRIMAN, A. *Coordination Chemistry Reviews*, 28, 2–3, (1979) 147-175
- 16- JAMATIA, R., Mondal, A., Srimani, D., *Adv. Synth. Catal.* 2021, 363, 2969.
- 17- BONARDI, A.-H.; Dumur, F.; Noirbent, G.; Lalevée, J.; Gigmes, D. *Beilstein J. Org. Chem.* 2018, 14, 3025–3046.
- 18- RIGA, B. A., Silva, Y. F., Nascimento, O. R., et al. *Polyhedron*, 2020, 192, 114870.
- 19- RIGA, B. A., Neves, M. D. A. E. H. Machado, *et al. Inorg. Chim. Acta*, 2018, 471, 620.
- 20- SILVA, T. T., Silva, Y. F., Machado, A. E. H., *et al. J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem*, 2019, 1520, 1.
- 21- SILVA, Y. F., Riga, B. A., Deflon, V. M., *et al. J. Coord. Chem.*, 2018, 71, 1.
- 22- OLIVEIRA, L. F., Bignardi, C., Pesqueira, N. M., *et al., Eur. Polym. J.*, 2021, 110757.

- 23- BIGNARDI, C, OLIVEIRA, L. F., PESQUEIRA, N. M., *et al.*, *J. of Photochem. And Photobio. A.*, 2022 113595
- 24- PESQUEIRA, N. Bignardi, C, Oliveira, L. F., *et al. J Of Photochem And Photobio, A.* v. 437, p. 114443, 2023.
- 25- WANZLICK, H.W., kleiner H.J., *Angew. Chem.*, 73 (1961), p. 493
- 26- WANZLICK, H.W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962), p. 75
- 27- ÖFELE, K. *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968), p. P42
- 28- WANZLICK, H.W., Schönherr H.-J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968), p. 141
- 29- BOURISSOU, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* 1999, 100, 39.
- 30- IRIKURA, K. K.; Goddard, W. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 48.
- 31- ARDUENGO, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M. (1991). *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1).
- 32- CLAVIER, H. and Nolan, S. P., *Chem. Commun.*, 2010, 46, 841-861.
- 33- PASTRE, J. C., Correia, C. R. D.; *Quím. Nova* 31 (4) 2008
- 34- CAVALLO, L., Correa, A., Costabile, C. and Jacobsen, H., *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 5407-5413.
- 35- WANG, F., Liu, L.-J., Wang, W., Li, S. and Shi, M., *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 804-853.
- 36- GRUBBS, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3760-3765.
- 37- BELLEMIN-LAPONNAZ, S., Dagorne, S., *Chem. Rev.* 114 (2014) 8747–8774.
- 38- CHENG, J., Wang, L., Wang, P., Deng, L. *Chem. Rev.* 118 (2018) 9930–9987.
- 39- ZHANG, D., Zi G., *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1898–1921.
- 40- WANG, Z., Jiang, L., Mohamed, D.K.B., Zhao, J., Hor, T.S.A. *Coord. Chem. Rev.* 293–294 (2015) 292–326.
- 41- HILLE, C., Kühn, F.E. *Dalton Trans.* 45 (2016) 15–31.
- 42- HOCK, S.J., Schaper, L.-A., Herrmann W.A., Kühn F.E., *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5073.
- 43- LIDDLE, S.T., Edworthy, I.S., Arnold, P.L., *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1732–1744
- 44- TAPU, D., Dixon, D.A., Roe, C. *Chem. Rev.* 109 (2009) 3385–3407.
- 45- HONG, Y. *et al. Chemistry* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), v. 27, n. 33, p. 8557–8563, 2021.
- 46- CHAI, J., Zhu, H., Most, K., Roesky, H. W., *et al. Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 4332–4337.
- 47- PUGH, D., Wright, J. A., Freeman, S. and Danopoulos, A. A. *Dalton Trans.*, 2006, 775–782. 28 A.

- 48- CHAI, J., Zhu, H., Peng, Y., *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2673–2677.
- 49- KENNEDY R., J. Klett, Mulvey, R. E. and Robertson, S. D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 4675–4679
- 50- VANDEN BROECK, S. M. P. and Cazin, C. S. J. (2021) *Polyhedron*, 205(115204), p. 115204.
- 51- YAMAGO, S. and NAKAMURA, Y. *Polymer*. 54. 981–994. (2013)
- 52- ADAMO, C., Barone, V. *J. Chem. Phys.*, 1999, 13, 6158-6170.
- 53- G09: Gaussian 09, Revision E.01. M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G.A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A.F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V.G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, D. J. FOX, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2015).
- 54- SCHAEFER, A., Huber, C., Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 5829–5835.
- 55- NIRMALA, M., Viswanathamurthi, P. *J Chem Sci* 128, 1725–1735 (2016).
- 56- LIU, B., Xia, Q. and Chen, W. (2009) *Angewandte Chemie*, 48(30), pp. 5513–5516.
- 57- GRIDNEV, Alexei A. & Mihaltseva, I. M. (1994), *Synthetic Communications*, 24:11, 1547-1555, DOI: 10.1080/00397919408010155
- 58- WANG, L., Neumann, H., & Beller, M. (2019). *Angew. Chem.* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 131(16), 5471–5475.
- 59- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B**. 6^a ed. Wiley
- 60- TEMEL, H., H. Hosgoren *Trans. Met. Chem*, 27 (2002), p. 609

- 61- MELO, A. C.C. Preparo de novos complexos de Ru(II) com ligantes mistos como agentes fotocitotóxicos. 2017 Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais.
- 62- IDEHARA, A. H. S. Complexos de rutênio(II) coordenados a carbenos Nheterocíclicos como pré-catalisadores para mediar reações de ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila / André Hideki Silva Idehara. -- São José do Rio Preto, 2017 94 f.
- 63- LAKE, B. R. M. and Willans, C. E. *Organometallics* 2014, 33, 8, 2027–2038
- 64- ZIVIC, N., Bouzrati-Zerelli, M., Kermagoret, A., *et al* (2016). *ChemCatChem*, 8(9), 1617–1631.
- 65- Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, 120, 215–241.
- 66- TOMASI, J., Mennucci, B. and Cancès, E., *J. Mol. Struct.*, 1999, 464, 211–226.
- 67- VIEZBICKE, B. D., *et al. Physica Status Solidi (B)*, v. 252, n. 8, p. 1700-1710, 2015.
- 68- LAKOWIZ, Joseph R. **Principles of fluoerescense Spectroscopy**. 2^a ed. Klewercademic, New York 1999.
- 69- KITTEL, C., Fan, H. Y. *American Journal of Physics*, v. 25, n. 5, p. 330-330, 1957.
- 70- CHEN, H., Zhang, Y., Bonfiglio, A.; *et al. ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 464–473