



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

Maria Beatriz Alves Afonso

Complexos de rutênio(II) coordenados à Bases de Schiff
derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos
para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

São José do Rio Preto
2017

Maria Beatriz Alves Afonso

Complexos de rutênio(II) coordenados à Bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

São José do Rio Preto
2017

Afonso, Maria Beatriz Alves.

Complexos de rutênio(II) coordenados à Bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila / Maria Beatriz Alves Afonso . -- São José do Rio Preto, 2017

103 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

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

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

CDU – 546

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

Maria Beatriz Alves Afonso

Complexos de rutênio(II) coordenados à Bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Vagner Roberto de Souza
UEM – Maringá, PR

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi Nobre
UNESP – Presidente Prudente, SP

São José do Rio Preto
12 de maio de 2017

À minha mãe Vera e ao meu pai Rubens, por me darem a vida, amor e apoio incondicional em todos os meus dias. A eles minha eterna gratidão, admiração e respeito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe por ter me criado e me ensinado todos os valores que tenho hoje, por ser meu exemplo de força, de mulher, meu colo, meu chão em todos os momentos em que o perdi, minha motivação para prosseguir sempre com humildade, calma, esperança e um sorriso no rosto.

Ao meu pai, pela atenção, pelo carinho, por todas as conversas, por me ensinar a me entender, a me ouvir, a me amar, a solucionar todos os problemas com as respostas que estão dentro de mim. A eles que são luz no meu caminho, inspiração diária, que nunca mediram esforços para a minha felicidade, ofereço todo o meu amor.

À minha irmã Renata e minhas amigas Flávia, Vanessa e Jéssica, por me ensinarem o verdadeiro significado da amizade. Pelas horas ganhas em conversas, pelos abraços sinceros, palavras de incentivo, pela companhia, pelas festas, por estarem ao meu lado nos momentos de dor e de alegria, compartilhando emoções. Vocês tornaram essa caminhada mais leve e bonita.

À minha prima Olívia e ao Rafa, por disponibilizarem tempo em meio a situações conturbadas, auxiliando na organização e estética deste trabalho.

Aos meus familiares pelos momentos alegres que passamos juntos, pelas orações, torcida e todo carinho.

Aos amigos de perto, de longe, àqueles antigos ou recentes, obrigada por acreditarem em mim, por torcerem e mandarem boas energias sempre.

Ao LaCOM, em especial ao Yan, menino de um coração enorme, me auxiliou em tudo que precisei com amor, contribuindo para este trabalho, um amigo que levo pra vida. À Thaís, que somou a esta pesquisa e ao meu dia-dia, uma parceira de laboratório e amiga sincera,

obrigada por ser você. Também a todos os membros do grupo, nesses últimos anos passei mais tempo com vocês do que com qualquer outra pessoa, aprendi com cada um uma lição, que levarei comigo. Obrigada por compartilharmos risos e lágrimas.

Agradeço ao professor Júnior, pela orientação e suporte, pela caminhada, por compartilhar comigo seu saber, seu entusiasmo e paixão pela pesquisa. À professora Beatriz pela coorientação e carinho.

Ao instituto de Química de São Carlos, especialmente ao João Clécio pela colaboração e pelos espectros de RMN.

Aos técnicos, principalmente ao Murillo pela disponibilidade e amizade.

Às secretárias Juvanir e Fernanda, por toda prestatividade.

Ao Programa de Pós Graduação em Química.

À CAPES e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

*“Um grande vencedor, se ergue
além da dor. Semeando amor.”*

(Francisco Ribeiro)

RESUMO

A investigação de sistemas catalíticos duais capazes de mediar as reações de polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP) e de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) simultaneamente é de grande interesse e importância na obtenção de novos materiais com potencial de aplicação. Neste estudo, novos complexos de rutênio(II) coordenados a diferentes bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas (ciclopentil **1a**, cicloexil **1b**, cicloheptil **1c** e ciclooctil **1d**) foram sintetizados: $[\text{RuCl}(\text{CyPen-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2a**, $[\text{RuCl}(\text{CyHex-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2b**, $[\text{RuCl}(\text{CyHep-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2c** e $[\text{RuCl}(\text{CyOct-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2d**. As bases de Schiff e seus respectivos complexos de rutênio foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, RMN e voltametria cíclica. Os complexos planejados foram avaliados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno (NBE) e em reações de ATRP de metacrilato de metila (MMA). As sínteses de polinorborneno (poliNBE) via ROMP com os complexos **2a-d** como pré-catalisadores foram avaliadas sob diferentes condições de reação ($[\text{HCl}]/[\text{Ru}]$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ e temperatura). Os melhores rendimentos de poliNBE foram obtidos a 50 °C com razão molar $[\text{NBE}]/[\text{HCl}]/[\text{Ru}] = 5000/25/1$ na presença de 5 µL de EDA por 60 minutos. A polimerização de MMA via ATRP foi conduzida usando os complexos **2a-d** na presença de etil- α -bromoisobutirato (EB/B) como iniciador. Os testes catalíticos foram avaliados em função do tempo de reação usando a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EB/B}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$. Todos os experimentos via ATRP foram conduzidos à 85 °C. A correlação linear do $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}])$ em função do tempo na ATRP de MMA mediada pelos complexos **2a-d** indica que a concentração de radicais permanece constante durante a polimerização. As massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão com a diminuição dos valores de IPD, no entanto, as massas moleculares experimentais foram maiores do que as massas moleculares teóricas.

Palavras-chave: Base de Schiff. Rutênio. Catalisador dual. ROMP. ATRP.

ABSTRACT

The investigation of dual catalytic systems able to mediate simultaneously ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and atom-transfer radical polymerization (ATRP) reactions is of great interest and importance in obtaining new materials with potential for application. In the study, ruthenium(II) complexes of Schiff base derived from cycloalkylamines (cycloalkyl = cyclopentyl **1a**, cyclohexyl **1b**, cycloheptyl **1c** and cyclooctyl) **1d** were synthesized: $[\text{RuCl}(\text{CyPen-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2a**, $[\text{RuCl}(\text{CyHex-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2b**, $[\text{RuCl}(\text{CyHep-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2c** and $[\text{RuCl}(\text{CyOct-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2d**. The Schiff bases **1a-d** and their respective Ru^{II} complexes **2a-d** were characterized by FTIR, UV-Vis, NMR, and cyclic voltammetry. The complexes **2a-d** were evaluated as catalytic precursors for ROMP of norbornene (NBE) and for ATRP of methyl methacrylate (MMA). The syntheses of polynorbornene (polyNBE) via ROMP with complexes **2a-d** as pre-catalysts were evaluated under different reaction conditions ($[\text{HCl}]/[\text{Ru}]$, $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, and temperature). The highest yields of polyNBE were obtained with $[\text{NBE}]/[\text{HCl}]/[\text{Ru}] = 5000/25/1$ molar ratio in the presence of 5 μL of EDA for 60 minutes at 50 $^\circ\text{C}$. MMA polymerization via ATRP was conducted using the complexes **2a-d** in the presence of ethyl- α -bromoisobutyrate (EB/B) as initiator. The catalytic tests were evaluated as a function of the reaction time using the initial molar ratio of $[\text{MMA}]/[\text{EB/B}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ at 85 $^\circ\text{C}$. The linear correlation of $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}])$ and time clearly indicates that the concentration of radicals remains constant during the polymerization and that the ATRP of MMA mediated by **2a-d** proceeds in a controlled manner. Molecular weights increased linearly with conversion, however, the experimental molecular weights were higher than the theoretical ones.

Keywords: Schiff base. Ruthenium. Dual catalyst. ROMP. ATRP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Procedimento experimental para síntese das bases de Schiff.	32
Figura 2. Procedimento de síntese para obtenção do complexo precursor [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].	33
Figura 3. Procedimento para desprotonação das bases de Schiff.	34
Figura 4. Procedimentos realizados para a síntese dos complexos [RuCl(Cicloaquil-Salen)(PPh ₃) ₂].	36
Figura 5. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.	37
Figura 6. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.	38
Figura 7. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyPen-Salen 1a , ciclopentilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.	46
Figura 8. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHex-Salen 1b , ciclohexilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.	46
Figura 9. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHept-Salen 1c , cicloheptilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.	47
Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyOct-Salen 1d , ciclooctilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.	47
Figura 11. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 1a em CDCl ₃ .	50
Figura 12. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 1b em CDCl ₃ .	50
Figura 13. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 1c em CDCl ₃ .	51
Figura 14. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 1d em CDCl ₃ .	51

Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyPen-Salen, do complexo 2a e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.....	55
Figura 16. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHex-Salen, do complexo 2b e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.....	55
Figura 17. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHept-Salen, do complexo 2c e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.....	56
Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyOct-Salen, do complexo 2d e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.....	56
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2a em CDCl_3	59
Figura 20. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 2a em CDCl_3	59
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2b em CDCl_3	60
Figura 22. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 2b em CDCl_3	60
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2c em CDCl_3	61
Figura 24. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 2c em CDCl_3	61
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2d em CDCl_3	62
Figura 26. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 2d em CDCl_3	62
Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1a e complexo 2a em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$	65
Figura 28. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1b e complexo 2b em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$	65
Figura 29. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1c e complexo 2c em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$	66
Figura 30. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1d e complexo 2d em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$	66
Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis entre os complexos 2a (preto), 2b (vermelho), 2c (azul) e 2d (verde) em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$	68

Figura 32. Voltamograma cíclico dos complexos 2a (preto), 2b (vermelho), 2c (azul) e 2d (verde) em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ ; janela de potencial de 0 a 1,1 V; [Ru] = 1 x 10 ⁻³ M; eletrólito suporte [<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M.....	70
Figura 33. Dependência dos valores de rendimento para ROMP de NBE com os complexos 2a-d em CHCl ₃ a 25 e 50 °C por 60 min; [NBE]/[Ru] = 5000, 5 µL de EDA.....	72
Figura 34. Dependência dos valores de rendimento em função da razão molar [HCl/Ru] na ROMP de NBE, usando os complexos 2a-d a 25 e 50 °C por 60 min; [NBE]/[Ru] = 5000, 5 µL de EDA.....	74
Figura 35. Dependência dos valores de rendimento em função da variação do volume de EDA na ROMP de NBE usando os complexos 2a-d a 25 °C por 60 min; [HCl/Ru] = 25, [NBE] = 5000.	78
Figura 36. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2a em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 ×10 ⁻⁴ M.....	82
Figura 37. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2b em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 ×10 ⁻⁴ M.....	83
Figura 38. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2c em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 ×10 ⁻⁴ M.....	83
Figura 39. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2d em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 ×10 ⁻⁴ M.....	84
Figura 40. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2a na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 × 10 ⁻⁴ M.....	85
Figura 41. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2b na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 × 10 ⁻⁴ M.....	85
Figura 42. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2c na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 × 10 ⁻⁴ M.....	86

Figura 43. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo 2d na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl ₃ ; [Ru] = 1 × 10 ⁻⁴ M.....	86
Figura 44. Gráficos da dependência da absorbância e do $\ln(\text{Abs}_{\text{infinito}} - \text{Abs}_{\text{tempo}})$ em função do tempo para os complexos 2a-d a temperatura ambiente.....	88
Figura 45. Dependência da conversão com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos 2a-d , [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1.....	89
Figura 46. Dependência do $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}])$ com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos 2a-d ; [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1.....	90
Figura 47. Dependência do Mn com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos 2a-d ; [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1, $M_{n,\text{th}} = [\text{MMA}]/[\text{EBiB}] \times M_{w,\text{MMA}} \times \text{Conversão}$, fator de eficiência = $M_{n,\text{th}}/M_{n,\text{exp}}$	91
Figura 48. Dependência do IPD com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos 2a-d ; [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1.....	92

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação da Metátese de Olefinas.	18
Esquema 2. Representação estrutural do mecanismo para a ROMP.	20
Esquema 3. Mecanismo Geral para a Reação de ATRP.	22
Esquema 4. Reação de formação das bases de Schiff 1a-d.	31
Esquema 5. Reação de obtenção do complexo precursor [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].	33
Esquema 6. Reação de formação dos complexos [RuCl(Cicloaquil-Salen)(PPh ₃) ₂].	35
Esquema 7. Processos redox associadas à formação de fenoxil/fenolato e fenolato/quinona.	71
Esquema 8. Proposta do período de indução para a formação da espécie metal-carbeno com os complexos 2a-d na presença de HCl.	76
Esquema 9. Etapas de indução e iniciação propostas em reações de ROMP com os complexos 2a-d , na presença de HCl e excesso de EDA.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pureza dos reagentes utilizados de procedência Sigma Aldrich.	30
Tabela 2. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes 1a-d , associadas à base de Schiff.	48
Tabela 3. Valores dos deslocamentos químicos para RMN de ^1H representados para os ligantes 1a-d	52
Tabela 4. Valores e atribuições das principais bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos 2a-d	57
Tabela 5. Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H representados para os complexos 2a-d	63
Tabela 6. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os ligantes 1a-d e os complexos 2a-d	67
Tabela 7. Valores dos potenciais obtidos através dos voltamogramas cíclicos dos complexos 2a-d	71
Tabela 8. Dados da ROMP de NBE com 2a-d em CHCl_3 variando a razão de $[\text{HCl}]/[\text{Ru}]$ por 60 min, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, volume de EDA = 5 μL	75
Tabela 9. Dados da ROMP de NBE com os complexos 2a-d em CHCl_3 em função da variação do volume de EDA a 25 $^\circ\text{C}$ por 60 min, $[\text{HCl}/\text{Ru}] = 25$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$	79
Tabela 10. Dados da ROMP de NBE com os complexos 2a-d variando a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ em CHCl_3 por 60 min a 25 $^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}/\text{Ru}] = 25$, volume de EDA = 5 μL	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
EB<i>i</i>B	Etilbromo- α -isobutirato
MMA	Metacrilato de Metila
PPh₃	Trifenilfosfina
RuCl₃ × H₂O	Cloreto de rutênio (III) hidratado
ROMP	Polimerização por Abertura de Anel via Metátese
EDA	Etildiazoacetato
NBE	Norborneno
THF	Tetraidrofurano
MeOH	Metanol
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
<i>n</i>-Bu₄NPF₆	hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
RX	Haleto de alquila
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
Ep_a	Potencial de Pico Anódico
Ep_c	Potencial de Pico Catódico
E_{1/2}	Potencial de meia-onda
ΔE_p	Variação de Potencial
M_n	Massa molecular numérica média
IPD	Índice de polidispersidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. Polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP).....	18
1.1.1. Aspectos Gerais	18
1.1.2. O mecanismo da ROMP	19
1.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).....	20
1.2.1. Aspectos Gerais	20
1.2.2. Polimerização radicalar viva	21
1.2.3. O mecanismo da ATRP	22
1.2.4. O equilíbrio da ATRP	23
1.3. O Catalisador.....	24
2. OBJETIVOS	28
2.1. Objetivo Geral.....	28
2.2. Objetivos específicos.....	28
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Procedimentos Gerais	29
3.2. Sínteses.....	31
3.2.1. Sínteses das bases de Schiff.....	31
3.2.2. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	32
3.2.3. Síntese dos Complexos $[\text{RuCl}(\text{Cicloalquil-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$	34
3.3. Reações de polimerização.....	37
3.3.1. Polimerização por abertura de anel via metátese - ROMP	37
3.3.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP via acompanhamento cinético.....	38
3.4. Instrumentação e Análises.....	39
3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)	39
3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	40

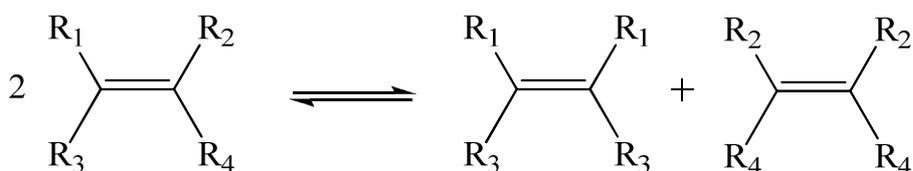
3.4.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis)	40
3.4.4. Voltametria cíclica – (CV)	41
3.4.5. Cromatografia gasosa (GC).....	42
3.4.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Caracterização dos ligantes CyPen-Salen 1a, CyHex-Salen 1b, CyHepSalen 1c e CyOct-Salen 1d.....	44
4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)	44
4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	49
4.2. Caracterização dos complexos RuCl(CyPen-Salen)(PPh ₃) ₂] 2a, RuCl(CyHex-Salen)(PPh ₃) ₂] 2b , RuCl(CyHep-Salen)(PPh ₃) ₂] 2c e RuCl(CyOct-Salen)(PPh ₃) ₂] 2d	53
4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)	53
4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	58
4.2.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....	64
4.2.4. Voltametria Cíclica – (CV).....	69
4.3. Reações de polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP de NBE.....	72
4.3.1. Comportamento dos complexos 2a-d em solução.....	82
4.3.2. Comportamento dos complexos 2a-d em solução na presença de HCl.....	84
4.4. Reações de polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP de MMA.....	89
5. CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polimerização por abertura de anel via metátese (ROMP)

1.1.1. Aspectos Gerais

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



Esquema 1. Representação da Metátese de Olefinas.

Fonte: Elaborado pela autora.

O avanço das reações de metátese foi iniciado com o desenvolvimento de catalisadores que proporcionaram melhores rendimentos e seletividade.¹⁻¹²

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

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

da possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco, através da adição sequencial de diferentes monômeros.^{16,17}

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

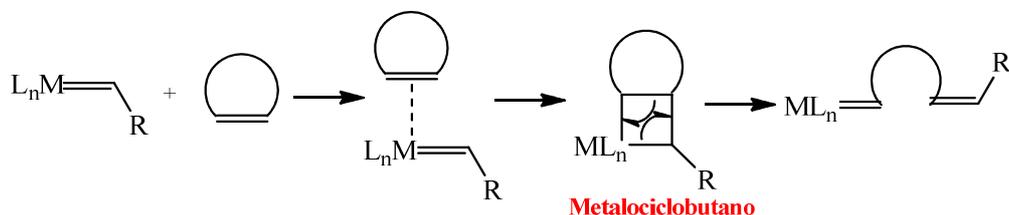
1.1.2. O mecanismo da ROMP

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

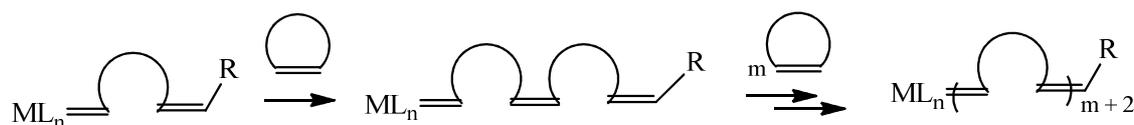
A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metalocarbeno para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, com formação da primeira unidade polimérica.^{1,18,19} Esta etapa é muito importante, pois ela se desenvolve quando os ligantes L na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

Na etapa de propagação, a nova espécie metalocarbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente o metalociclobutano e crescendo a cadeia por meio da mesma sequência de reações, similar à etapa de iniciação. A reação continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalocarbeno continua presente e ativa em uma das extremidades do polímero, caracterizando uma polimerização viva ("living polymerization"). A reação pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia²⁻⁷ e está representada no **Esquema 2** a seguir.

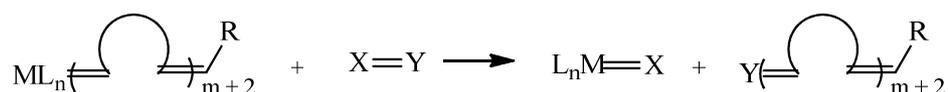
Iniciação: Formação da primeira unidade polimérica



Propagação: Propagação da cadeia



Terminação:



Esquema 2. Representação estrutural do mecanismo para a ROMP.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.2. Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

1.2.1. Aspectos Gerais

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

A ATRP possui uma rota sintética muito simples e adequada para se obter polímeros com arquiteturas complexas, assim como materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados. Além disso, a ATRP possibilita a

incorporação de grupos funcionais nas extremidades ou ao longo das cadeias poliméricas.^{29,31}

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

1.2.2. Polimerização radicalar viva

A polimerização chamada “viva”, descoberta por Szwarc³³ em 1956, foi definida como um processo de crescimento de cadeia em que não ocorrem reações de terminação. Esta definição surgiu quando Szwarc, em um estudo de polimerização de estireno com metal alcalino em THF, descobriu que ao se adicionar mais monômero, a viscosidade do meio aumentava. Porém, este tipo de polimerização não pode ser aplicado a diversas classes de monômeros, e é de difícil implementação, quando aplicada em escala industrial, uma vez comparada à polimerização radicalar.³⁴

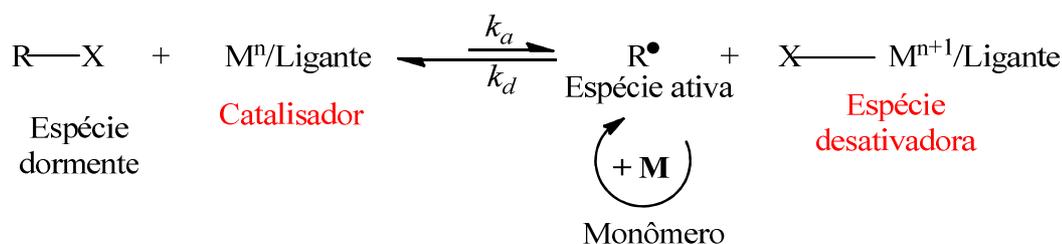
Com o intuito de explorar as vantagens da polimerização radicalar e, simultaneamente, permitir o controle sobre a estrutura do polímero característico da polimerização controlada, desenvolveu-se o mecanismo da polimerização radicalar viva. Esta área inclui um conjunto de técnicas de polimerização, que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

No entanto, para se obter polímeros com estreita distribuição de massa molar, bem como permitir um controle no crescimento destes, são necessários alguns requisitos importantes: o iniciador deve ser completamente consumido no início da reação e a velocidade da reação, que conduz à formação das espécies ativas, tem que ser igual à

velocidade de formação das espécies dormentes, ou seja, deve existir um equilíbrio entre as espécies dormentes e os radicais em propagação, garantindo uma baixa concentração de radicais.^{35,36} Sendo assim, na polimerização radicalar “viva”, todas as cadeias começam a crescer ao mesmo tempo a uma velocidade semelhante, pois o radical ativo possui um tempo de vida curto.³⁷

1.2.3. O mecanismo da ATRP

O mecanismo da ATRP consiste na presença de catalisador e de um iniciador (haleto de alquila), sendo este último denominado espécie dormente. O monômero é adicionado no meio reacional e estabiliza a espécie radicalar (ou espécie ativa), que é a espécie gerada pelo iniciador, formando a primeira unidade polimérica (radical monomérico). O catalisador por sua vez é oxidado pelo haleto radicalar e denominado espécie desativadora. O mecanismo que exemplifica essa reação é demonstrado no **Esquema 3**.



Esquema 3. Mecanismo Geral para a Reação de ATRP.

Fonte: Elaborada pela autora.

O radical livre é originado a partir da cisão homolítica da ligação covalente carbono - halogênio. Esta cisão corresponde à etapa de ativação. Na ATRP, a ativação é promovida por um metal de transição, o qual está coordenado a um ligante. Esta coordenação é necessária para

tornar o complexo solúvel no meio orgânico. O halogênio se coordena ao centro metálico no estado de oxidação M^n provocando a cisão.

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

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

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

1.2.4. O equilíbrio da ATRP

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

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

1.3. O Catalisador

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

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

Dentre os vários metais usados como catalisadores, tanto em reações de ROMP, como em reações de ATRP, o rutênio é uma escolha particularmente atrativa devido a fácil acessibilidade a um amplo número

de complexos metálicos com vários ligantes diferentes, ao custo acessível e a ampla faixa de estados de oxidação acessíveis. Essa habilidade de coordenação, a uma variedade de ligantes e em diferentes estados de oxidação, potencializa a capacidade de complexos de Ru atuarem como catalisadores, devido à possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos, requisitos estes de extrema importância no planejamento de catalisadores duais.

Em especial, catalisadores de Ru^{II} apresentam-se altamente seletivos frente a substratos funcionalizados em reações de metátese, dada suas preferências eletrônicas por olefinas, pois o íon Ru^{II} é um bom doador- π de elétrons com configuração $4d_{\pi}^6$ de spin baixo.^{3-5,7} Tal característica torna os complexos de Ru^{II} uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP. Ainda, a necessidade da reversibilidade eletrônica dos catalisadores nas reações de ATRP, processo redox de 1 elétron, que esses complexos experimentam durante uma polimerização radicalar controlada, elege os complexos de Ru^{II} como uma boa opção como catalisadores em potencial para ATRP, devido ao par redox Ru^{III}/Ru^{II} ser facilmente obtido nesses complexos.

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

As fosfinas possuem um grupo de compostos que apresentam diferentes valores de pK_a e ângulos de cone (θ) moldados pelos substituintes "R", os quais oferecem uma diversidade de comportamento, juntamente aos complexos de metais de transição.^{41,42} Desta forma, são usadas como ligantes ancilares em catálise homogênea com a função de sintonia eletrônica e impedimento estérico junto ao centro metálico, os quais são parâmetros decisivos nos mecanismos de reação em termos de

seletividade.⁴¹⁻⁴³ Os substituintes “R” podem ser grupos doadores tais como hidrocarbonetos saturados ou grupos receptores, tais como hidrocarbonetos aromáticos, estes proporcionam um caráter doador- σ ou receptor- π à fosfina, respectivamente. Com isto, podem-se alterar as características espectroscópicas e eletroquímicas, e a reatividade dos complexos.

A base de Schiff foi relatada primeiramente por Hugo Schiff em 1864.⁴⁴ Bases de Schiff são iminas ou compostos orgânicos que apresentam, pelo menos, um grupo (-R-C=N-) do tipo azometano, em que o grupo substituinte é o H, alquil ou aril e são formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila. A presença de um par solitário de elétrons num orbital hibridizado sp^2 do átomo de azoto do grupo azometina é de considerável importância química e confere excelente capacidade quelante especialmente quando utilizada em combinação com um ou mais átomos doadores próximos do grupo azometina. Esta capacidade quelante das bases de Schiff combinada com a facilidade de preparação e flexibilidade na variação do ambiente químico em relação ao grupo C=N, torna-o um ligante interessante na química de coordenação.

As bases de Schiff têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação. Os complexos de metal de base de Schiff foram estudados extensivamente devido às suas propriedades químicas e físicas atraentes e à sua vasta gama de aplicações em numerosas áreas científicas. Estes tipos de complexos têm sido explorados vigorosamente nos últimos anos e tais estudos têm sido objeto de muitos trabalhos e revisões. Muitos deles estão centrados na atividade catalítica de complexos de base de Schiff em um grande número de reações homogêneas e heterogêneas.

Em particular, realizaram-se trabalhos notáveis em reações de polimerização catalisadas por vários complexos metálicos contendo ligantes de bases de Schiff. Verificou-se que os complexos de alumínio,

de uma série de ligantes de base de Schiff tridentados, catalisavam a polimerização de etileno.⁴⁵ Utilizam-se vários complexos de piridil bis(imida) e fenoxiimina como catalisadores na polimerização de etileno.⁴⁶⁻⁴⁹ Os complexos de piridina bis(imina) de ferro(III) e cobalto(II) mostram uma atividade significativa na polimerização de etileno e copolimerização de etileno com 1-hexeno.⁵⁰ Verificou-se que os complexos salicilaldiminato de zircônio são catalisadores eficazes na polimerização de etileno e promovem a decomposição de radicais em certos casos.⁵¹

O polimetacrilato de metila foi preparado na presença de complexos Cr(III)- e Ni(II)-Salen como catalisadores para a polimerização radicalar controlada do monômero metacrilato de metila via ATRP.⁵² Verpoort e colaboradores relataram uma discussão detalhada sobre a atividade catalítica na ATRP e na ROMP de vários substratos, utilizando catalisadores Ru coordenados a bases de Schiff.⁵³ Alguns estudos foram realizados, como a investigação da ATRP de monômeros vinílicos mediados por catalisadores de rutênio alquilideno contendo base de Schiff⁵⁴ e a ROMP de ciclooctadieno (COD) mediada por rutênio benzilideno com base de Schiff.⁵⁵ A ROMP de COD e dicitlopentadieno (DCPD), mediada por catalisadores de Grubbs de segunda geração substituídos com bases de Schiff e piridina funcionalizada²⁰, e síntese de novos complexos de Ru com uma variedade de bases de Schiff, associadas a ligantes orgânicos tais como cloreto, fosfanos, arenos, ciclodienos, NHC e difrentes carbenos também foram avaliadas.⁵⁶

Os pontos críticos desses trabalhos mostraram que as eficiências dos catalisadores foram diretamente afetadas pelas propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes. Portanto, os esforços na síntese fácil de novos catalisadores e na investigação de sua atividade nas reações de ROMP e ATRP são de interesse contínuo para a comunidade de catálise.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar as mudanças na reatividade de complexos coordenados a bases de Schiff, variando os substituintes cicloalquil frente às reações de ROMP e ATRP.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar bases de Schiff derivadas de diferentes cicloalquilaminas: ciclopentil (CyPen-Salen) **1a**, cicloexil (CyHex-Salen) **1b**, cicloheptil (CyHep-Salen) **1c** e ciclooctil (CyOct-Salen) **1d**.
- Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{RuCl}(\text{CyPen-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2a**, $[\text{RuCl}(\text{CyHex-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2b**, $[\text{RuCl}(\text{CyHep-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2c** e $[\text{RuCl}(\text{CyOct-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2d**.
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados em reações de ROMP de NBE sob diferentes condições de reação.
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados em reações de ATRP de MMA.
- Avaliar as massas moleculares e as distribuições de massa molecular dos polímeros obtidos em ambas reações (ROMP e ATRP).
- Comparar e relacionar a eficiência dos complexos sintetizados com relação ao aumento do efeito estérico e eletrônico dos ligantes ancilares.
- Investigar o mecanismo de reação na ROMP de NBE mediado pelos complexos planejados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás comprimido nitrogênio 5.0 (>99,999%) e bomba de alto vácuo Edwards modelo RV5, acoplados a linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau analítico/HPLC. Os reagentes ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, salicilaldeído, cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), trifenilfosfina (PPh_3), hidróxido de sódio (NaOH), metanol (MeOH), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$), norborneno (NBE), etildiazoacetato (EDA), etil-bromo- α -isobutirato (EBB), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) e anisol foram utilizados como recebidos. As purezas desses reagentes constam na **Tabela 1**.

O tolueno foi seco através de agitação com CaCl_2 durante 24 horas e destilado. Após ser desgaseificado foi armazenado a -18°C para posterior utilização.

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

Para análises de RMN de ^1H e ^{31}P foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl_3). Para diluição das amostras e análise por cromatografia gasosa e cromatografia de permeação em gel foi utilizado tetraidrofurano (THF) de grau HPLC

Tabela 1. Pureza dos reagentes utilizados de procedência Sigma Aldrich.

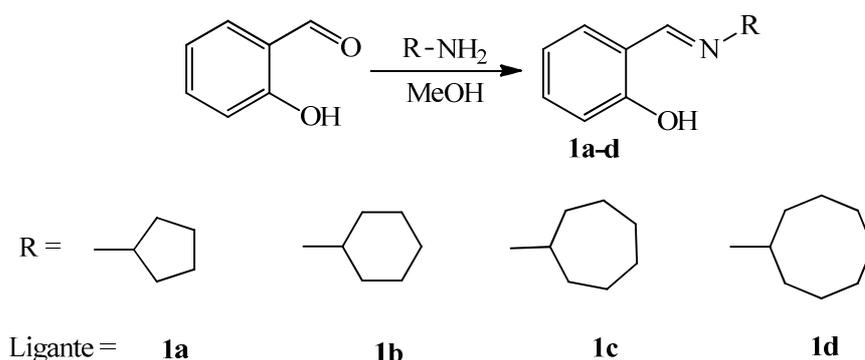
Reagente	Pureza (%)
Ciclopentilamina	99
Ciclohexilamina	99
Cicloheptilamina	99
Ciclooctilamina	99
Salicilaldeído	98
$\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	98
PPh_3	99
NaOH	≥ 98
$n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$	≥ 99
NBE	99
MMA	99
EDA	99
EB/B	98
TEMPO	98
MeOH	99,9
Tolueno	$\geq 99,9$
Anisol	99,7
CDCl_3	$\geq 99,8$
THF	$\geq 99,9$

3.2. Sínteses

As bases de Schiff foram obtidas por uma rota clássica de síntese de compostos imínicos, através de uma reação de adição nucleofílica entre uma cicloamina primária e um salicilaldeído. Os complexos de rutênio inéditos foram sintetizados a partir da reação de complexação entre o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, com as respectivas bases de Schiff desprotonadas, numa proporção $[\text{Ru}]/[\text{L}] = 1:1,2$.

3.2.1. Sínteses das bases de Schiff

Para a síntese das bases de Schiff **1a-d** (**Esquema 4**), adicionou-se lentamente uma solução da respectiva amina (ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloheptilamina e ciclooctilamina) (3 mmol) em metanol (5 mL) à uma solução metanólica (10 mL) de salicilaldeído (3 mmol). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 15 horas.⁵⁷ Houve a formação de uma solução com aspecto oleoso de coloração amarelada (**Figura 1**). Reduziu-se volume sob vácuo obtendo-se rendimento médio de 90%.



Esquema 4. Reação de formação das bases de Schiff 1a-d.

Fonte: Elaborado pela autora.

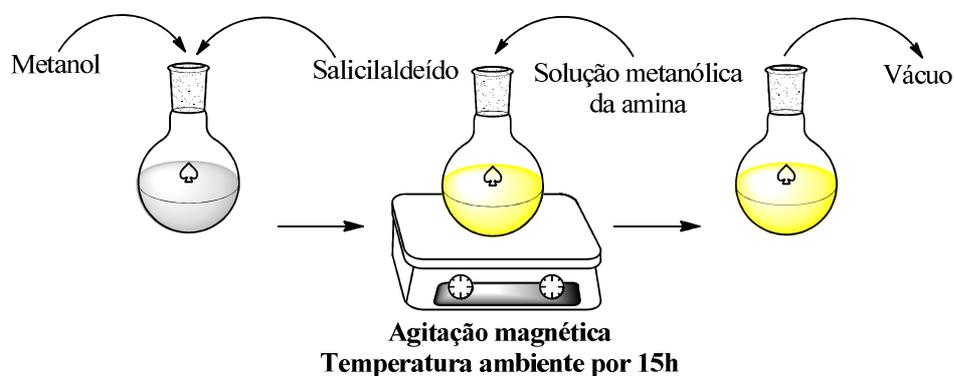
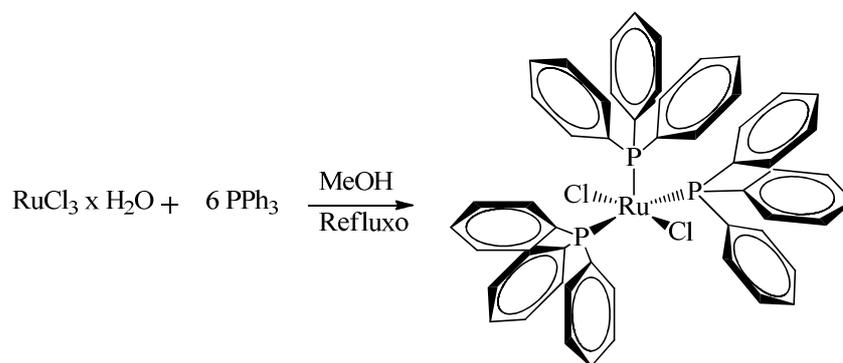


Figura 1. Procedimento experimental para síntese das bases de Schiff.

Fonte: Elaborada pela autora.

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

A síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**Esquema 5**) foi realizada segundo o método descrito por Wilkinson e Stephenson.⁵⁸ Inicialmente foram feitos três ciclos de vácuo/gás no balão de reação. O solvente (metanol: 80 mL) foi previamente desairado por 2 horas e aquecido, em seguida foi adicionado a trifenilfosfina (11,9 mmol) ao metanol a quente até que fosse totalmente solubilizada e, finalmente foi adicionado $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,93 mmol). A mistura permaneceu sob agitação mediante sistema de refluxo a 100 °C por 4 horas, conforme ilustrado na **Figura 2**. Durante a reação houve a formação de um precipitado marrom, que após o tempo de reação foi filtrado, lavado com metanol à quente por 3 vezes para que o excesso de PPh_3 residual fosse eliminado e, por fim foi seco à vácuo, com rendimento de 94%.



Esquema 5. Reação de obtenção do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Fonte: Elaborado pela autora.

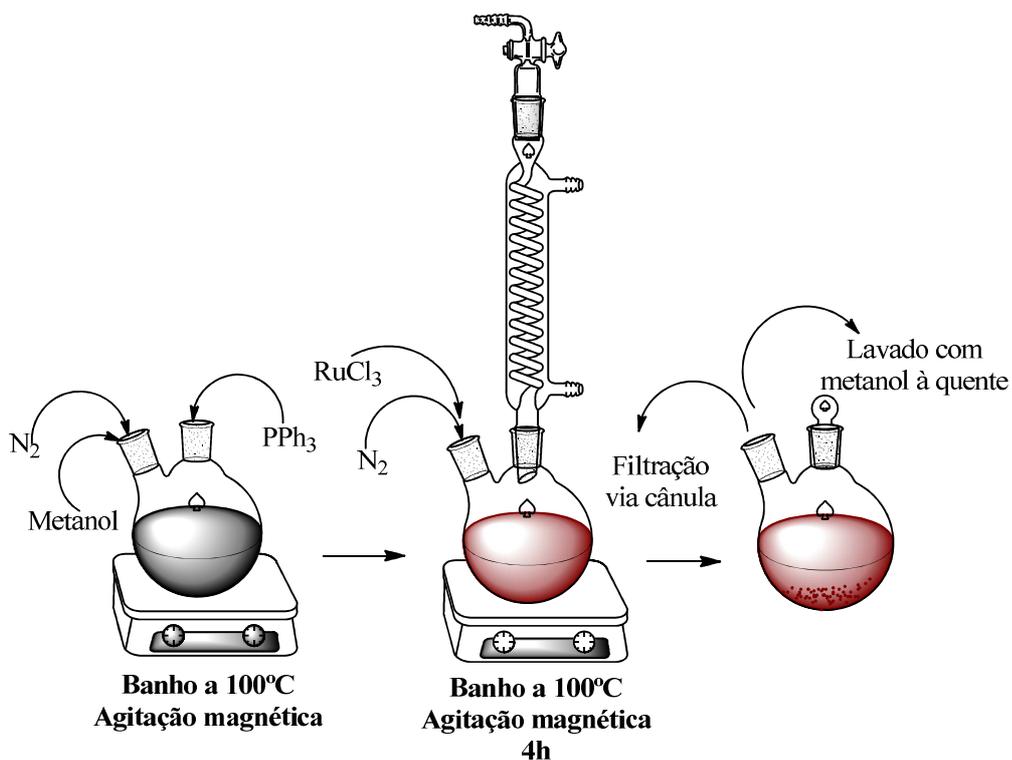


Figura 2. Procedimento de síntese para obtenção do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.3. Síntese dos Complexos [RuCl(Cicloalquil-Salen)(PPh₃)₂]

❖ 1ª Etapa: Desprotonação do ligante

Em um balão de uma boca de 50 mL foram adicionados NaOH (0,55 mmol) e 30 mL de metanol, a mistura foi agitada até que todo NaOH fosse solubilizado e, em seguida foi adicionado o ligante (base de Schiff) (0,37 mmol). A solução foi mantida sob agitação magnética e desairada por 2 horas (**Figura 3**).

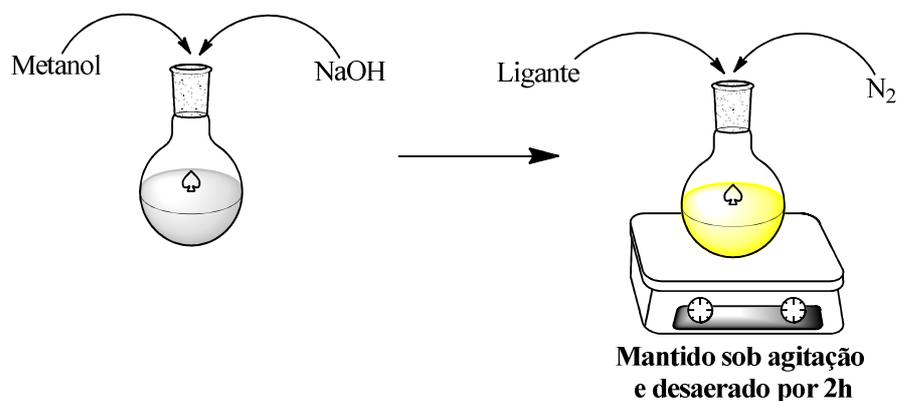
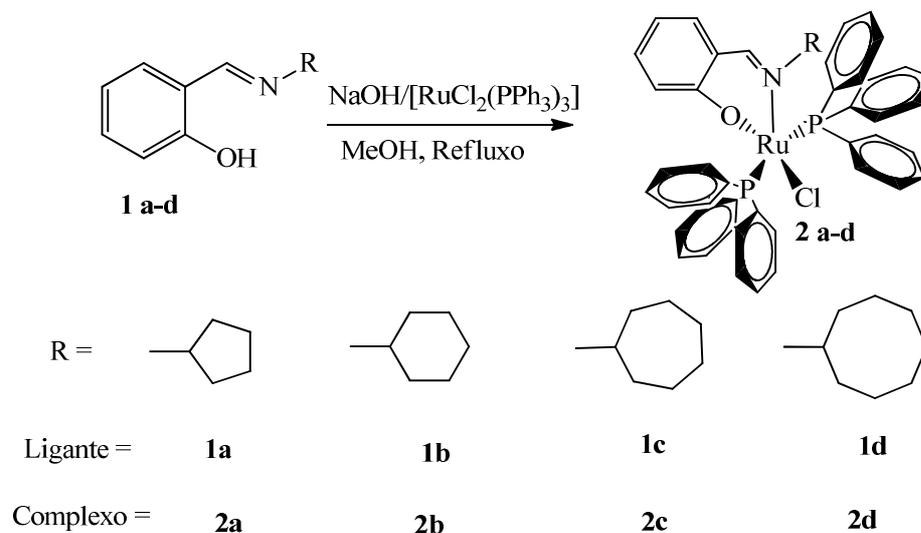


Figura 3. Procedimento para desprotonação das bases de Schiff.

Fonte: Elaborada pela autora.

❖ 2ª Etapa: Síntese do complexo

Após a obtenção dos ligantes desprotonados, partiu-se para a segunda etapa, a síntese dos complexos **2a-d** de acordo com a **Esquema 6**. Em um balão de duas bocas de 50 mL acoplado a um condensador adicionou-se o complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃] (0,31 mmol). O sistema foi submetido a três ciclos de vácuo/gás, antes da transferência da solução do ligante. Manteve-se então o sistema reacional em um banho termostático a 80 °C sob agitação magnética, onde a reação se processou em 3 horas sob o sistema de refluxo.⁵⁹ (**Figura 4**).



Esquema 6. Reação de formação dos complexos [RuCl(Cicloaquil-Salen)(PPh₃)₂].

Fonte: Elaborado pela autora.

Lavagem do precipitado: Mantendo o sistema sob fluxo de gás, o sobrenadante foi filtrado via cânula e, o precipitado obtido (amarelo claro), foi então lavado com metanol desairado à quente (3x) e em seguida seco sob vácuo por 2 horas, resultando em um rendimento médio de 80%.

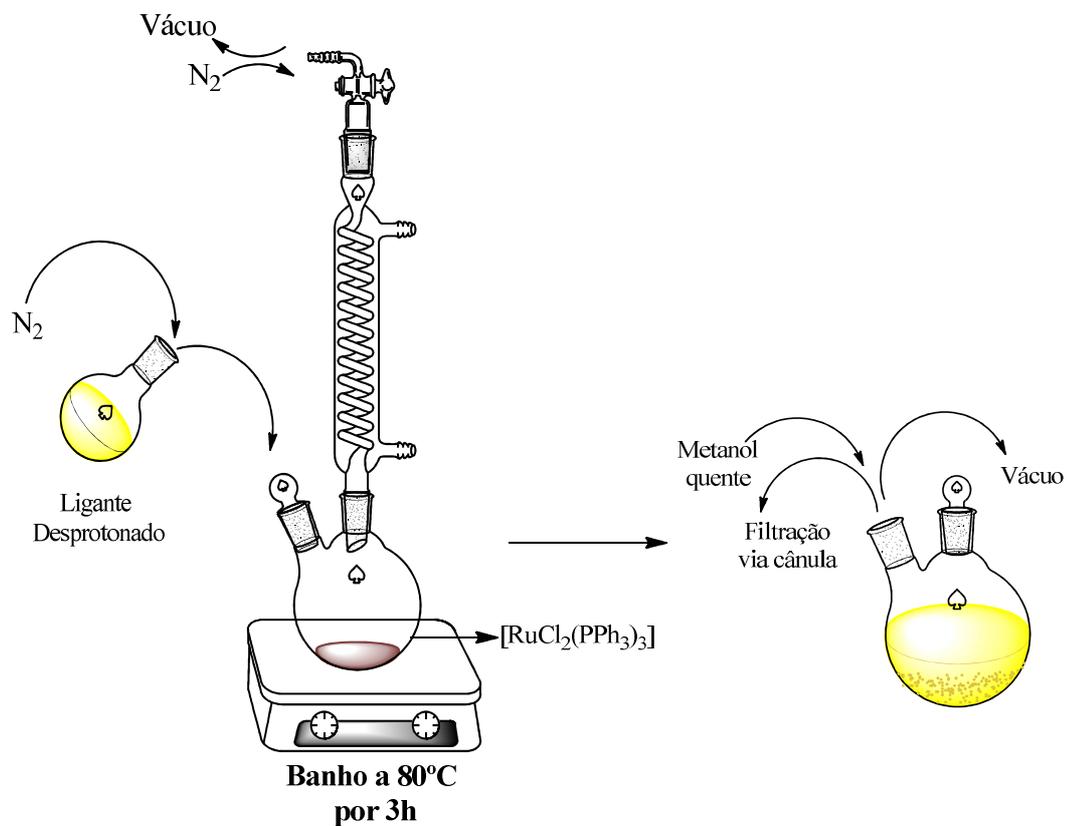


Figura 4. Procedimentos realizados para a síntese dos complexos $[\text{RuCl}(\text{Cicloaquil-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3. Reações de polimerização

3.3.1. Polimerização por abertura de anel via metátese - ROMP

Em um experimento típico de ROMP, dissolveu-se 1,1 μmol de complexo em CHCl_3 (2 mL) com uma quantidade apropriada de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA, sob atmosfera inerte. Normalmente, a solução gelificou durante 5-10 min, mas a mistura reacional foi agitada durante um período adicional (60 min) a 25 ou 50 $^{\circ}\text{C}$ num banho de óleo (**Figura 5**). À temperatura ambiente, foram adicionados 5 mL de metanol e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa de vácuo a 40 $^{\circ}\text{C}$ até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata com um erro de 10% no máximo. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC. Nas polimerizações na presença de aditivo, HCl em éter dietílico (1,0 M) foi adicionado após a adição do monômero considerando o procedimento descrito acima. Para a investigação do mecanismo de ROMP, a mesma metodologia foi adotada, porém após a adição do monômero adicionou-se um excesso de PPh_3 (20x).

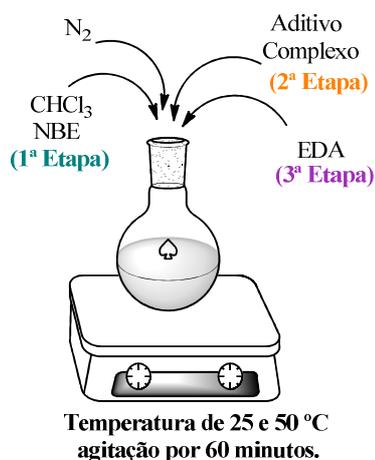


Figura 5. Procedimento experimental empregado em reações de ROMP.

Fonte: Elaborada pela autora.

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

Em um experimento típico de ATRP, 23,5 μmol de complexo foram colocados em um tubo de Schlenk contendo uma barra magnética e vedado por um septo de borracha. Três ciclos de vácuo/gás foram realizados antes de serem adicionadas quantidades apropriadas de monômero (MMA) (23,5 mmol), iniciador (EBiB) (0,05 mmol), tolueno (1 mL) e anisol (1 mL). Todos os líquidos foram manuseados com seringas secas sob nitrogênio. A mistura reacional foi imediatamente imersa num banho de óleo previamente aquecido até à temperatura desejada. As polimerizações foram conduzidas a 85 $^{\circ}\text{C}$. As alíquotas foram retiradas sistematicamente da reação após certos intervalos de tempo e diluídas em THF na presença do sequestrador de radicais (TEMPO). (**Figura 6**) Parou-se a polimerização quando a mistura reacional se tornou muito viscosa. Acompanhou-se a conversão dos polímeros por cromatografia gasosa (GC) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos através da cromatografia por permeação em gel (GPC).

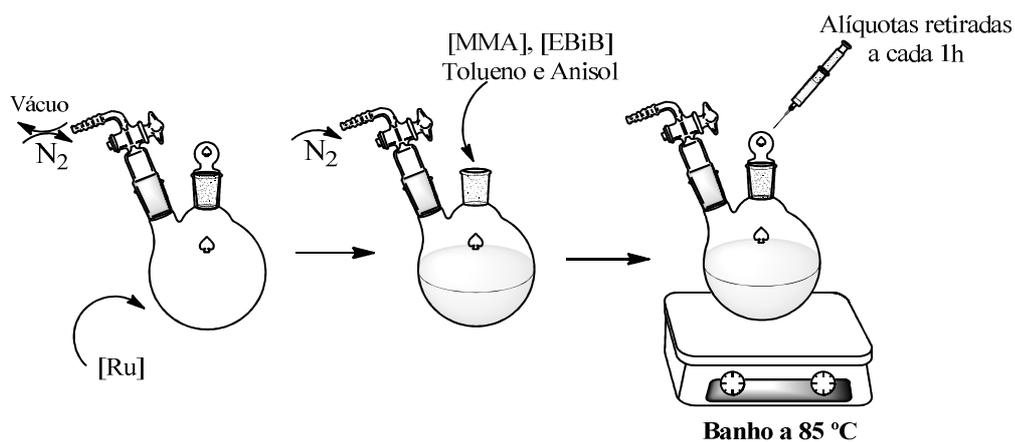


Figura 6. Procedimento experimental empregado em reações de ATRP.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4. Instrumentação e Análises

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

Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares podem ser racionalizados assumindo-se que se originam de variações de energias produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para o outro. Para absorver a radiação IR, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Sob essas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos.⁶⁰

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas feitas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4,0 cm^{-1} e 120 scans. Para todas as análises, as amostras foram preparadas sob forma de pastilha de brometo de potássio (KBr) na razão 1:100 de complexo/KBr. Este equipamento encontra-se na Central de Laboratórios, pertencendo ao Departamento de Química e Bioquímica/DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT - UNESP.

3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectrometria de infravermelho.

Em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf) em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.⁶¹

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1$ °C e transferidas via cânula para tubos de RMN. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo e os estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto.

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

A espectroscopia no ultravioleta visível envolve a espectroscopia de fótons. Utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas. A espectroscopia de absorção molecular é baseada na medida de transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes com caminho óptico de b cm.

Geralmente, a concentração de um analito que absorve radiação está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a lei de Beer ⁶⁰:

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon bc.$$

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração 1×10^{-4} M dos compostos em clorofórmio (CHCl_3) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, PerkinElmer, Lambda 14P. Este equipamento encontra-se na Central de Laboratórios, pertencendo ao Departamento de Química e Bioquímica/DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT - UNESP. Para a investigação do mecanismo de ROMP foram realizados acompanhamentos cinéticos dos complexos em solução na presença e na ausência de aditivo (HCl), com duração de 30 minutos, onde a cada 2 minutos foi registrado um espectro.

3.4.4. Voltametria cíclica – (CV)

De acordo com Holler, Skoog e Crouch (2009, p. 751), “na voltametria cíclica, a resposta de corrente para um pequeno eletrodo estacionário e imerso em uma solução em repouso é obtida em função de um sinal de excitação na forma triangular.”

Inicialmente é aplicado um potencial linear, quando o valor de potencial final é alcançado, ocorre uma inversão na direção de varredura, e o potencial retorna para o seu valor inicial, o ciclo é repetido várias vezes. Foi inicialmente empregada em estudos fundamentais para a obtenção de informações qualitativas de processos eletroquímicos sob várias condições. É largamente utilizada em química orgânica e inorgânica e é frequentemente selecionada como primeira técnica para investigar um sistema que envolve espécies eletroativas.⁶⁰

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204. Os experimentos foram

realizados em CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos da ordem de 10^{-3} mol L^{-1} , sob atmosfera de argônio, utilizando uma célula eletroquímica com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl . Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (*n*-Bu₄NPF₆) (0,1 mol L^{-1}) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.4.5. Cromatografia gasosa (GC)

Segundo Holler, Skoog e Crouch (2009, p. 776), “a cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem a separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes de misturas complexas.”

Na cromatografia gasosa o analito é distribuído entre uma fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um suporte sólido e inerte de recheio ou nas paredes de um tubo capilar. Este conceito foi sugerido pela primeira vez, por Martin e Synge em 1941.⁶⁰

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

3.4.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia por exclusão de tamanho, ou em gel, é uma técnica particularmente aplicada às espécies de alta massa molar. Os recheios para cromatografia por exclusão de tamanho consistem em partículas pequenas (~10 µm) de sílica ou polímero contendo uma rede de poros uniformes dentro dos quais as moléculas do soluto e do solvente podem difundir. Enquanto estão nos poros, as moléculas estão efetivamente retidas e ausentes do fluxo da fase móvel. O tempo de residência médio nos poros depende do tamanho efetivo das moléculas do analito. As moléculas que são muito maiores são excluídas e, assim, não sofrem retenção; essas espécies são as primeiras a ser eluídas. As moléculas que tem diâmetros significativamente menores do que os poros podem penetrar ou permear através do labirinto formado pelos poros e, assim, são retidas por tempos mais longos; elas são as últimas a ser eluídas.⁶⁰

As massas moleculares e a distribuição do massa molecular dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um degaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, 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. Para análises, as amostras dos polímeros retiradas diretamente da reação foram solubilizadas em THF e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 µm) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos ligantes CyPen-Salen 1a, CyHex-Salen 1b, CyHepSalen 1c e CyOct-Salen 1d

4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)

O espectro na região do infravermelho compara as principais bandas dos reagentes salicilaldeído e ciclopentilamina e do ligante de interesse CyPen-Salen **1a** (**Figura 7**). No espectro da amina observa-se bandas de absorção fraca em 3350 e 3273 cm^{-1} , que correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica de N-H. A banda referente à deformação angular simétrica no plano de N-H é observada entre 1517 e 1643 cm^{-1} e possui absorção larga com intensidade forte. Como esperado, essas bandas referentes à amina primária desaparecem no espectro do ligante CyPen-Salen. As bandas em 2875 e 2952 cm^{-1} , características da deformação axial de C-H que compõe a amina cíclica estão presentes no espectro do ligante, comprovando que o anel foi mantido/preservado e a estrutura de interesse do ligante foi alcançada. Ainda, no espectro da amina também encontra-se na região de 1300 a 1380 cm^{-1} a banda referente a deformação angular simétrica de CH_2 .⁶¹

No espectro do salicilaldeído, destaca-se o estiramento $\text{C}=\text{O}$ atribuído as vibrações de deformação em 1666 cm^{-1} , devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular.⁶¹ Outro forte indício da formação do ligante CyPen-Salen, é a ausência dessa banda em 1666 cm^{-1} no espectro do ligante. As bandas presentes na região entre 1139 e 1480 cm^{-1} são referentes a vibrações de deformação da ligação C-H.

O espectro do ligante CyPen-Salen apresentou duas bandas em 1629 e 2734 cm^{-1} , características da formação de base de Schiff referentes às ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{O}-\text{H}$, respectivamente. De acordo com a literatura, para compostos imínicos, a vibração que fornece maior

indicativo para a formação dos ligantes é o estiramento da ligação do grupo azometina (C=N).⁶² Em 2734 cm^{-1} encontra-se uma banda alargada referente ao estiramento O-H, observa-se que esta banda possui um menor valor de número de onda quando comparada a banda O-H do salicilaldeído.⁶³ Este deslocamento ocorre devido à interação entre o hidrogênio presente na ligação O-H e o nitrogênio presente na ligação C=N do ligante livre, formando uma ligação de hidrogênio com o grupamento imina do ligante, o que ocasiona um deslocamento para menor energia. Outras bandas podem ser atribuídas nos espectros dos ligantes, na região entre 1200 e 700 cm^{-1} . As bandas entre 1270 e 1278 cm^{-1} são referentes à deformação axial de C-O e duas bandas em aproximadamente 846 e 746 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular de C-H encontrados no anel aromático.⁶¹

Na sequência encontram-se os espectros na região do infravermelho dos demais ligantes sintetizados - CyHex-Salen **1b**, CyHepSalen **1c** e CyOct-Salen **1d** (**Figuras 8, 9 e 10**), no qual bandas similares com as mesmas atribuições foram identificadas. Na **Tabela 2** encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção na região do IV das bases de Schiff.

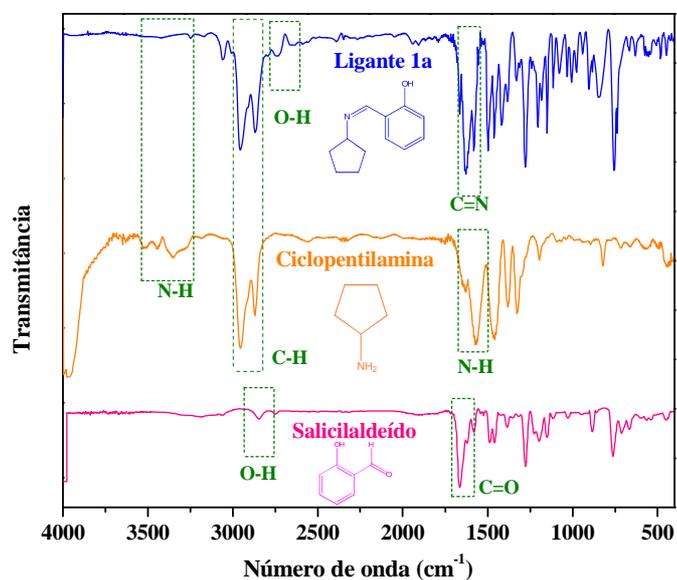


Figura 7. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyPen-Salen **1a**, ciclopentilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

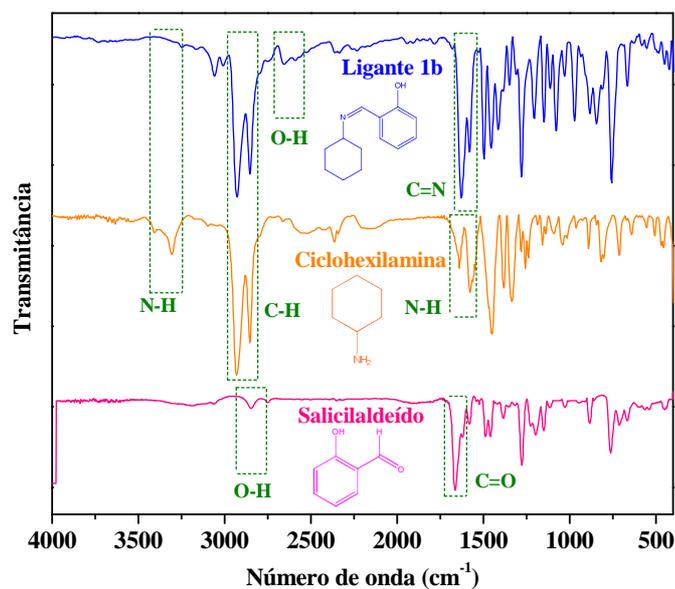


Figura 8. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHex-Salen **1b**, ciclohexilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

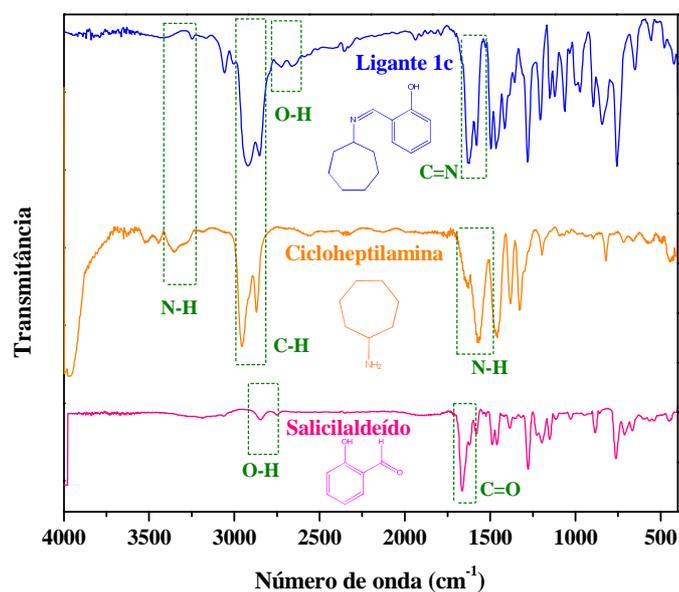


Figura 9. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHept-Salen **1c**, cicloheptilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

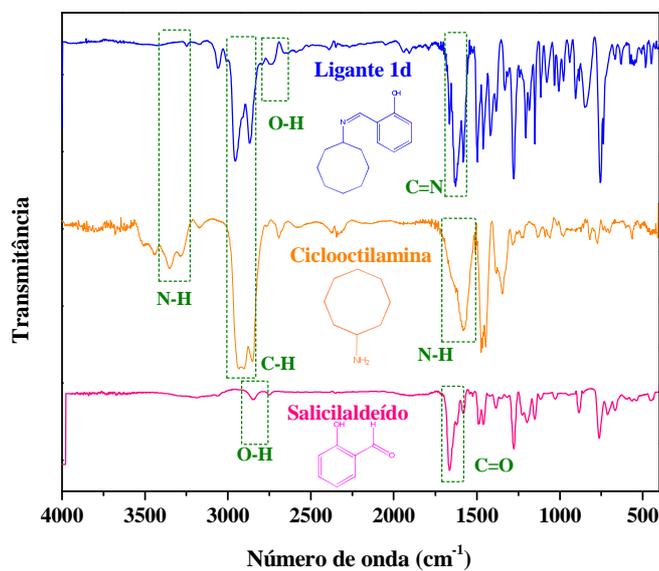


Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyOct-Salen **1d**, ciclooctilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

Tabela 2. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes **1a-d**, associadas à base de Schiff.

Ligante	Bandas espectrais (cm⁻¹)
1a	1277 v(C-O)
	1629 v(C=N)
	2734 v(O-H)
	2952 v(C-H)
1b	1274 v(C-O)
	1629 v(C=N)
	2663 v(O-H)
	2925 v(C-H)
1c	1270 v(C-O)
	1621 v(C=N)
	2662 v(O-H)
	2910 v(C-H)
1d	1278 v(C-O)
	1624 v(C=N)
	2651 v(O-H)
	2904 v(C-H)

4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Estudos de RMN de ^1H das bases de Schiff foram realizados em CDCl_3 com a finalidade de confirmar a estrutura dessas moléculas. As **Figuras 11 a 14** mostram os espectros de RMN de ^1H dos ligantes **1a-d** e os valores de deslocamentos químicos obtidos dos espectros com suas respectivas atribuições estão sumarizados na **Tabela 3**.

Os sinais entre 1,27 - 2,0 ppm como multipletos, são atribuídos aos grupos hidrogênios CH_2 a partir do substituinte *N*-cicloalquila, como esperado, observa-se que a medida que o número de carbonos no ciclo é aumentado, aparecem mais hidrogênios correspondentes, o hidrogênio do carbono ligado diretamente ao átomo de N, aparece entre 3,22 – 3,82 ppm. Adicionalmente, os sinais entre de 6,84 - 7,32 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos $-\text{CH}$ aromáticos do salicilaldeído. Os deslocamentos químicos observados em torno de 8,3 ppm para o ligante livre como singletos são atribuídos ao próton da azometina ($-\text{N}=\text{CH}-$). Um singlete para OH tem uma ressonância distinta em campo baixo a δ 13,8 ppm, característica para o próton ácido envolvido em uma forte ligação intramolecular de hidrogênio.⁶⁴

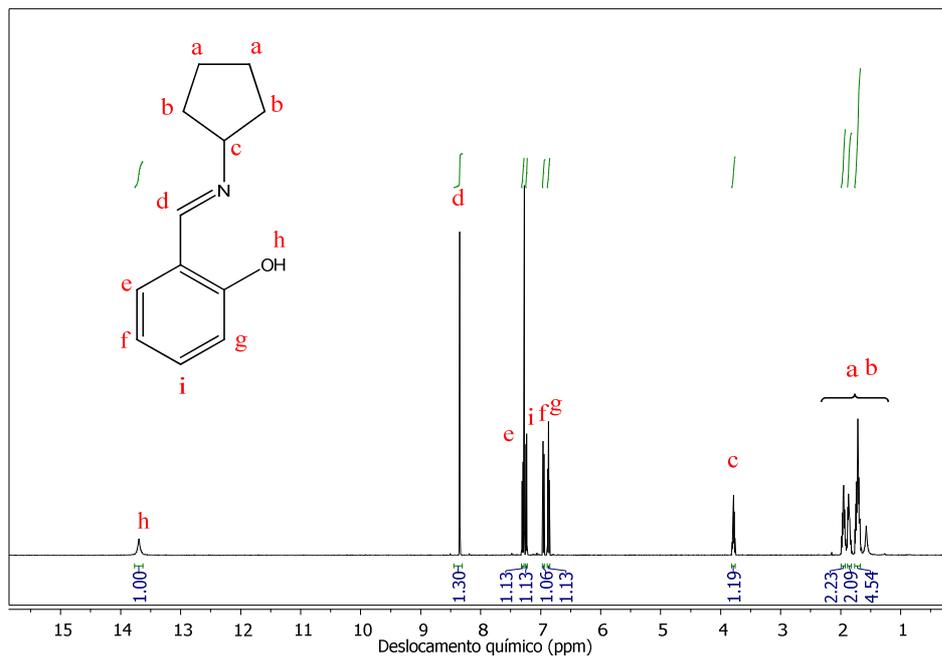


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H do ligante **1a** em CDCl_3 .

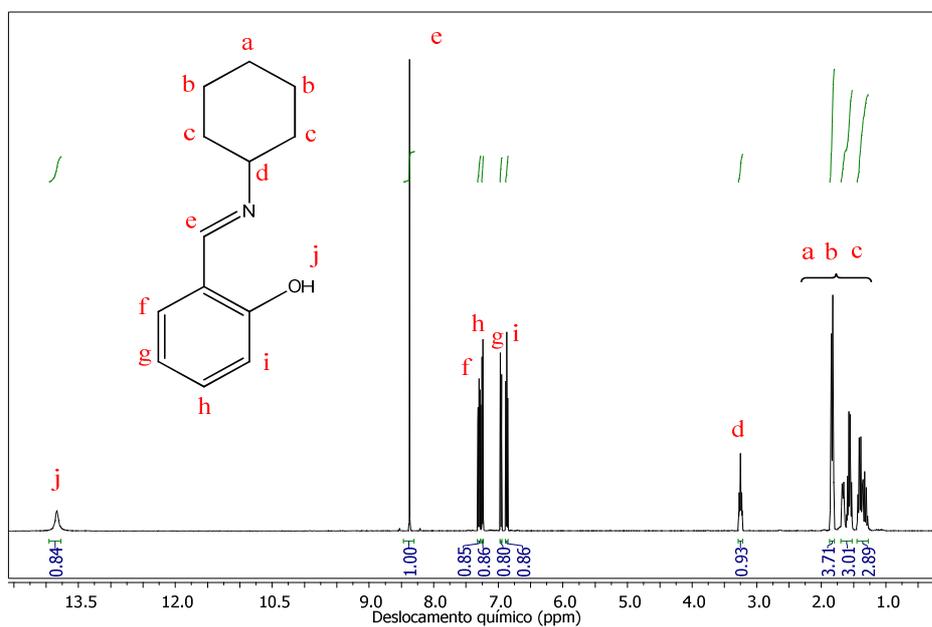


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do ligante **1b** em CDCl_3 .

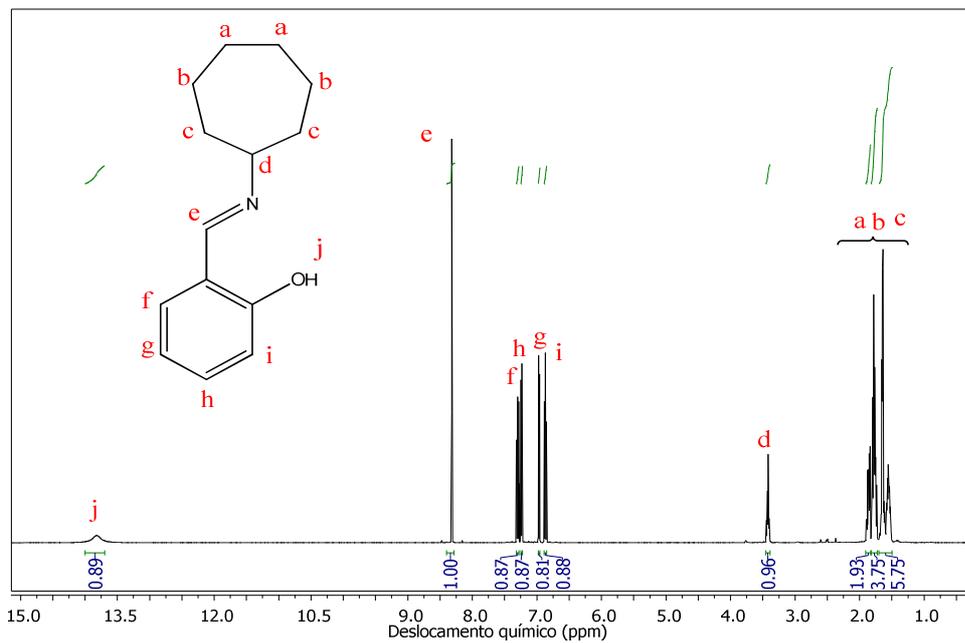


Figura 13. Espectro de RMN de ¹H do ligante **1c** em CDCl₃.

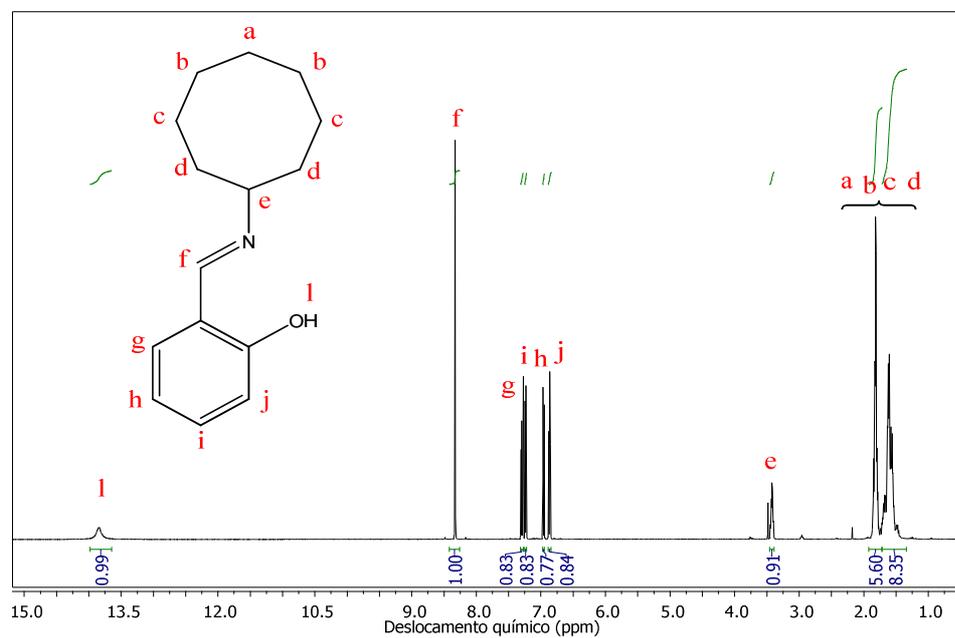


Figura 14. Espectro de RMN de ¹H do ligante **1d** em CDCl₃.

Tabela 3. Valores dos deslocamentos químicos para RMN de ^1H representados para os ligantes **1a-d**.

Ligante	Grupo	δ ^1H (ppm)/ (átomo)
1a	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,65 - 1,99 (a-b) (8 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	3,75 - 3,82 (c) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,31 (g-f-i-e) (4 H)
	CH=N	8,3 (d) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,8 (h) (1 H)
1b	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	1,27 - 1,87 (a-b-c) (10 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	3,22 - 3,30 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,27 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,3 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,8 (j) (1 H)
1c	$\text{CH}_2^{\text{Heptil}}$	1,50 - 1,90 (a-b-c) (12 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Heptil}}$	3,37 - 3,46 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,32 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,3 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,8 (j) (1 H)
1d	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,45 - 1,90 (a-b-c-d) (14 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	3,40 - 3,45 (e) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,84 - 7,32 (j-h-i-g) (4 H)
	CH=N	8,3 (f) (1H)
	$\text{O-H}^{\text{Salicil}}$	13,8 (l) (1H)

4.2. Caracterização dos complexos $\text{RuCl}(\text{CyPen-Salen})(\text{PPh}_3)_2$ **2a**, $\text{RuCl}(\text{CyHex-Salen})(\text{PPh}_3)_2$ **2b** , $\text{RuCl}(\text{CyHep-Salen})(\text{PPh}_3)_2$ **2c** e $\text{RuCl}(\text{CyOct-Salen})(\text{PPh}_3)_2$ **2d**

4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – (FTIR)

As **Figuras 15 a 18** mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos **2a-d** e a **Tabela 4** sumariza as principais bandas atribuídas. Os espectros dos ligantes, do complexo precursor e dos complexos sintetizados foram plotados juntamente com o objetivo de comparar e correlacionar às bandas presentes nos reagentes e no produto final, investigando assim se a estrutura planejada foi obtida.

Para o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, as principais bandas foram atribuídas. As bandas na região de $1625 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ dos anéis ligados a fosfina, que apresentam intensidade variável. O modo vibracional de estiramento $\nu(\text{P}-\text{C})$ aparece na região de $1130 - 1090 \text{ cm}^{-1}$. Absorções intensas para compostos aromáticos, relacionadas às vibrações de deformação angular fora do plano $\delta(\text{C}-\text{H})$, estão presentes na região de $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, em fosfinas contendo a ligação P-Ph, essas vibrações ocorrem na região de $750 - 680 \text{ cm}^{-1}$.⁶⁵ Para os complexos **2a-d**, todos os modos vibracionais referentes à PPh_3 encontram-se presentes nos espectros, indicando a presença de ligantes PPh_3 coordenados ao centro metálico.

As bandas na região de 2870 a 2960 cm^{-1} , características da deformação axial de C-H dos substituintes cicloalquilas nas bases de Schiff livres aparecem também nos complexos, comprovando que o anel foi preservado nas estruturas propostas. Também, as bandas referentes à deformação axial de C-O entre 1336 e 1355 cm^{-1} estão presentes nos espectros dos complexos **2a-d**.

É possível notar o desaparecimento das bandas de absorção $\nu(\text{O}-\text{H})$ em torno de 2730 cm^{-1} após a complexação. A coordenação do

oxigênio fenólico das bases de Schiff é suportada pelo aparecimento de novas bandas na faixa de 498 cm^{-1} devido ao estiramento $\nu(\text{Ru-O})$ nos complexos.⁶⁶ Além disso, estes complexos exibem uma banda no intervalo $414 - 417\text{ cm}^{-1}$, proveniente do estiramento $\nu(\text{Ru-N})$ sugerindo a coordenação do grupo azometina.⁶⁶

Outra banda importante que corrobora com a coordenação da base de Schiff pelo nitrogênio do grupo azometina é a banda que aparece na região de 1610 cm^{-1} característica de compostos imínicos, correspondente à vibração $\nu(\text{C=N})$.⁶² Quando comparamos os espectros dos ligantes livre **1a-d** com os dos complexos **2a-d** nessa região, é possível visualizar um deslocamento da banda do complexo de aproximadamente 11 cm^{-1} para um número de onda inferior, evidenciando a coordenação da base de Schiff. Esse deslocamento para menores números de onda pode ser explicado pela retrodoação dos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais $p\pi^*$ do ligante, diminuindo a ordem de ligação e consequentemente a energia envolvida na vibração.

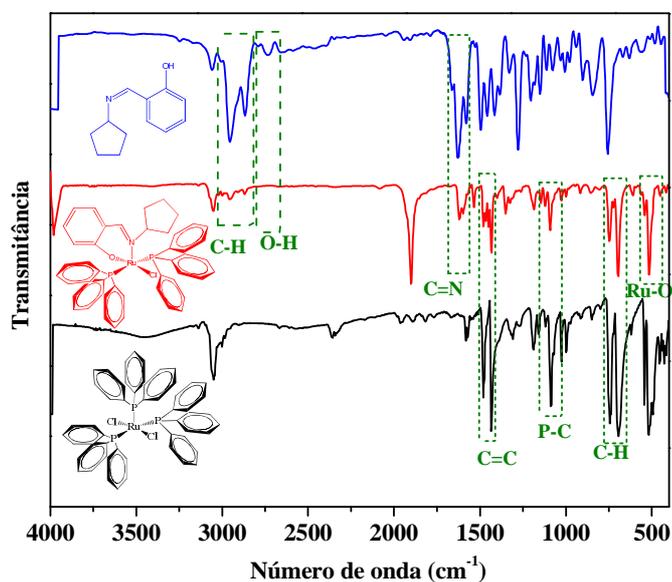


Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyPen-Salen, do complexo **2a** e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.

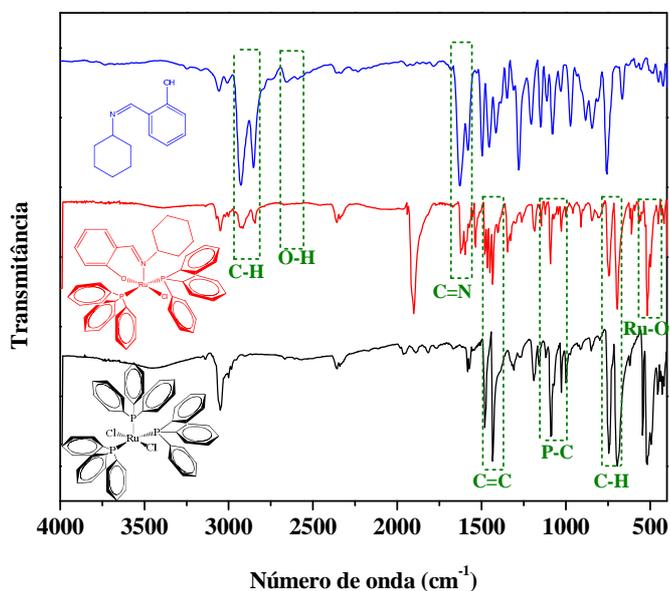


Figura 16. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHex-Salen, do complexo **2b** e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.

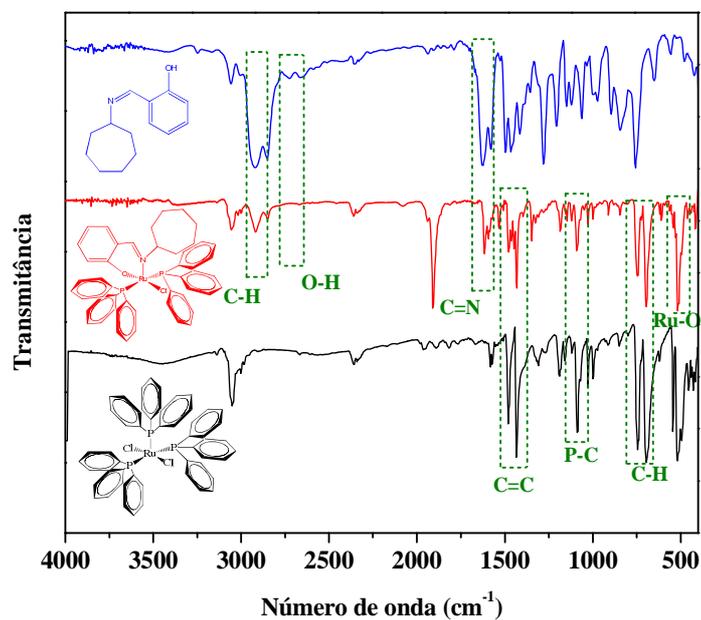


Figura 17. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyHept-Salen, do complexo **2c** e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.

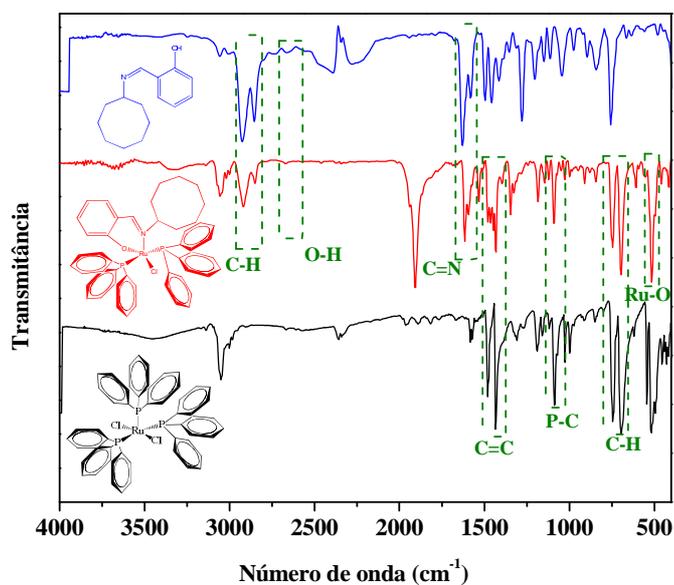


Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante CyOct-Salen, do complexo **2d** e do complexo precursor diluído em pastilha de KBr 1:100.

Tabela 4. Valores e atribuições das principais bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos **2a-d**.

Complexo	Bandas/Atribuições (cm⁻¹)
2a	416 v(Ru-N)
	499 v(Ru-O)
	1086 v(P-C)
	1355 v(C-O)
	1618 v(C=N)
2b	417 v(Ru-N)
	497 v(Ru-O)
	1090 v(P-C)
	1342 v(C-O)
	1618 v(C=N)
2c	416 v(Ru-N)
	497 v(Ru-O)
	1083 v(P-C)
	1337 v(C-O)
	1610 v(C=N)
2d	414 v(Ru-N)
	498 v(Ru-O)
	1089 v(P-C)
	1336 v(C-O)
	1611 v(C=N)

4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P em CDCl_3 para os complexos **2a-d** são apresentados nas **Figuras 19 a 26**. Os hidrogênios metilênicos (CH_2) do substituinte *N*-cicloalquil aparecem entre δ 0,65 - 1,80 ppm como multipletos, o hidrogênio do carbono ligado diretamente ao átomo de N, aparece entre 3,18 – 3,92 ppm. Seguindo a ordem crescente de acidez, os espectros apresentam em sequência os sinais dos quatro hidrogênios que compõem o anel aromático, apresentando deslocamento químico entre 5,73 - 6,73 ppm. Os sinais atribuído ao hidrogênio do grupo azometina ($-\text{N}=\text{CH}-$) nos complexos **2a-d** aparecem entre δ 7,22 - 7,50 ppm.⁶⁴

Como observado anteriormente, os espectros de RMN de ^1H dos ligantes **1a-d** apresentam um singlete para $-\text{OH}$ em campo baixo situado em aproximadamente δ 13,5 ppm. Tais sinais estão ausentes nos complexos **2a-d** confirmando a coordenação da base de Schiff ao centro metálico pelo átomo de oxigênio. Os hidrogênios referentes aos anéis aromáticos dos dois grupos PPh_3 na posição *orto* foram identificados entre δ 6,92 - 7,30 e os hidrogênios da posição *meta* e *para* entre δ 7,23 - 7,80. **(Tabela 5)**

A espectroscopia de RMN de ^{31}P confirmou a presença dos ligantes PPh_3 e a sua equivalência magnética revelou que os dois ligantes PPh_3 estão *trans*-posicionados um ao outro nos complexos **2a-d**, uma vez que apenas um único sinal foi observado para todos os complexos em δ 42,48 – 43,37 ppm. Os ligantes PPh_3 são volumosos e devem estar *trans*-posicionados no eixo equatorial minimizando assim a repulsão estérica.

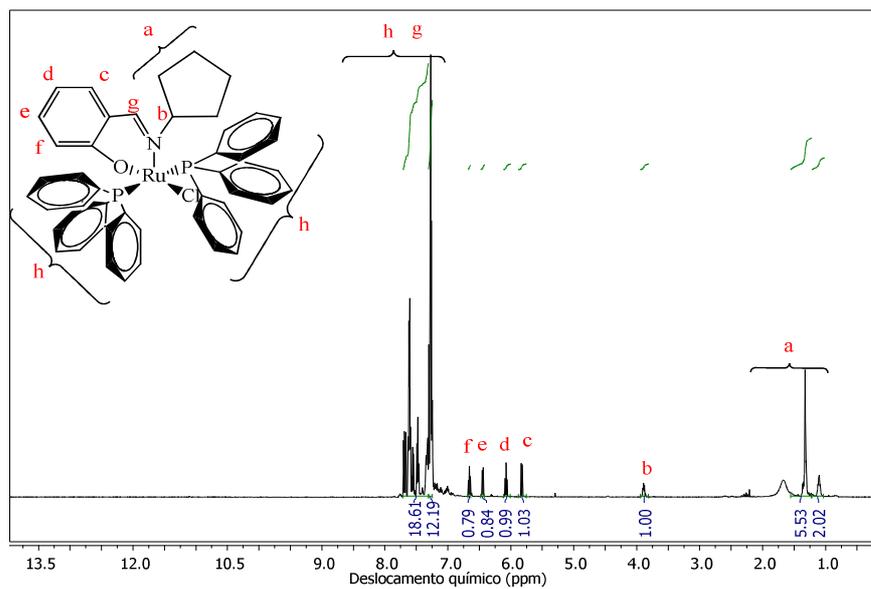


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H do complexo 2a em CDCl_3 .

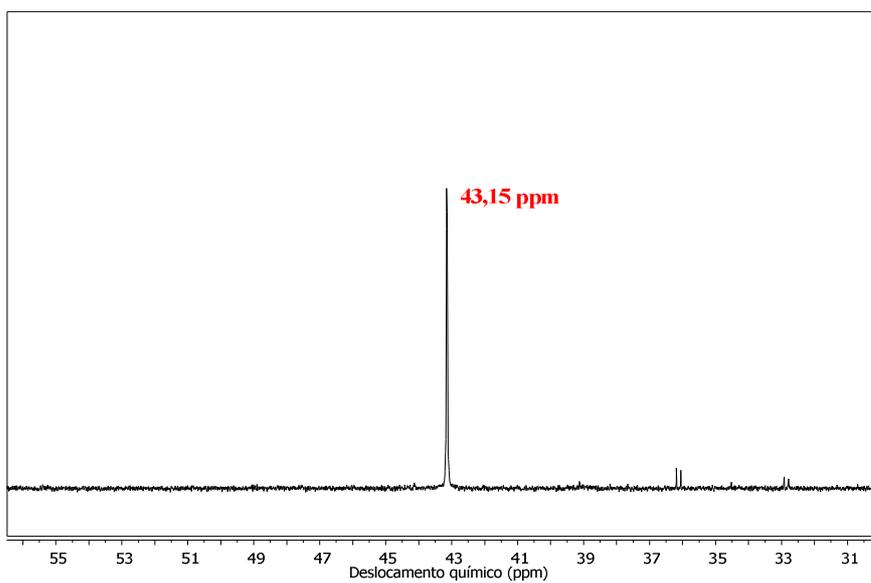


Figura 20. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo 2a em CDCl_3 .

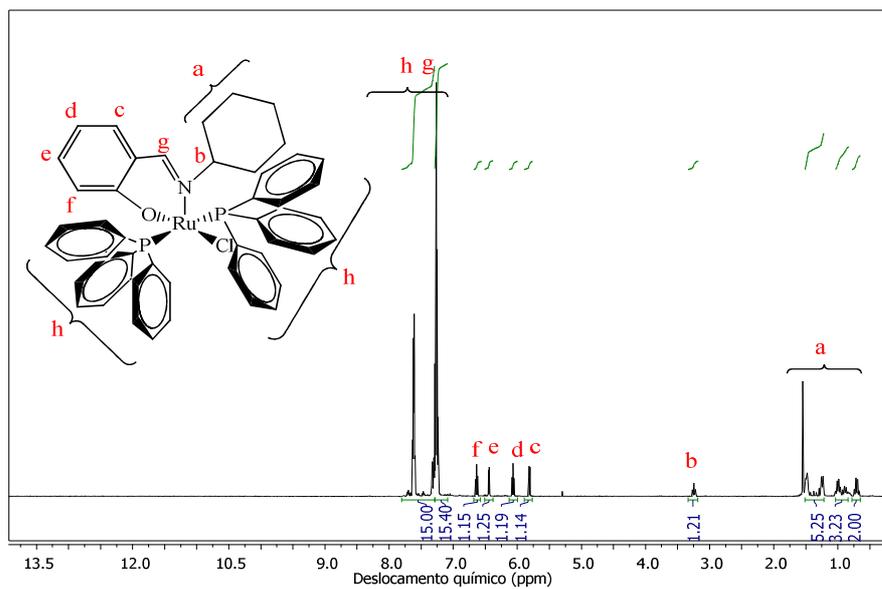


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2b** em CDCl_3 .

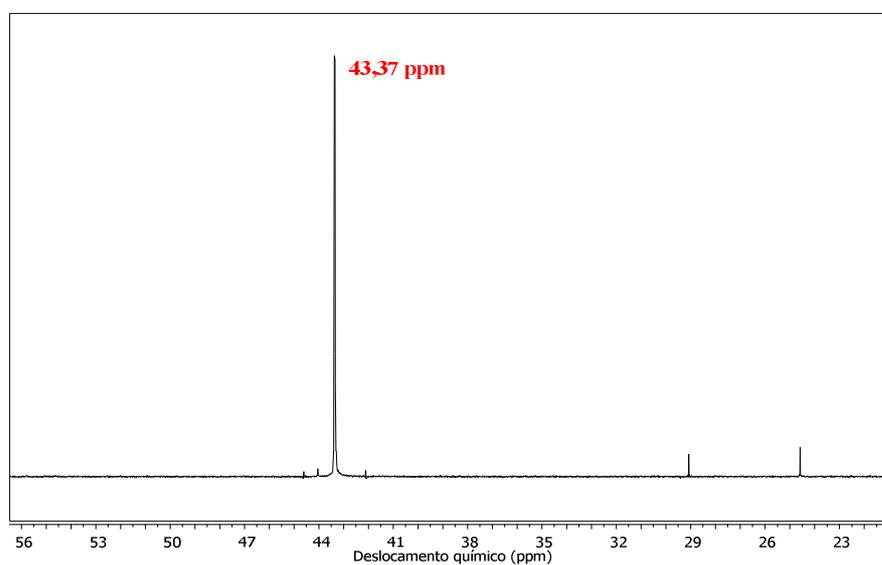


Figura 22. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo **2b** em CDCl_3 .

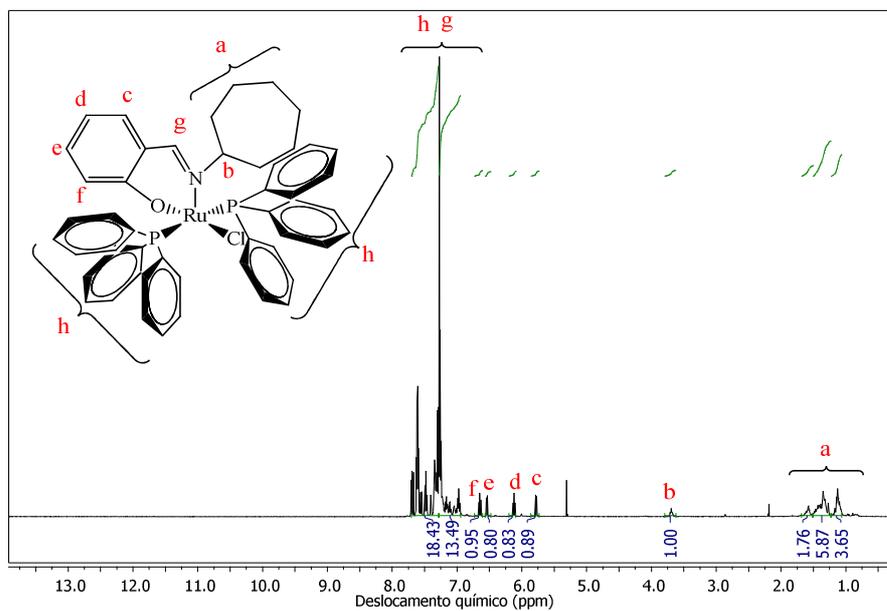


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2c** em CDCl_3 .

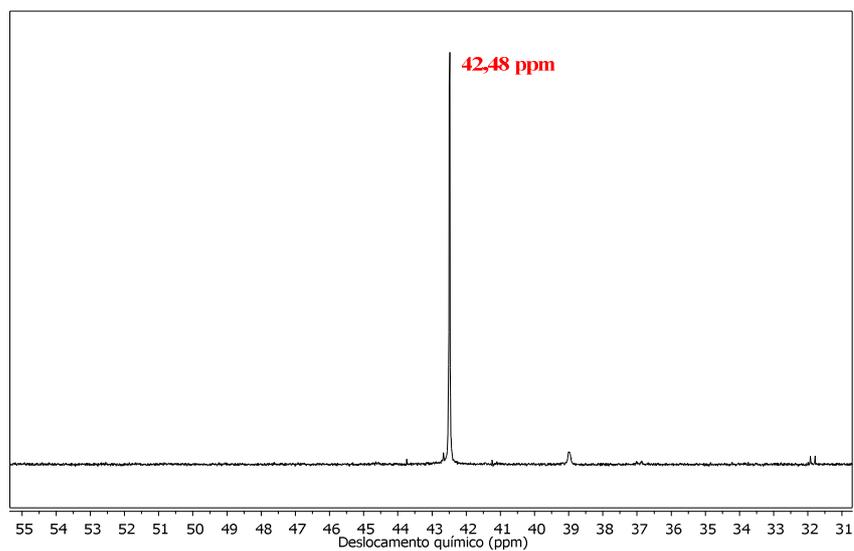


Figura 24. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo **2c** em CDCl_3 .

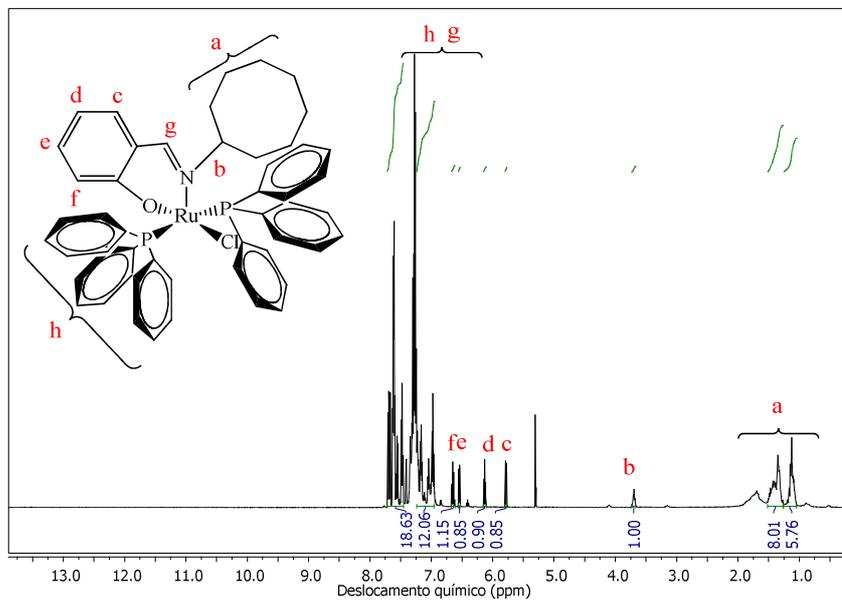


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do complexo **2d** em CDCl_3 .

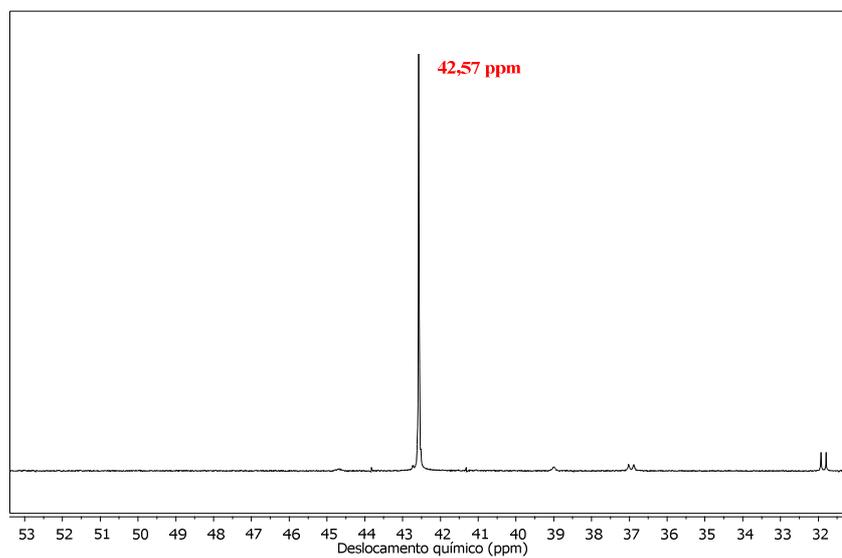


Figura 26. Espectro de RMN de ^{31}P do complexo **2d** em CDCl_3 .

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

Complexo	Grupo	δ (ppm)/(átomo)
2a	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,07 - 1,80 (a) (8 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	3,85 - 3,92 (b) (1H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	5,80 - 6,68 (c-f) (4H)
	CH=N	7,28 - 7,50 (g) (1H)
	<i>orto</i> - PPh_3	7,21 - 7,30 (h) (12H)
	<i>meta</i> - PPh_3	7,30 - 7,70 (h) (12H)
	<i>para</i> - PPh_3	7,30 - 7,70 (h) (6H)
2b	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	0,65 - 1,57 (a) (10H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	3,18 - 3,33 (b) (1H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	5,76 - 6,67 (c-f) (4H)
	CH=N	7,26 - 7,43 (g) (1H)
	<i>orto</i> - PPh_3	7,08 - 7,30 (h) (12H)
	<i>meta</i> - PPh_3	7,30 - 7,80 (h) (12H)
	<i>para</i> - PPh_3	7,30 - 7,80 (h) (6H)
2c	$\text{CH}_2^{\text{Heptil}}$	1,03 - 1,64 (a) (12H)
	$\text{CH-N}^{\text{Heptil}}$	3,63 - 3,77 (b) (1H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	5,73 - 6,73 (c-f) (4H)
	CH=N	7,24 - 7,34 (g) (1H)
	<i>orto</i> - PPh_3	6,92 - 7,30 (h) (12H)
	<i>meta</i> - PPh_3	7,30 - 7,69 (h) (12H)
	<i>para</i> - PPh_3	7,30 - 7,69 (h) (6H)
2d	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,03 - 1,57 (a) (14H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	3,66 - 3,73 (b) (1H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	5,76 - 6,67 (c-f) (4H)
	CH=N	7,22 - 7,32 (g) (1H)
	<i>orto</i> - PPh_3	6,95 - 7,23 (h) (12H)
	<i>meta</i> - PPh_3	7,23 - 7,72 (h) (12H)
	<i>para</i> - PPh_3	7,23 - 7,72 (h) (6H)

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

A caracterização dos compostos por espectroscopia no UV-Vis consistiu em identificar, por comparação entre os espectros dos ligantes livres e dos complexos, a existência de bandas características das transições eletrônicas dos ligantes, o deslocamento de bandas que tem suas energias de absorção alteradas, quando o ligante se complexa ao metal e o surgimento de novas bandas provenientes de transições em virtude da sobreposição de orbitais. Os espectros eletrônicos dos ligantes **1a-d** e dos seus respectivos complexos **2a-d** foram registados no intervalo de 200-700 nm, estão representados nas **Figuras 27 a 30** e as bandas e suas respectivas atribuições estão sumarizadas na **Tabela 6**. Os espectros eletrônicos dos ligantes **1a-d** em CHCl_3 mostram fortes bandas de absorção na região ultravioleta (316 - 318 nm), que podem ser atribuídas, respectivamente, às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel benzênico e $n \rightarrow \pi^*$ no grupo azometina ($-\text{C}=\text{N}$)^{67,68}, que no caso destes ligantes, podem estar encobertas. Nos espectros eletrônicos dos complexos **2a-d** essas bandas mudam pouco de intensidade e aparecem ligeiramente deslocadas, isto pode ser devido à doação de um par solitário de elétrons pelo oxigênio do grupo fenoxi ao átomo de metal central.⁶⁹ O deslocamento e a alteração das bandas nos espectros dos complexos **2a-d** podem ser provenientes da metalação, que aumenta a conjugação e deslocalização de todo o sistema eletrônico, resultando na mudança de energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo conjugado.

Nos complexos **2a-d**, as bandas que aparecem na região entre 369 e 426 nm são atribuídas a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), provavelmente resultante da transição $d\pi \rightarrow \pi^*$ do rutênio para os ligantes base de Schiff e trifenilfosfina.⁷⁰⁻⁷²

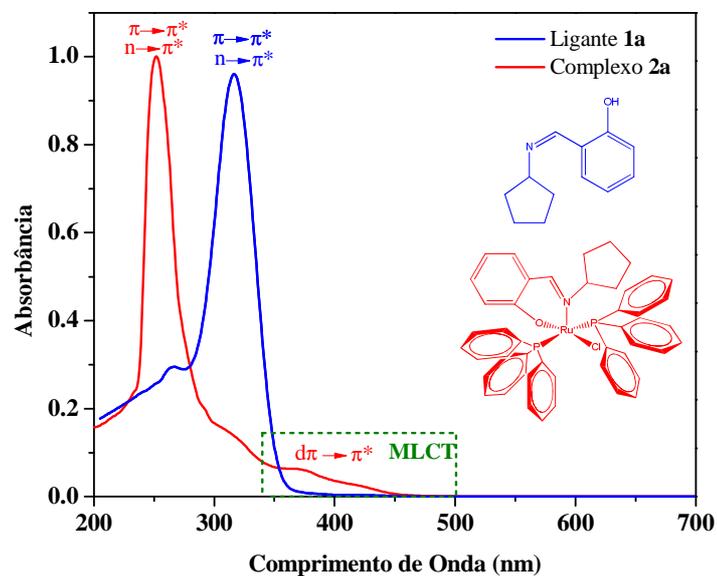


Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1a** e complexo **2a** em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

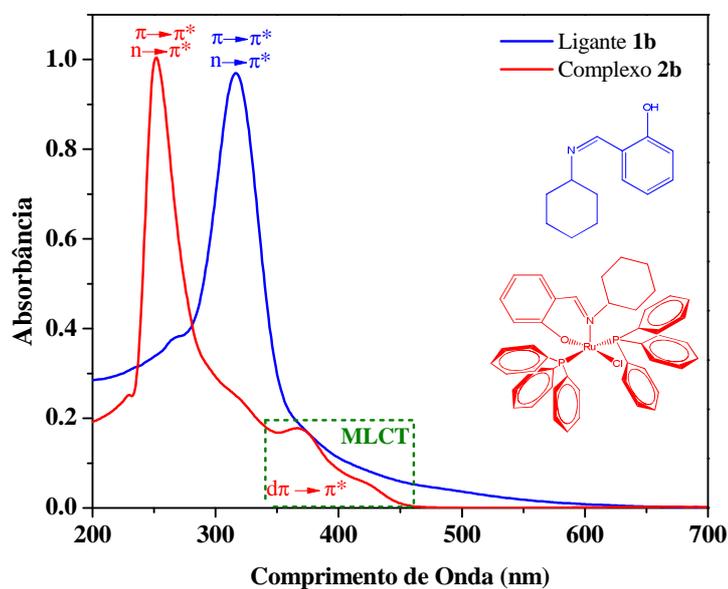


Figura 28. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1b** e complexo **2b** em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

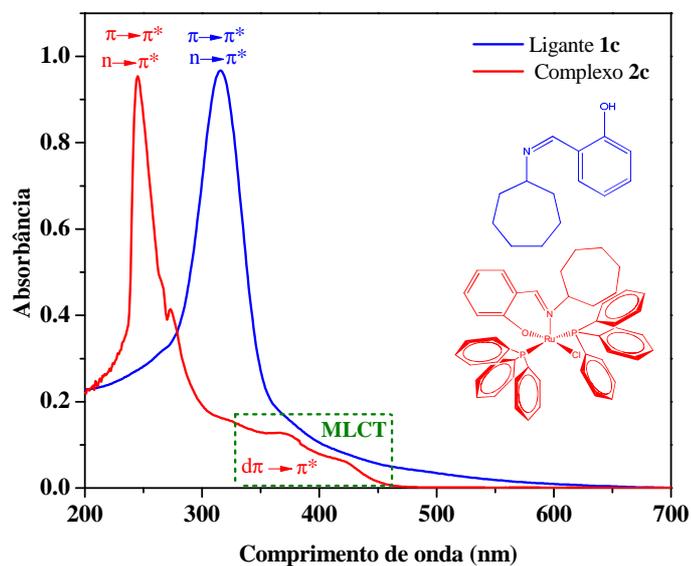


Figura 29. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1c** e complexo **2c** em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$.

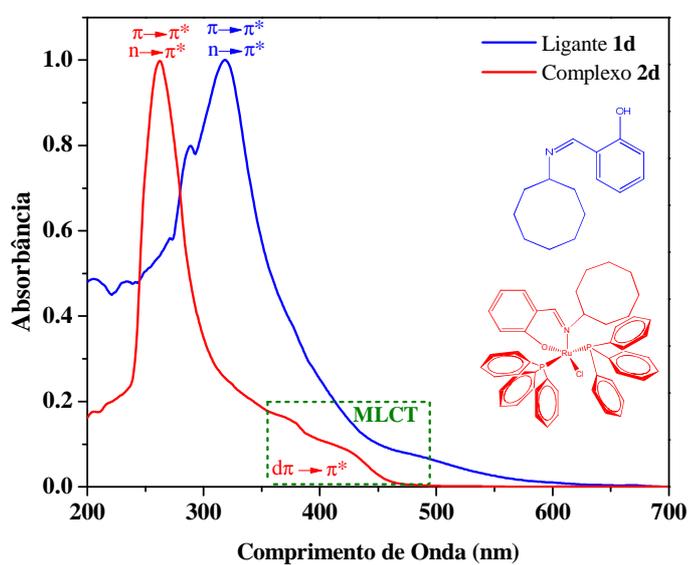


Figura 30. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1d** e complexo **2d** em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$.

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

Compostos	Bandas (nm) e Atribuições	
	Ligante	Complexo
1a-2a	317 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	252 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		313 ($n \rightarrow \pi^*$)
		370 (MLCT)
		422 (MLCT)
1b-2b	317 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	252 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		313 ($n \rightarrow \pi^*$)
		369 (MLCT)
		420 (MLCT)
1c-2c	316 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	246 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		273 ($n \rightarrow \pi^*$)
		370 (MLCT)
		423 (MLCT)
1d-2d	318 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	262 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		320 ($n \rightarrow \pi^*$)
		377 (MLCT)
		426 (MLCT)

Comparando os espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **2a-d** (Figura 31), fica claro que todos os complexos apresentam o mesmo conjunto de bandas, tanto as referentes as transições intraligantes, como as de transferência de carga do metal para o ligante, apresentando assim um perfil muito similar entre si, já que possuem estruturas semelhantes. Quando analisamos as bandas MLCT na região entre 400 e 470 nm, percebemos que ocorre um deslocamento para maiores comprimentos de ondas do complexo **2a** para **2d** (Tabela 6). Esse deslocamento está de acordo com o comportamento eletrônico dos ligantes base de Schiff, uma vez que uma retrodoação mais efetiva é estabelecida na ordem: **2d** < **2c** < **2b** < **2a**, gerando assim uma maior estabilização dos orbitais $d\pi$ do rutênio.

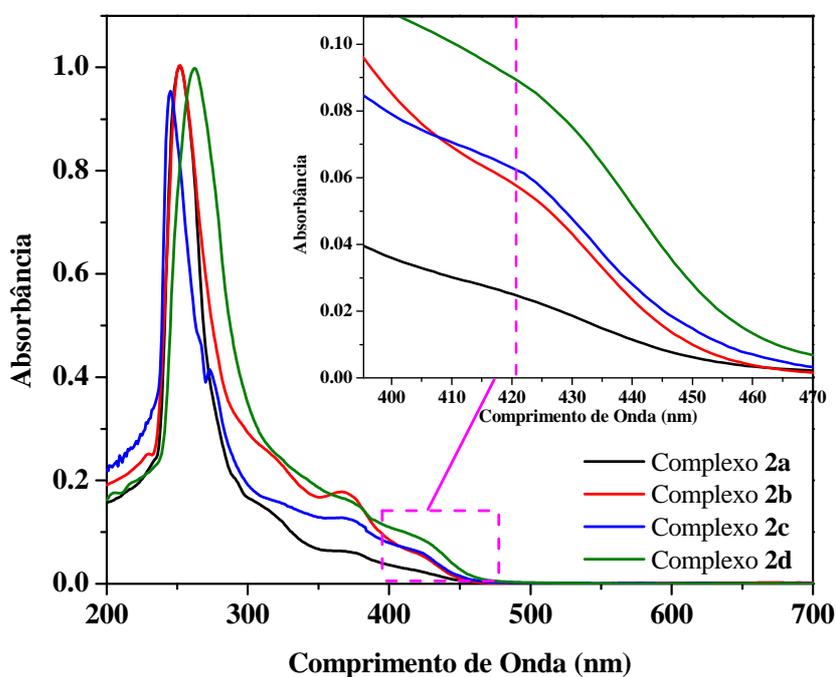


Figura 31. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis entre os complexos **2a** (preto), **2b** (vermelho), **2c** (azul) e **2d** (verde) em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-4}$ M.

4.2.4. Voltametria Cíclica – (CV)

O comportamento eletroquímico dos complexos **2a-d** foi estudado por voltametria cíclica na faixa de potencial de 0 a 1,1 V, em solução de CH₂Cl₂ com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, contendo 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ como eletrólito suporte.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos **2a-d** (Figura 32) mostram que os quatro complexos apresentam pares redox com picos de potenciais anódicos na região de 0,50 a 0,60 V, correspondentes ao par redox Ru^{II}/Ru^{III} (Tabela 7). Nota-se que os complexos **2a-d** mostram menores valores de potencial de oxidação quando comparado ao par redox Ru^{II}/Ru^{III} irreversível do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], com potencial de oxidação em 0,83 V.⁷³ Essa diminuição nos valores de potencial para os complexos **2a-d**, em relação ao complexo precursor, é consistente, uma vez que houve a substituição de um ligante π-receptor (PPh₃) por um bom σ-doador na esfera de coordenação do metal. Os processos redox observados acima de 0,6 V estão provavelmente associados com as oxidações centradas no ligante, devido aos pares de oxidação fenoxil/fenolato e fenolato/quinona.⁷⁴(Esquema 7)

A reversibilidade eletroquímica do par redox Ru^{II}/Ru^{III} dos complexos **2a-d** é de extrema importância, para que eles apresentem melhor desempenho como catalisador nas reações de ATRP. Por isso, foram calculados os valores das diferenças de potencial (ΔE_p) para os pares encontrados. Na literatura são apresentados critérios que precisam ser obedecidos para que os processos eletroquímicos sejam considerados reversíveis. Um desses critérios é o cálculo da variação de energia potencial pela equação: $|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n$. Segundo essa equação, a variação precisa ser igual a 0,059/n, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo.⁷⁵ De acordo com os valores calculados, os complexos aqui analisados não possuem processos eletroquímicos totalmente reversíveis, contudo, os complexos **2b** e **2d**

enquadram-se como processos ditos quase-reversíveis, enquanto os complexos **2a** e **2c** como irreversíveis.

Nos voltamogramas cíclicos dos complexos **2a-d** foram observados processos anódicos mais intensos do que seus processos catódicos correspondentes, isso pode ser atribuído à instabilidade e à natureza transitória dos íons Ru^{III} em solução.⁷³

Em geral, há uma clara mudança nos potenciais redox deslocados para valores mais negativos, à medida que aumenta a capacidade de doação de elétrons dos substituintes cicloalquilas (Octil > Heptil > Hexil > Pentil). A modulação da capacidade de doação de elétrons, bem como o efeito estérico dos ligantes base de Schiff, é subsequentemente demonstrado que tem um efeito sobre a atividade em ROMP e ATRP dos complexos **2a-d**.

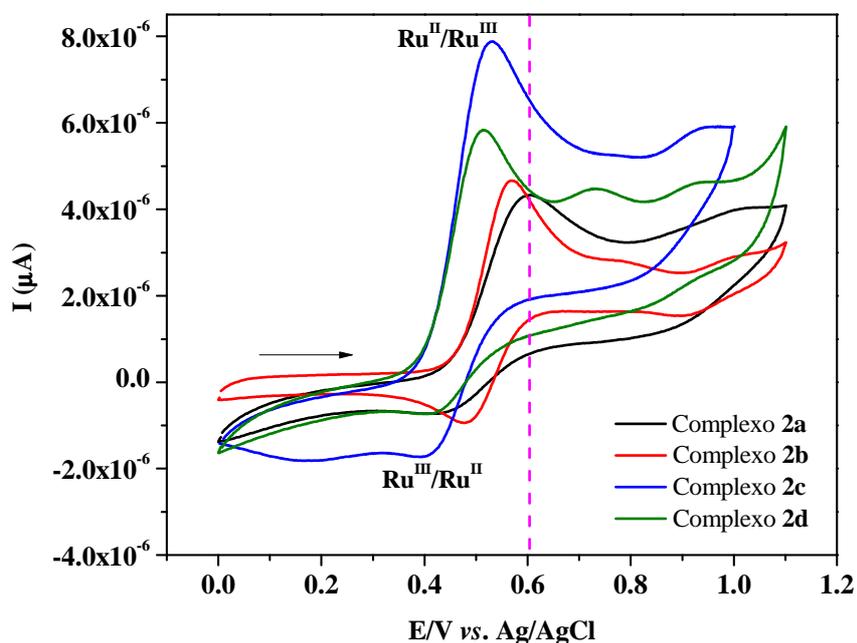
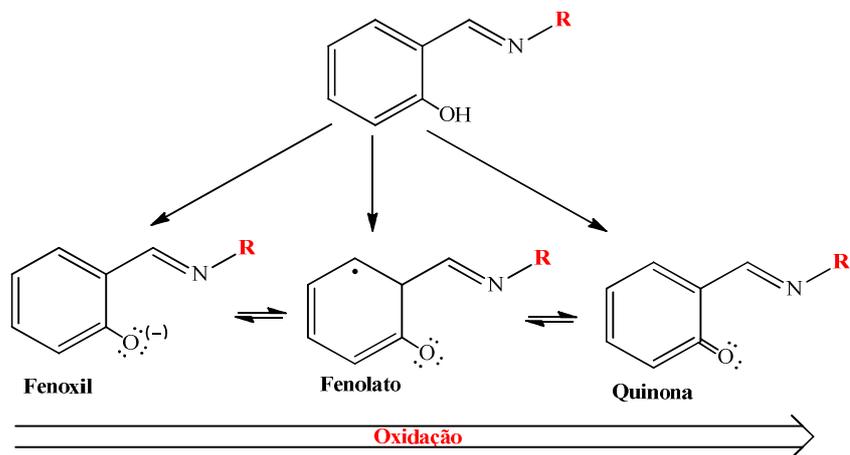


Figura 32. Voltamograma cíclico dos complexos **2a** (preto), **2b** (vermelho), **2c** (azul) e **2d** (verde) em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; janela de potencial de 0 a 1,1 V; $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; eletrólito suporte $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$.

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

Complexo	CV			
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
2a	0,599	0,462	0,530	0,137
2b	0,568	0,483	0,525	0,085
2c	0,529	0,408	0,468	0,121
2d	0,515	0,433	0,474	0,082



Esquema 7. Processos redox associadas à formação de fenoxil/fenolato e fenolato/quinona.

4.3. Reações de polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP de NBE

Inicialmente testou-se a reatividade dos precursores catalíticos em reações de ROMP em CHCl_3 com $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, volume de EDA = 5 μl à 25 °C por 60 minutos (**Figura 33**). De maneira geral, é possível observar que os complexos **2a-d** apresentaram baixos rendimentos de poliNBE, porém em ordem crescente em relação aos complexos (**2a** com menor rendimento de 4% e **2d** com maior rendimento igual a 11%) (**Tabela 8**)

A ROMP de NBE com os complexos **2a-d** também foi avaliada sob as mesmas condições a 50 °C. Nota-se que o efeito da temperatura gerou maiores rendimentos de poliNBE, obedecendo à mesma ordem de reatividade: **2a** < **2b** < **2c** < **2d**, com rendimentos máximos de até 25% e valores de IPD entre 1.1 e 2.3. Com o aumento da temperatura para 50 °C, foi observado que os rendimentos praticamente duplicam com 60 minutos em relação a 25 °C. É observado um aumento significativo nos valores de M_n da ordem de 10^4 . Pode-se propôr que o aumento da temperatura (50 °C) poderia estar favorecendo a formação da espécie ativa metal-carbeno e, assim, promovendo uma iniciação e propagação mais rápida da cadeia.

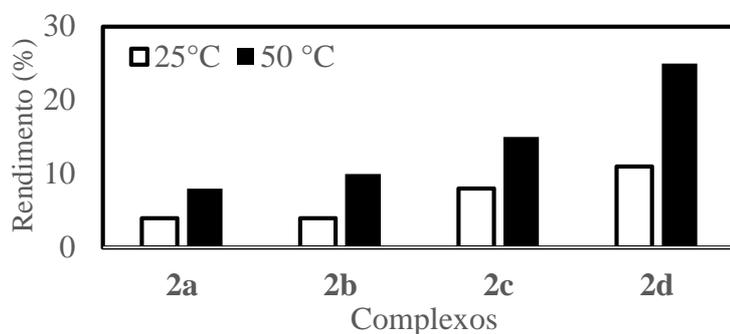


Figura 33. Dependência dos valores de rendimento para ROMP de NBE com os complexos **2a-d** em CHCl_3 a 25 e 50 °C por 60 min; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$, 5 μL de EDA.

Afim de aumentar os valores de rendimento de poliNBE obtidos na ROMP, com os complexos **2a-d**, tentou-se uma ativação química dos complexos com o uso de HCl. Os resultados de ROMP de NBE catalisada pelos complexos **2a-d** na presença de HCl estão apresentados na **Figura 34**. Espera-se que o ácido clorídrico reaja com a base de Schiff de tal forma que a descoordenação do grupo azometina ocorra, resultando numa concentração mais elevada de espécies ativas. Desta maneira, a razão $[HCl]/[Ru]$ foi investigada em reações de ROMP afim de encontrar a melhor condição.

Os valores de rendimento de poliNBE, obtidos com os complexos **2a-d**, foram sensíveis com a variação da razão molar $[HCl]/[Ru]$ a 25 °C (**Tabela 8**). Assim que o aditivo é adicionado no meio reacional numa razão $[HCl]/[Ru] = 10$ e 25, há um aumento gradual de até quatro vezes nos valores de rendimento de poliNBE, quando comparado a polimerização de NBE realizada na ausência de aditivo, seguindo de uma queda para razão $[HCl]/[Ru] > 50$. Quando a polimerização foi realizada a 50 °C na presença de aditivo, um perfil similar foi observado com um aumento nos valores de rendimento até uma razão $[HCl]/[Ru] = 25$, seguido de uma queda para razões maiores. Entretanto, maiores valores de rendimentos de poliNBE foram alcançados com valores de M_n , próximos da ordem de 10^5 para os complexos **2a-d**.

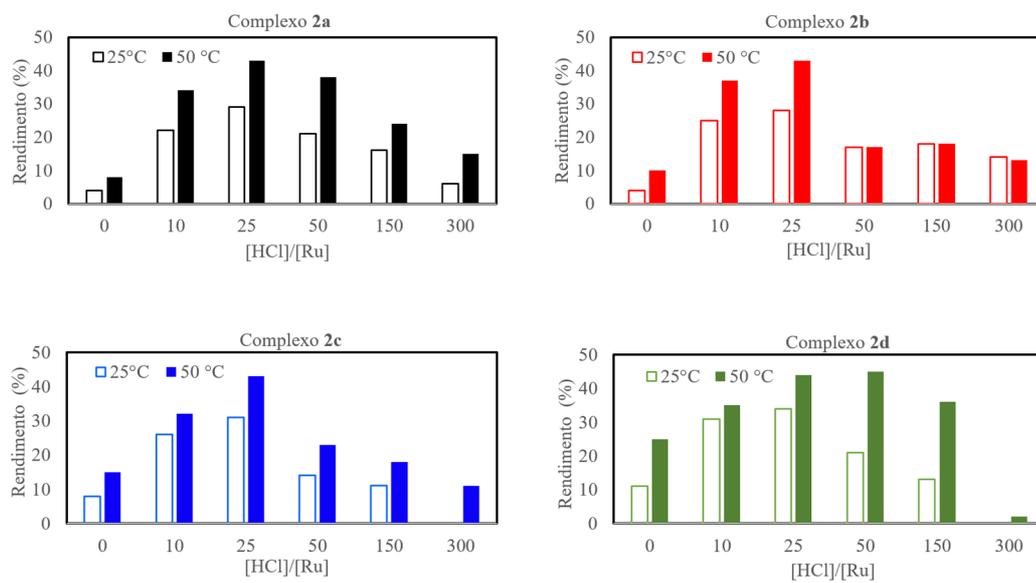
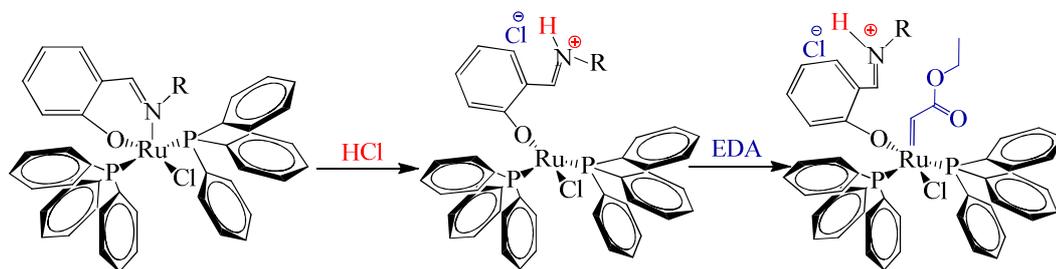


Figura 34. Dependência dos valores de rendimento em função da razão molar $[HCl]/[Ru]$ na ROMP de NBE, usando os complexos **2a-d** a 25 e 50 °C por 60 min; $[NBE]/[Ru] = 5000$, 5 μL de EDA.

Tabela 8. Dados da ROMP de NBE com **2a-d** em CHCl₃ variando a razão de [HCl]/[Ru] por 60 min, [NBE]/[Ru] = 5000, volume de EDA = 5 µL.

	[HCl]/[Ru]	25 °C			50 °C		
		Rend. (%)	M _n (10 ³)	IPD	Rend. (%)	M _n (10 ³)	IPD
2a	0	4	4.1	1.2	8	98.8	2.3
	10	22	38.2	1.5	34	94.0	3.0
	25	29	49.2	1.2	43	87.3	1.3
	50	21	78.6	1.2	38	62.1	1.2
	150	16	60.2	1.4	24	97.0	3.7
	300	6	5.4	2.9	15	15.0	2.0
2b	0	4	8.7	1.1	10	86.0	1.1
	10	25	46.0	3.8	37	19.3	1.5
	25	28	68.0	3.8	43	49.2	3.2
	50	17	79.5	1.1	17	76.4	1.1
	150	18	56.4	3.2	18	54.4	1.2
	300	14	9.6	1.0	13	76.5	1.1
2c	0	8	2.4	2.0	15	68.0	1.3
	10	26	37.2	2.6	32	60.0	3.6
	25	31	64.5	2.3	43	32.5	1.6
	50	14	48.9	3.8	23	70.8	1.5
	150	11	61.2	3.1	18	71.0	1.1
	300	0	-	-	11	94.6	1.1
2d	0	11	54.0	1.1	25	96.1	1.1
	10	31	56.6	2.6	35	48.4	3.1
	25	34	10.8	3.0	44	72.6	1.1
	50	21	23.1	1.4	45	83.7	1.3
	150	13	34.5	2.7	36	90.1	2.8
	300	0	-	-	2	7.7	1.1

Acredita-se que esse aumento nos valores de rendimento, após a adição de HCl, pode ser explicada pela protonação do grupo azometina que compõe a base de Schiff ⁷⁶, liberando assim um sítio de coordenação na esfera do metal, facilitando a entrada do iniciador (EDA) no eixo axial e a formação da espécie ativa metal-carbeno in-situ (**Esquema 8**). Além disso, outro fator decisivo na diferença de reatividade é o impedimento estérico, exercido pelas diferentes bases de Schiff nos complexos **2a-d**. A labilização do grupo azometina fica mais favorecida, à medida que o impedimento estérico aumenta, ou seja, quando o substituinte cicloalquil aumenta de ciclopentil para ciclooctil. Portanto, para complexos com substituintes cicloalquil mais volumosos, como no caso do complexo **2d**, são observados maiores valores de rendimento.



Esquema 8. Proposta do período de indução para a formação da espécie metal-carbeno com os complexos **2a-d** na presença de HCl.

Por outro lado, o excesso de ácido HCl ($[HCl]/[Ru] > 25$) no meio reacional provocou uma queda nos valores de rendimento de poliNBE. Uma possível explicação para tal fato, é que em excesso de HCl, os cloretos possam competir por um sítio de coordenação e conseguir se coordenar ao metal, ocasionando assim a degradação do complexo em solução, com descoordenação completa da base de Schiff da esfera de coordenação.

Nos experimentos realizados em função do volume de EDA com os complexos **2a-d**, como precursores catalíticos, as polimerizações foram realizadas fixando a melhor razão de aditivo encontrada ($[HCl]/[Ru]= 25$), a 25 °C. O efeito da variação da quantidade de EDA sobre os rendimentos de poliNBE é observado na **Figura 35**, no qual se observa aumento do rendimento de poliNBE com o aumento do volume de EDA até 5 μ L. Para volumes superiores a 10 μ L observa-se diminuição do rendimento com o aumento do volume de EDA. O aumento do rendimento de poliNBE, com o aumento do volume e EDA até 5 μ L, é indicativo da coordenação do EDA com caráter associativo. Porém, com volumes maiores que 10 μ L nota-se um efeito competitivo do grande excesso de EDA com NBE, o que pode ter provocado a diminuição do rendimento. De maneira geral, os valores de M_n também seguem essa tendência, com um aumento das massas moleculares até 5 μ L, seguido de decréscimo para volumes de EDA maiores e com valores de IPD variando entre 1.1 a 3.0 (**Tabela 9**). Não foi observado a formação de polímero na ausência de EDA.

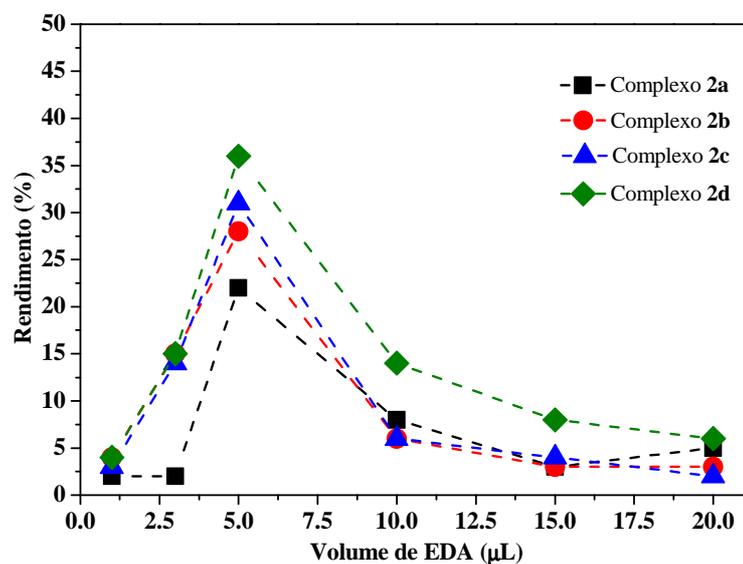


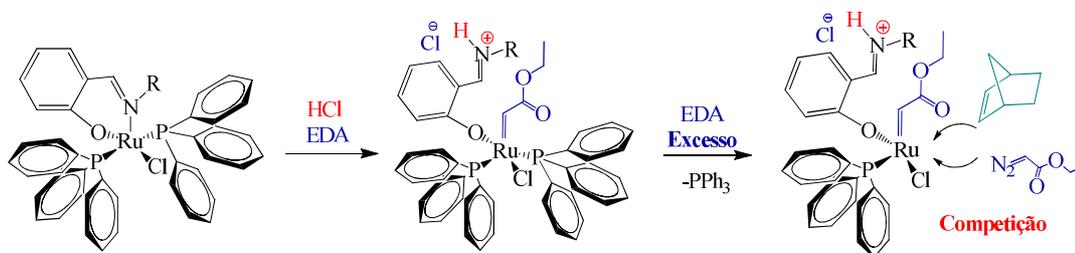
Figura 35. Dependência dos valores de rendimento em função da variação do volume de EDA na ROMP de NBE usando os complexos **2a-d** a 25 °C por 60 min; [HCl/Ru] = 25, [NBE] = 5000.

Tabela 9. Dados da ROMP de NBE com os complexos **2a-d** em CHCl_3 em função da variação do volume de EDA a 25 °C por 60 min, $[\text{HCl}/\text{Ru}] = 25$, $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$.

Complexo	Volume de EDA (μL)	Rend. (%)	$M_n (10^3)$	IPD
2a	1	2	5.6	1.1
	3	2	6.8	1.2
	5	22	49.2	1.2
	10	8	7.9	1.2
	15	3	6.8	1.3
	20	5	8.1	1.3
2b	1	4	6.8	1.2
	3	15	31.2	1.2
	5	28	68.0	1.8
	10	6	21.8	1.2
	15	3	7.0	1.5
	20	3	8.9	1.4
2c	1	3	7.2	1.3
	3	14	42.2	1.2
	5	31	64.5	2.3
	10	6	7.4	1.4
	15	4	7.7	1.2
	20	2	7.4	1.1
2d	1	4	5.9	1.1
	3	15	40.7	1.1
	5	36	66.8	3.0
	10	14	26.5	1.1
	15	8	19.6	1.2
	20	6	7.9	1.2

Esse comportamento pode ser explicado quando estudamos as possibilidades que podem ocorrer para o mecanismo de ROMP. A presença do aditivo HCl, bem como o aumento do efeito estérico na base de Schiff, podem facilitar a entrada do carbeno, gerando *in situ* a espécie ativa. Para que a etapa de iniciação ocorra através da coordenação do monômero ao centro metálico, neste caso, é necessária a saída de PPh₃, fato comprovado através de experimentos via ROMP na presença de excesso de 20x de PPh₃, [HCl]/[Ru] = 25, [NBE]/[Ru] = 5000, volume de EDA = 5 μL, a 25 °C, por 60 min., onde sob estas condições, para os complexos **2a-d**, não foram obtidos polímeros.

Contudo, os dados mostram que o aumento excessivo de EDA propicia o envenenamento dos catalisadores e, uma possível explicação seria uma competição entre o NBE e EDA no meio reacional por um sítio de coordenação (**Esquema 9**), e assim, a etapa de iniciação bem com as etapas sequenciais são dificultadas, ocasionando baixos valores de rendimento e M_n.



Esquema 9. Etapas de indução e iniciação propostas em reações de ROMP com os complexos **2a-d**, na presença de HCl e excesso de EDA.

Com a finalidade de se obter os melhores parâmetros para as reações de ROMP de NBE, testando os complexos **2a-d** como precursores catalíticos, o próximo passo foi a investigação da razão molar de [NBE]/[Ru] a 25 °C. Conforme observado na **Tabela 10**, os valores de rendimento aumentam com o aumento da razão [NBE]/[Ru] de 3000 a

5000. Da mesma forma, os valores de M_n aumentaram quando a razão molar aumentou, enquanto os valores de IPD foram menores para a razão $[NBE]/[Ru] = 3000$.

Este aumento dos valores de rendimento pode ser explicado pelo fato de que as condições mais favoráveis para uma reação de ROMP bem-sucedida é o uso de uma alta concentração de monômero a uma temperatura mais baixa possível.¹⁹ Um aumento na concentração de monômero contribui entropicamente para a reação, diminuindo o termo entrópico ($-T\Delta S$) na equação da energia livre de Gibbs, que é sempre positivo ($S_f < S_i$). Essa consequência entrópica é compensada pela contribuição entálpica (ΔH), que está associada à tensão do anel, favorecendo o $\Delta G_{polimerização}$.^{1,19} Assim, esse fato é observado no presente estudo, com um aumento dos valores de rendimento quando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ aumenta.

Tabela 10. Dados da ROMP de NBE com os complexos **2a-d** variando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ em $CHCl_3$ por 60 min a 25 °C, $[HCl]/[Ru] = 25$, volume de EDA = 5 μ L.

Complexo	$[NBE]/[Ru]$	Rend (%)	$M_n (10^3)$	IPD
2a	3000	5	10.4	1.2
	5000	22	49.2	1.2
2b	3000	8	23.4	1.3
	5000	28	68.0	1.8
2c	3000	12	22.7	1.4
	5000	31	64.5	2.3
2d	3000	15	29.8	1.2
	5000	36	66.8	3.0

4.3.1. Comportamento dos complexos 2a-d em solução

A partir dos resultados obtidos para ROMP, decidiu-se investigar o comportamento e a estabilidade dos complexos em solução, a fim de esclarecer/investigar o mecanismo de reação. Para tal, os espectros eletrônicos na região do UV-visível para os complexos **2a-d** foram realizados em função do tempo. As **Figuras 36-39** mostram o acompanhamento cinético dos complexos **2a-d** monitorado por UV-vis, onde um perfil similar é observado em todos os casos, sem alterações significativas ao longo do tempo, corroborando com os baixos valores de rendimento apresentados por cada complexo.

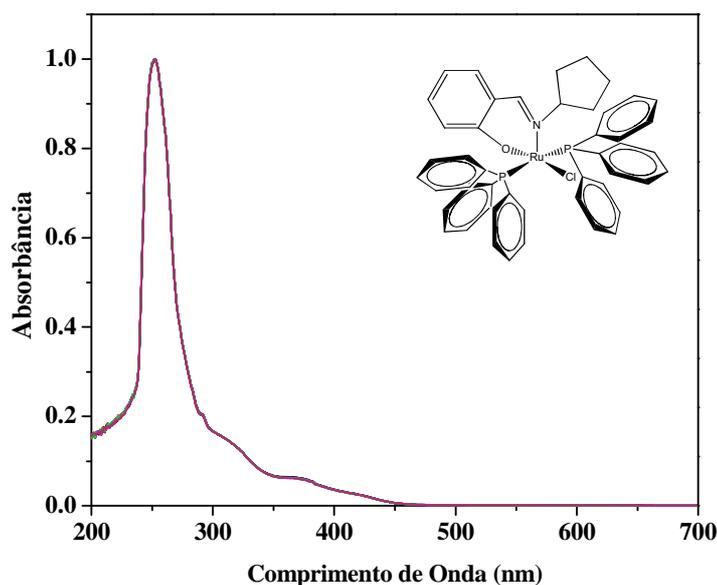


Figura 36. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2a** em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴M.

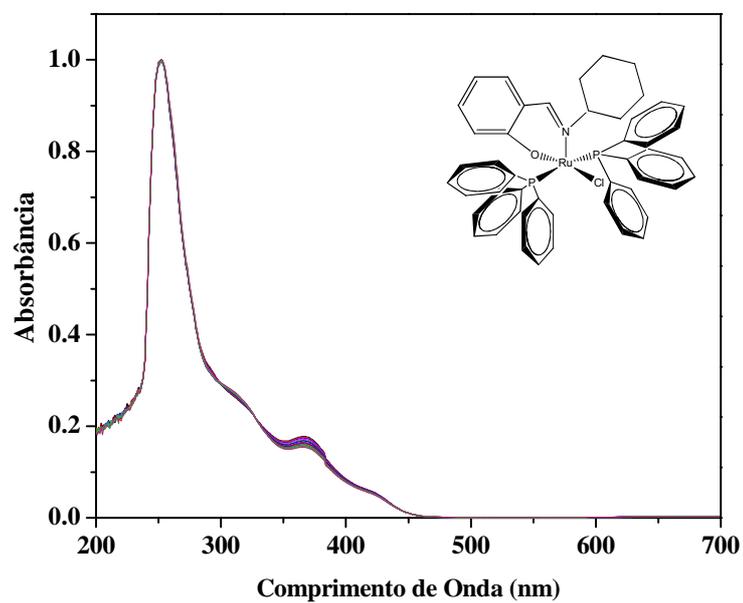


Figura 37. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2b** em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴M.

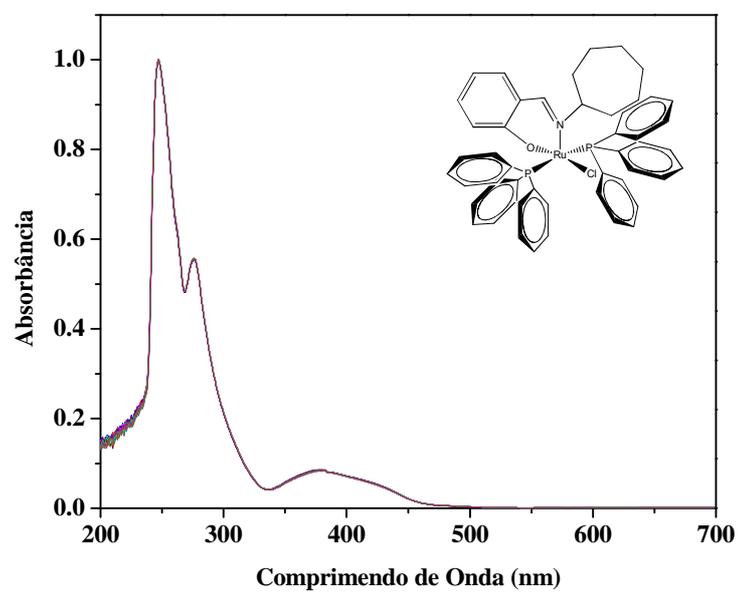


Figura 38. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2c** em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴M.

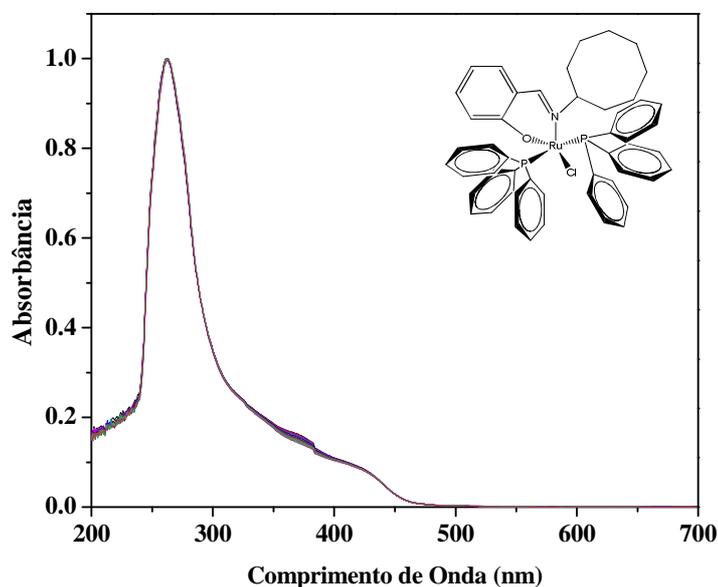


Figura 39. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2d** em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴ M.

4.3.2. Comportamento dos complexos **2a-d** em solução na presença de HCl

A fim de analisar a influência do aditivo HCl, os espectros eletrônicos dos complexos **2a-d**, na presença de ácido clorídrico ([HCl]/[Ru] = 25), foram registrados em função do tempo. As **Figuras 40-43** mostram o acompanhamento cinético dos complexos **2a-d** monitorado por UV-vis. Após a adição de HCl observa-se alterações espectrais significativas com um aumento nas bandas de absorção, o que sugere a uma alteração na esfera de coordenação do metal, que pode estar associado a protonação da base de Schiff.⁷⁶

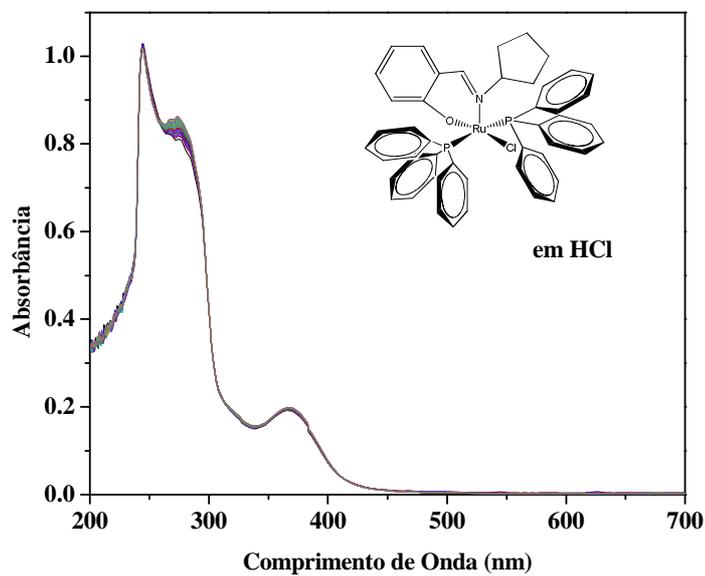


Figura 40. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2a** na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴ M.

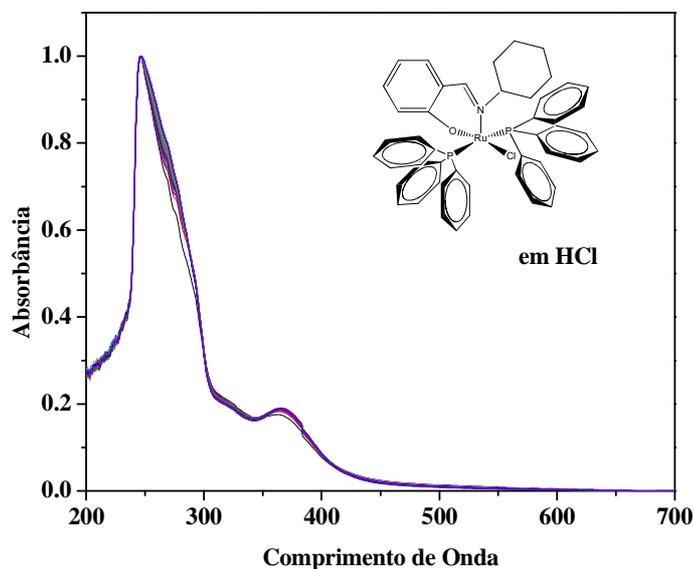


Figura 41. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2b** na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴ M.

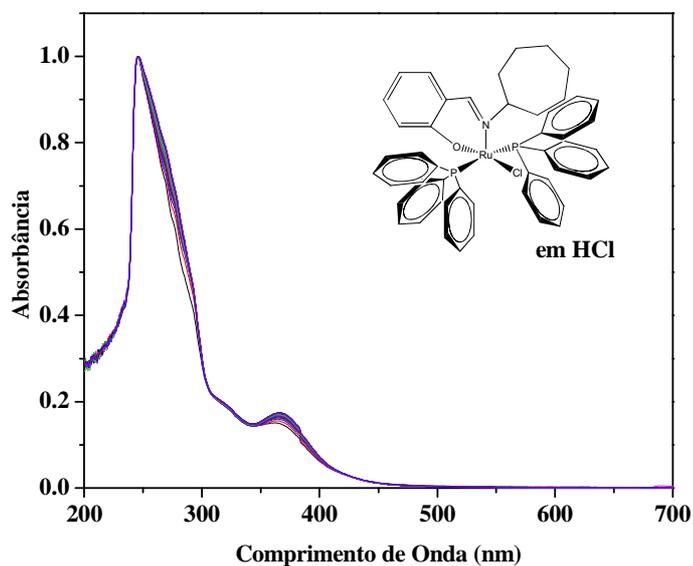


Figura 42. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2c** na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴ M.

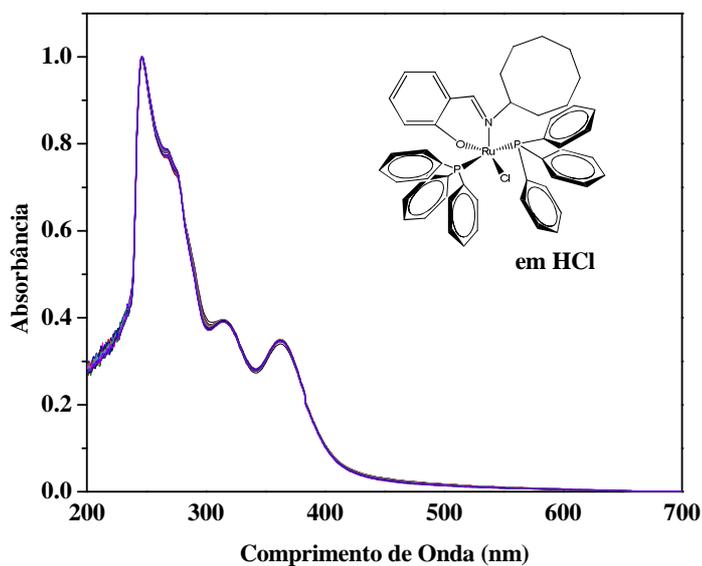
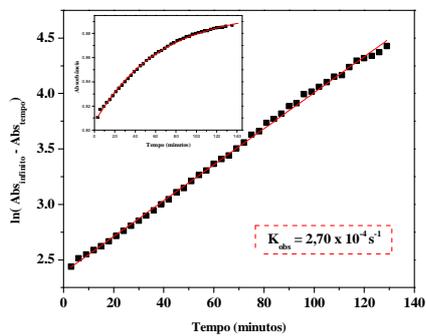


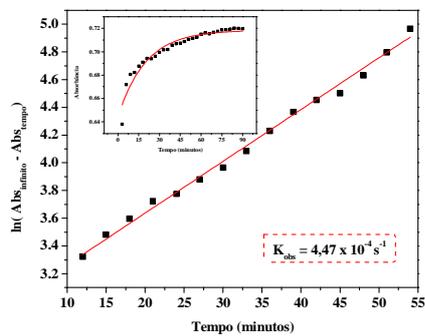
Figura 43. Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo **2d** na presença de HCl em éter em função do tempo a 25 °C em CHCl₃; [Ru] = 1 × 10⁻⁴ M.

A partir dos espectros de UV-Vis, foi possível calcular as constantes cinéticas e o tempo de meia-vida, para a reação de cada complexo com o ácido HCl (**Figura 44**). O complexo **2a** apresentou tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) = 42 min e (k_{obs}) = $2,70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, o complexo **2b** ($t_{1/2}$) = 26 min e (k_{obs}) = $4,47 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, complexo **2c** ($t_{1/2}$) = 18 min e (k_{obs}) = $6,41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, por fim o complexo **2d**, ($t_{1/2}$) = 5 min e (k_{obs}) = $2,49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. De modo geral, há uma diminuição nos tempos de meia-vida e um aumento nas constantes de velocidades observadas, com o aumento do substituinte cicloalquil. O complexo **2d**, que possui o maior substituinte em sua estrutura, apresenta menor tempo de meia-vida, ou seja, sua reação com o ácido acontece mais rapidamente, bem como a coordenação do EDA ao centro de rutênio. Isso favorece o mecanismo de reação e a eficiência do catalisador.

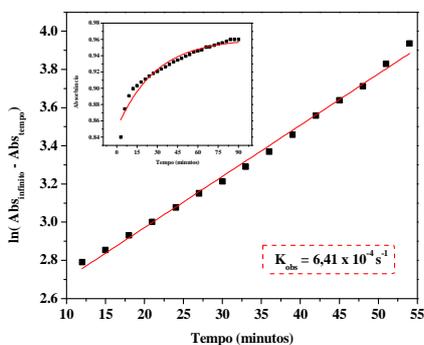
Esses dados cinéticos auxiliam na comparação da reatividade entre os complexos, que corroboram com os dados obtidos, onde os melhores resultados de rendimento na ROMP de NBE foram para o complexo **2d**, seguidos dos complexos **2c**, **2b** e **2a**.



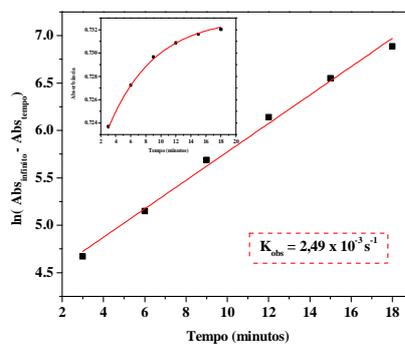
Complexo 2a



Complexo 2b



Complexo 2c



Complexo 2d

Figura 44. Gráficos da dependência da absorvância e do $\ln(\text{Abs}_{\text{infinito}} - \text{Abs}_{\text{tempo}})$ em função do tempo para os complexos **2a-d** a temperatura ambiente.

4.4. Reações de polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP de MMA

A polimerização de MMA via ATRP com os complexos **2a-d** foram realizadas em função do tempo, usando EB/B como iniciador com uma razão molar $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$ a 85 °C. Os valores de conversão de MMA aumentam exponencialmente em função do tempo em todos os casos (**Figura 45**). A polimerização de MMA com **2a** alcança uma conversão máxima de 47% de poliMMA e, quando catalisada por **2b**, a conversão foi aumentada em 20%, alcançando aproximadamente 70% de poliMMA em 17 horas. No entanto, uma diminuição nos valores de conversão foi observada para os complexos **2c-d** na ATRP de MMA, sob as mesmas condições.

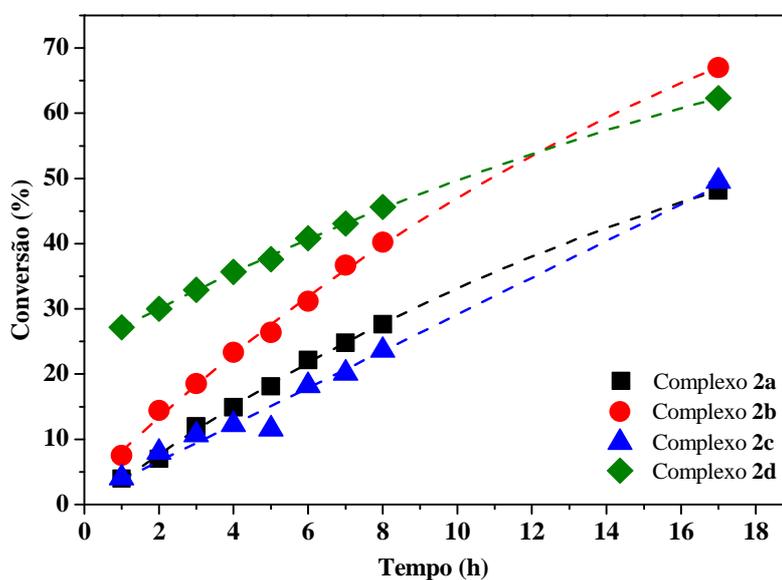


Figura 45. Dependência da conversão com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos **2a-d**, $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$.

Quando analisando a cinética de polimerização de MMA, mediada pelos os complexos **2a-d**, uma correlação linear do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ em função do tempo foi observada (**Figura 46**), evidenciando uma reação de pseudo-primeira ordem. A correlação linear entre a dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ e o tempo de reação ($r^2 = 0,99, 0,99, 0,97$ e $0,99$ para **2a, 2b, 2c** e **2d**, respectivamente) indica claramente que a concentração de radicais permanece constante durante a polimerização de MMA, com constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) igual a $1,07 \times 10^{-5}$, $1,78 \times 10^{-5}$, $1,08 \times 10^{-5}$ e $1,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para **2a, 2b, 2c** e **2d**, respectivamente.

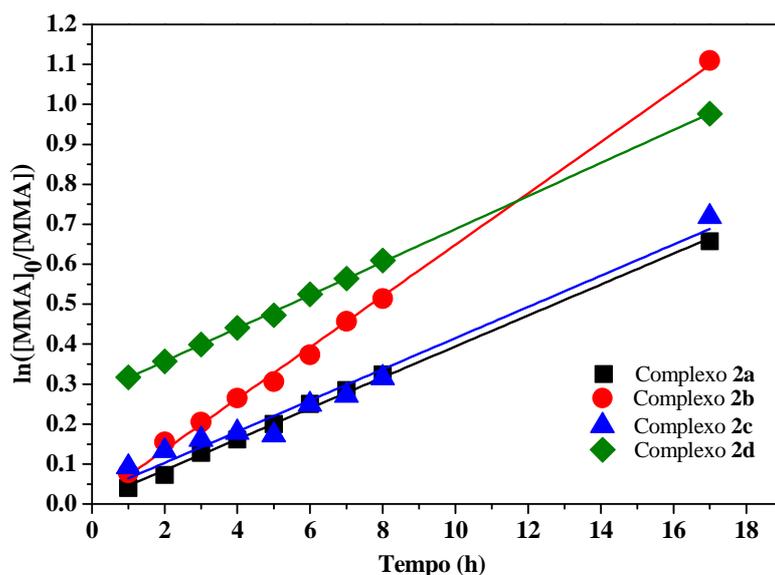


Figura 46. Dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA])$ com o tempo para reações de ATRP de MMA em tolueno a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ para os complexos **2a-d**; $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$.

A partir das **Figuras 47 e 48**, pode ser observado que as massas moleculares de poliMMA aumentam linearmente em função da conversão de MMA e os valores de IPD foram relativamente baixos para **2a** e **2b**. Com **2a**, a massa molecular de poliMMA ($M_{n,exp} = 8,2 \times 10^4 \text{ g/mol}$) foi

muito maior do que o previsto ($M_{n,th} = 2,5 \times 10^4$ g/mol) (fator de eficiência = 0,30) e o valor de IPD relativamente baixo (IPD = 1,15), sob as seguintes condições ($[EB/B]/[Ru] = 2$; $[MMA]/[Ru] = 1000$ em 17 h a 85 °C). Com **2b**, a reação de polimerização de MMA foi mais rápida. No entanto, a massa molecular de poliMMA obtida ($M_{n,exp} = 9,9 \times 10^4$ g/mol), sob as mesmas condições de reação ($[EB/B]/[Ru] = 2$; $[MMA]/[Ru] = 1000$ em 17 h a 85 °C) foi mais próxima para o valor calculado ($M_{n,th} = 3,51 \times 10^4$ g/mol) (fator de eficiência = 0,35) e o valor de IPD foi extremamente baixo (IPD = 1,08). Por outro lado, as massas moleculares de poliMMA, obtidos com **2c** e **2d**, não demonstraram dependência com a conversão e apresentaram valores de IPD acima de 1,8. A não dependência das massas moleculares de poliMMA com a conversão, aliado aos altos valores de IPD, indicam claramente a falta de controle durante a polimerização de MMA mediada pelos complexos **2c** e **2d**.

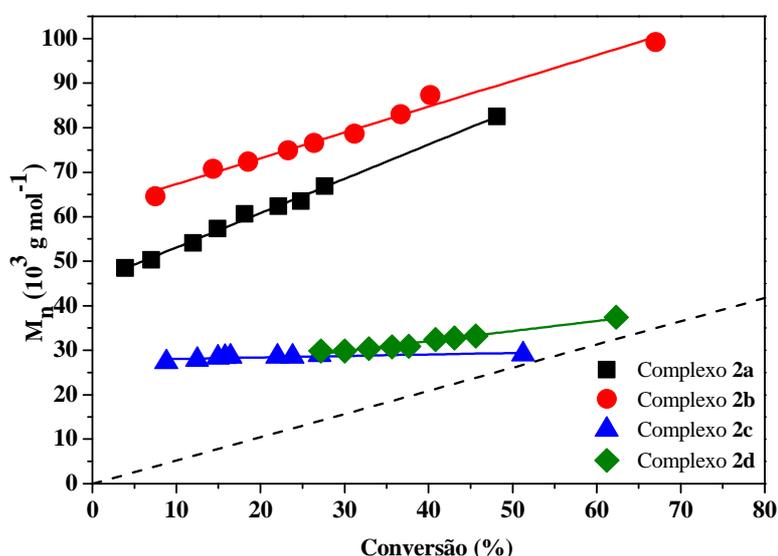


Figura 47. Dependência do M_n com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos **2a-d**; $[MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1$, $M_{n,th} = [MMA]/[EBiB] \times M_{w,MMA} \times$ Conversão, fator de eficiência = $M_{n,th}/M_{n,exp}$.

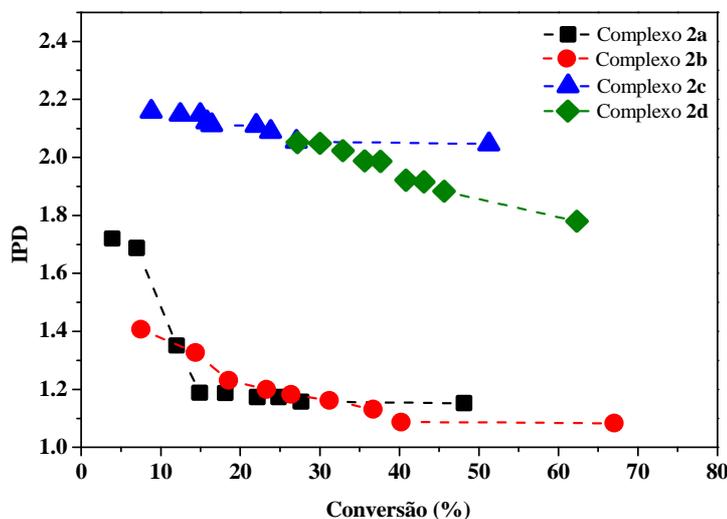


Figura 48. Dependência do IPD com a conversão para reações de ATRP de MMA em tolueno a 85 °C para os complexos **2a-d**; [MMA]/[EB/B]/[Ru] = 1000/2/1.

Avaliando a eficiência catalítica dos catalisadores **2a-d** na ATRP de MMA observa-se que o complexo **2b** demonstrou ser o mais ativo e com melhor habilidade em controlar a polimerização, quando comparado aos demais complexos. Essa eficiência pode estar associada a contribuição de dois fatores: reversibilidade eletroquímica e acessibilidade estérica ao centro de rutênio. Com respeito às propriedades eletroquímicas dos complexos, o complexo **2b** demonstrou ter o par redox Ru^{II/III} mais reversível, além de apresentar a espécie oxidada Ru^{III} mais estável dentre os demais, favorecendo assim o equilíbrio envolvido na reação de ATRP. Embora o complexo **2d** apresente o menor potencial de oxidação Ru^{II/III}, com menor ΔE entre os complexos **2a-d**, o que poderia proporcionar a **2d** requisitos para ser um bom catalisador para ATRP, este complexo sofre decomposição em alto grau após a oxidação. Além disso, o aumento do impedimento estérico da base de Schiff, com os substituintes ciclohexil e ciclooctil nos complexos **2c** e **2d**, desfavoreceu a

reação com o iniciador, propiciando baixos níveis de controle na polimerização.

5. CONCLUSÃO

Quatro bases de Schiff **1a-d** (CyPen-Salen, CyHex-Salen, CyHep-Salen, CyOct-Salen) e seus respectivos complexos inéditos $[\text{RuCl}(\text{Cicloalquil-Salen})(\text{PPh}_3)_2]$ **2a-d** foram sintetizados com sucesso, a partir de reações do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Os ligantes **1a-d** foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, UV-vis e RMN de ^1H , enquanto os complexos **2a-d** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-vis e RMN de ^1H e ^{31}P e as propriedades eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica. Concluiu-se que ocorreram substituições de uma molécula de PPh_3 e de Cl^- por uma base de Schiff na esfera de coordenação, mantendo-se o número de coordenação em cinco e com geometria de pirâmide de base quadrada.

Os complexos **2a-d** foram ativos como precursores catalíticos em reações de ROMP de NBE e tiveram sua atividade catalítica aumentada na presença do aditivo HCl. Os melhores rendimentos de poliNBE foram obtidos para o complexo **2d** a $50\text{ }^\circ\text{C}$ com razão molar $[\text{NBE}]/[\text{HCl}]/[\text{Ru}] = 5000/25/1$ na presença de $5\text{ }\mu\text{L}$ de EDA por 60 minutos. Os dados cinéticos auxiliaram na explicação da diferença de reatividade entre os complexos frente as reações de ROMP, no qual houve um aumento das constantes de velocidades observadas na reação entre os complexos **2a-d** e o aditivo HCl, com o aumento do substituinte cicloalquil nas bases de Schiff. Desta maneira, uma reação mais rápida do complexo **2d** com o aditivo HCl e, conseqüentemente com o EDA, foi alcançada para a formação da espécie ativa metal-carbeno.

A polimerização de MMA via ATRP mediada pelos complexos **2a-d** foi realizada utilizando razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EB/B}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ a $85\text{ }^\circ\text{C}$. Uma correlação linear do $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}])$ em função do tempo mediada pelos complexos **2a-d**, indica algum nível de controle na polimerização, quando comparada com uma polimerização radicalar

convencional. Contudo, melhores níveis de controle foram alcançados com os complexos **2a-b**, no qual as massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão com a diminuição dos valores de IPD. Por outro lado, os complexos **2c-d** demonstraram baixa eficiência no controle da polimerização de MMA, evidenciado pelos altos valores de IPD. Acredita-se que o impedimento estérico da base de Schiff, aliado a reversibilidade eletroquímica desses complexos, atuaram como papel decisivo na reatividade/eficiência frente a polimerização controlada de MMA.

REFERÊNCIAS

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

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

21. CHERUMUTTATHU, H. S.; NOBUAKI, K. Orbital interactions in the ruthenium olefin metathesis catalysts. **Organometallics**, Washington, v. 23, n. 1, p. 76-80, 2004.
22. SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C.W.; GRUBBS, R.H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, Washington, v. 1, n. 6, p. 953-956, 1999.
23. KEITZ, B. K.; FEDOROV, A.; GRUBBS, R. H. Cis-selective ring-opening metathesis polymerization with ruthenium catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 134, n. 4, p. 2040-2043, 2012.
24. HONG, S. H.; GRUBBS, R. H. Highly active water-soluble olefin metathesis catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 128, n. 11, p. 3508-3509, 2006.
25. SAMEC, J.S.M.; KEITZ, B.K.; GRUBBS, R.H. Latent ruthenium olefin metathesis catalysts featuring a phosphine or an N-heterocyclic carbene ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 695, n. 14, p. 1831-1837, 2010.
26. VIDAUSKY, Y.; ANABY, A.; LEMCOFF, N. G. Chelating alkylidene ligands as pacifiers for ruthenium catalysed olefin metathesis. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 41, n. 1, 32-43, 2012.
27. MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 9, p. 2921-2990, 2001.
28. MATYJASZEWSKI, K. Macromolecular engineering: from rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v.30, p. 858-875, 2005.
29. MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. **Macromolecules**, Easton, v.45, n. 10, p. 4015-4039, 2012.
30. DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 35, n. 3, p. 959-1021, 2010.
31. SIEGWART, D. J.; KWON Oh., J., MATYJASZEWSKI, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 37, n. 1, p.18-37, 2012.

32. JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electrons transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. **Macromolecules**, Easton, v. 39, n.1, p. 39-45, 2006.
33. SZWARC, M., 'Living' polymers. **Nature**, London, v.176, n.1, p. 1168-1169, 1956.
34. MENDES, J.S. M. P. **Síntese de hidrogéis de base acrílica recorrendo às técnicas de polimerização radicalar viva: potencial de aplicação como fármacos poliméricos**. 2011. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2011.
35. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.;GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. Toronto: John Wiley & Sons, 1999.
36. MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T.P., **Handbook of radical polymerization**. Toronto: Wiley-Interscience. 2002.
37. MOAD, G.; RIZZARDO E.; THANG S. Toward living radical polymerization. **American Chemical Society**, p. 1133-1142, 2008.
38. FISCHER, H.; The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. **Chemical Reviews**, Washington, v.101, n.12, p. 3581-3610, 2001.
39. OUCHI, M.; TERASHIMA, T.; SAWAMOTO, M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v.109, n.11, p. 4963-5050, 2009.
40. BERGENUDD, H. **Understanding the mechanisms behind atom transfer radical polymerization: exploring the limit of control**. 2011. Dissertation for the degree of technological PhD, Royal Institute of Technology, 2011.
41. WILKINSON, C.; BOCHMANN, M., COTTON, F.A., MURILLO, C.A., **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1999.
42. TOLMA, C.A.; Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, **Chemical Reviews**, Washington, v.77, n.3, p. 313-348, 1977.
43. HEGEDUS, L. S. **Transition metals in the synthesis of complex organic molecule**, University Science Books, CA(USA), v.107, n.5, 1995.

44. SCHIFF, H., **Mittheilungen aus dem universität laboratorium in Pisa: Eine neue reihe organischer basen.** Justus Liebigs Annalen der Chemie, v. 131, n.1, p. 118-119, 1864.
45. CAVELL, R. G., APARNA, K., KAMALESH BABU, R. P., WANG, Q., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v.189, p. 137-143, 2002.
46. BRITOVSEK, G. J. P., GIBSON, V. C., KIMBERLY, B. S., MADDOX, P. J., MCTAVISH, S. J., SOLAN, G. A., WHITE, A. J. P., WILLIAMS, D. J., **Chemical Communications**, Amsterdam, v. 7, n.7, p.849-850, 1998.
47. BRITOVSEK, G. J. P., GIBSON, V. C., WASS, D. F., **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 38, n. 4, p. 428-447, 1999.
48. MATSUI, S., FUJITA, T., **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 66, n.1, p. 63-73, 2001.
49. NAKAYAMA, Y., BANDO, H., SONOBE, Y., FUJITA, T., **Journal of Molecular Catalysis A :Chemical**, Amsterdam, v. 213, n.1, p. 141-150, 2004.
50. SOUANE, R., ISEL, F., PERUCH, F., LUTZ, P. J., **Comptes Rendus Chimie**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 43-48, 2002.
51. KNIGHT, D. P., CLARKE, A. J., KIMBERLEY, B. S., JACKSON, R. A., PETER, S., **Chemical Communications**, Cambridge, n. 4, p.352-353, 2002.
52. MEKEWI, M. A., **International Journal of Polymeric Materials**, Boca Raton, v. 55, n.4, p. 219- 234, 2006.
53. DROZDZAK, R., ALLAERT, B., LEDOUX, N., DRAGUTAN, I., DRAGUTAN, V., VERPOORT, F., **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 249, n. 24, p. 3055–3074, 2005.
54. VEPOORT, F., CLERCQ, B., Atom Transfer Radical Polymerization of Vinyl Monomers Mediated by Schiff Base Ruthenium-Alkylidene Catalysts and the Adventitious Effect of Water in Polymerizations with the Analogous Cationic Complexes, **Macromolecules**, Easton, v. 35, n. 24, p. 8943 - 8947, 2002.
55. LEDOUX, N., ALLAERT, B., SCHAUBROECK, D., MONSAERT, S., DROZDZAK, R., VAN DER VOORT, P., VERPOORT, F., In situ generation of highly active olefin metathesis initiators, **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 691, n.24, p.5482-5486, 2006.

56. DING, F., SUN, Y., MONSAERT, S., DROZDZAK, R., DRAGUTAN, I., DRAGUTAN, V., VERPOORT, F., Ruthenium Complexes Containing Bidentate Schiff Base Ligands as Precursors of Homogeneous and Immobilized Catalysts, **Current Organic Synthesis**, Sharjah, v. 5, n. 4. p. 291-304, 2008.
57. VAN WYK, L. J., MAPOLIE, F. S., LENNARTSON, A., HAKANSSON, M., JAGNE, S., The catalytic oxidation of phenol in aqueous media using cobalt(II) complexes derived from N-(aryl) salicylaldimines, **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 361, n.7, p. 2094–2100, 2008.
58. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 28, n.4, p. 945-956, 1966.
59. GOZZI, P. G., **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v.33, n.7, p. 410-421, 2004.
60. HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S., R., **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed., São Paulo: Bookman, 2009.
61. SILVERSTEIN, R., M., WEBSTER, F., X., KIEMLE, D., J., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7ed., Rio de Janeiro: LTC editora, 2006.
62. COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S., E., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3 ed, San Diego: Academic Press, 1990.
63. COLES, R.B., HARRIS, C. M., SINN, E., **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2607-2612, 1969.
64. REFAT, M., S., EL-SAYED, M., Y., MAJID A. ADAM, A., Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations, **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1038, n.24, p. 62-72, 2013.
65. VRIENDS, R. C. J; VAN KOTEN, G.; VRIEZE, K. Characterization of soluble $[RuCl_2P_2]_2$ ($P = PPh_3$), a species which has been postulated to be presented in solutions of $RuCl_2P_3$; Its synthesis from various Ru compounds via a novel catalytic process involving pyridylketones. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 26, p. 29-31, 1978.

66. K. Nakamoto, **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 4 ed, Hoboken: John Wiley and Sons, 1986.
67. BÖTTCHER, A., TAKEUCHI, T., HARDCASTLE, K. I., MEADE, T. J., GRAY, H. B., WIKEL, D. C., KAPON, M., DORI, Z., **Inorganic Chemistry**, Washington, v.36, n.12, p. 2498, 1997.
68. CAMBELL, M. J. M., **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 15, n. 2-3, p. 279, 1975.
69. SHARMA, R. K., SINGH, R. V., TANDON, J. P., **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 42, n. 9, p. 1382, 1980.
70. NATARAJAN, K., PODDAR, R. K., AGARWALA, C., **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 39, n. 3, p.431, 1997.
71. LEVER, A. B. P., **Inorganic Electronic Spectroscopy**, 2ed, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1984.
72. CHICHAK, K., JACQUENARD, U., BRANDA, N., R., **European Journal Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2002 , n.2, p. 357, 2002.
73. ANDO, T., KAMIGAITO, M., SAWAMOTO, M., Metal Alkoxides as Additives for Ruthenium(II)-Catalyzed Living Radical Polymerization, **Macromolecules**, Easton, v. 33, n. 18, p. 6732-6737, 2000.
74. KASUMOV, V. T., ÖZDEMİR, M., TAS, E., SAHIN, Ö., Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies of bis(*N*-aryl-3,5-di-*t*-butyl-salicylaldiminato) cobalt(II) complexes, **Transition Metal Chemistry**, Berlin, v. 30, n. 2, p. 191-195, 2005.
75. SAWYER, D. T., SOBKOWIAK, A., ROBERTS JR., J. L., **Electrochemistry for Chemists**, 2 ed, Hoboken: Wiley Interscience, 1995.
76. MONSAERT, S., LEDOUX, N., DROZDZAK, R., VERPOORT, F., A Highly Controllable Latent Ruthenium Schiff Base Olefin Metathesis Catalyst: Catalyst Activation and Mechanistic Studies, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v.48, n.2, p. 302-310, 2010.