



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

Thaís Regina Cruz

Aminas cíclicas como ligantes ancilares em complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$: Catalisadores duais promissores para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila

São José do Rio Preto
2020

Thaís Regina Cruz

Aminas cíclicas como ligantes ancilares em complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$: Catalisadores duais promissores 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

Coorientadora: Prof.^a Dra. Beatriz Eleutério Goi

São José do Rio Preto
2020

C957a Cruz, Thaís Regina
Aminas cíclicas como ligantes ancilares em complexos
[RuCl₂(p-cimeno)(amina)]: Catalisadores duais promissores para
ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila / Thaís
Regina Cruz. -- São José do Rio Preto, 2020
83 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio
Preto
Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior
Coorientadora: Beatriz Eleutério Goi

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

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Thaís Regina Cruz

Aminas cíclicas como ligantes ancilares em complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$: Catalisadores duais promissores 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão examinadora

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

Prof^a. Dr^a. Patrícia Alexandra Antunes
UNOESTE – Presidente Prudente

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente
17 de fevereiro de 2020

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus, pois Dele é proveniente todo o conhecimento.

Ao meu noivo, Anderson, pela compreensão e por estar ao meu lado durante todo curso de mestrado me apoiando em cada obstáculo, por assumir os meus sonhos e torná-los seus.

Agradeço à minha família, em especial, aos meus pais Silvana e Wilson e, aos meus irmãos Gabriel, Christian e Caio, por me incentivarem na busca dos meus objetivos e por me apoiarem durante toda a minha vida. À minha avó, Marina, pelo apoio incondicional para que eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos do LaCOM por todo o companheirismo, experiências e aprendizados que me proporcionaram. Ao meu orientador, professor Valdemiro, por toda a paciência, por sempre me encorajar a seguir em frente e pela inigualável orientação desde o início da minha vida acadêmica. E à sua esposa, professora Beatriz, que sempre estabeleceu a harmonia no nosso grupo. Só tenho a agradecer a vocês, pois estamos juntos nesta caminhada desde 2014 e vocês fazem parte da minha história.

Ao professor André Luiz Bogado (Universidade Federal de Uberlândia – UFU) por me permitir estar no seu laboratório e me ensinar com muita paciência as reações de hidrogenação. Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto (Universidade de São Paulo -IQSQ /USP) pela colaboração, sua aluna Daniele Martins que me ajudou com as análises realizadas em São Carlos. Ao professor Antônio Eduardo da Hora Machado (Universidade Federal de Uberlândia – UFU), por ter nos ajudado com os cálculos teóricos. Ao professor Pedro Ivo da Silva Maia (Universidade Federal do Triângulo Mineiro – Uberaba/MG) pela análise dos cristais obtidos e pela importante contribuição para a publicação do trabalho.

Ao programa de pós-graduação do IBILCE.

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

“Pequenos passos podem não fazer muita diferença numa jornada curta, mas na longa jornada da vida são capazes de colocar você num lugar completamente diferente.”

James C. Hunter (O monge e o executivo, 2004, p. 136)

Resumo

Novos complexos de rutênio(II) contendo aminas cíclicas pirrolidina = pop, piperidina = pip e peridroazepina = pep; $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{pirrolidina})$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{piperidina})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{peridroazepina})]$ (**3**) foram sintetizados com sucesso. Os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados por meio de espectroscopia de FTIR e UV-Vis, análise elementar, RMN, voltametria cíclica e métodos computacionais. O complexo **3** também foi estudado por cristalografia de raio-X de um monocristal. Estes compostos foram avaliados como precursores catalíticos para ROMP de norborneno (NBE) e para ATRP de metil metacrilato (MMA). A síntese do polinorborneno (poliNBE) via ROMP usando os complexos **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores na presença de etil diazoacetato (EDA) foi avaliada sob diferentes razões de $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, temperatura (25 e 50 °C) e tempo de reação (5-60 min). Os maiores rendimentos de poliNBE foram obtidos com $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$ para 60 minutos em 50 °C. A massa molecular apresentou uma ordem de magnitude de 10^5 g mol^{-1} com valores de IPD variando de 1,3. a 3,6. A atividade catalítica dos complexos em ROMP de NBE demonstrou a seguinte ordem de reatividade: **3** > **2** > **1**, a qual é relatado pelo melhor efeito σ -doador da amina. A polimerização de MMA via ATRP foi conduzida usando **1**, **2** e **3** como catalisadores na presença de etil- α -bromoisobutirato (EBiB) como iniciador. Os testes catalíticos foram avaliados em função do tempo de reação usando a razão molar inicial de $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ em 95 °C. Para o complexo **3**, a massa molecular aumentou linearmente com a conversão, entretanto, as massas moleculares experimentais foram maiores do que as teóricas.

Palavras chave: Rutênio; areno; ATRP; ROMP; norborneno, metacrilato de metila.

Abstract

Novel arene ruthenium(II) complexes bearing cyclic amines pyrrolidine = pop, piperidine = pip e peridroazepine = pep; $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{pyrrolidine})$] (**1**), $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{piperidine})]$ (**2**) and $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{peridroazepine})]$ (**3**) were successfully synthesized. The complexes **1-3** were have been fully characterized by means of FTIR and UV-Vis spectroscopy, elemental analysis, NMR, cyclic voltammetry and computational methods. The complex **3** has been also studied by single crystal X-ray crystallography. These compounds were evaluated as catalytic precursors for ROMP of norbornene (NBE) and for ATRP of methyl methacrylate (MMA). The polynorbornene (polyNBE) syntheses via ROMP using the complexes **1**, **2** e **3** as pre-catalysts in the presence of ethyl diazoacetate (EDA) were evaluated under different $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ and $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ ratios, temperature (25 and 50 °C) and reaction time (5-60 min). The highest yields of polyNBE were obtained with $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$ for 60 minutes at 50 °C. The molecular weight showed an order of magnitude of 10^5 g mol^{-1} with PDI values ranging from 1.3 to 3.6. The catalytic activity of the complexes for ROMP of NBE showed the following order of reactivity: **3** > **2** > **1**, which is related to the greater σ -donation from the amine. MMA polymerization via ATRP was conducted using the **1**, **2** and **3** as catalysts in the presence of ethyl- α -bromoisobutyrate (EBiB) as initiator. The catalytic tests were evaluated as a function of the reaction time using the initial molar ratio of $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ at 95 °C. For complex **3**, molecular weights increased linearly with conversion, however, the experimental molecular weights were higher than the theoretical ones.

Keywords: Ruthenium; arene; ATRP; ROMP; norbornene, methyl metacrylate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.	18
Figura 2. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.	19
Figura 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ATRP.	20
Figura 4. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborneno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP.	21
Figura 5. Ilustração do mecanismo de um processo auto-tandem.	22
Figura 6. Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$.	34
Figura 7. Protocolo de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$.	34
Figura 8. Reação de formação dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{amina})]$.	35
Figura 9. Protocolo de síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{amina})]$.	35
Figura 10. Protocolo das reações de ROMP.	36
Figura 11. Protocolo das reações de ATRP.	36
Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ (roxo), complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pop})]$ (laranja) e da pirrolidina (verde).	38
Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ (roxo), complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pip})]$ (laranja) e da piperidina (verde).	39
Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ (roxo), complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pep})]$ (laranja) e da peridroazepina (verde).	39
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$ em CDCl_3 .	41
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pop})]$ (1) em CDCl_3 .	42
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{pip})]$ (2) em CDCl_3 .	42

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pep})]$ (3) em CDCl_3 .	43
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pop})]$ (1) em CDCl_3 .	44
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$ (2) em CDCl_3 .	44
Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pep})]$ (3) em CDCl_3 .	45
Figura 22. Estrutura cristalina e molecular do complexo 2. Os grupos metilenos para a amina pep são desordenados com ocupações 0,807:0,193. Apenas uma das duas moléculas na unidade assimétrica é apresentada.	47
Figura 23. Estrutura otimizada por cálculos teóricos dos complexos 1, 2 e 3.	48
Figura 24. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo precursor e o ligante $p\text{-cimeno}$ em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	49
Figura 25. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1, o ligante pop e precursor em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	50
Figura 26. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2, o ligante pip e precursor em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	51
Figura 27. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 3, o ligante pep e precursor em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	51
Figura 28. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo 1.	53
Figura 29. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo 2.	54
Figura 30. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo 3.	54

Figura 31. Voltamograma cíclico dos complexos **1**, **2** e **3** em CH₂Cl₂. 56

Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; [Ru] = 4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹.

Figura 32. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH₂Cl₂ à 25 °C. [Ru]= 57

4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s⁻¹. *Gráfico inserido:* Corrente (*I*) dos processos anódicos (*I*_{pa}) e catódicos (*I*_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Figura 33. Voltamograma cíclico do complexo **2** em CH₂Cl₂ à 25 °C. [Ru]= 58

4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s⁻¹. *Gráfico inserido:* Corrente (*I*) dos processos anódicos (*I*_{pa}) e catódicos (*I*_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Figura 34. Voltamograma cíclico do complexo **3** em CH₂Cl₂ à 25 °C. [Ru]= 58

4,0 mmol L⁻¹; eletrólito suporte [*n*-Bu₄NPF₆] = 0,1 mol L⁻¹, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s⁻¹. *Gráfico inserido:* Corrente (*I*) dos processos anódicos (*I*_{pa}) e catódicos (*I*_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Figura 35. ROMP de poliNBE catalisada pelos complexos **1-3**. 59

Figura 36. Dependência do rendimento como função do tempo para a 60

ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 (5 µL de EDA) em CHCl₃ e 25 °C.

Figura 37. Dependência dos valores de M_n e IPD como uma função do 60

tempo para ROMP de NBE com **1**, **2** e **3**; [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl₃ e 25 °C.

Figura 38. Dependência do rendimento como função da temperatura, em 61

25 e 50 °C, para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3** em CHCl₃ e 60

min; $[NBE]/[EDA]/[Ru] = 5000/28/1$. Os números são correspondentes aos valores de IPD para cada polímero obtido.

Figura 39. Dependência do rendimento como função da razão molar $[EDA]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1** (laranja), **2** (roxo) e **3** (verde); $[NBE]/[Ru] = 5000$ em $CHCl_3$ e 60 min. 62

Figura 40. Dependência do M_n e IPD como função da razão molar $[EDA]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[NBE]/[Ru] = 5000$ em $CHCl_3$ e 60 min. 62

Figura 41. Dependência do rendimento como função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[EDA]/[Ru] = 28$ em $CHCl_3$ e 60 minutos. 63

Figura 42. Dependência do M_n como função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[EDA]/[Ru] = 28$ em $CHCl_3$ e 60 minutos. 64

Figura 43. Estudo cinético do complexo **1** na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 436 nm. $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[EDA] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $CHCl_3$ and 25 °C. 66

Figura 44. Estudo cinético do complexo **2** na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 316 nm. $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[EDA] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $CHCl_3$ and 25 °C. 67

Figura 45. Estudo cinético do complexo **3** na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 316 nm. $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[EDA] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in $CHCl_3$ and 25 °C. 68

Figura 46. Mecanismo proposto para ROMP usando **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores. 68

Figura 47. Estruturas otimizadas dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA e NBE; $\{RuCl_2(amina)(=CHCO_2Et)(NBE)\}$. 70

Figura 48. Estruturas otimizadas dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de 71
EDA e NBE; $\{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})\}$.

Figura 49. Dependência da conversão em função do tempo na ATRP de 71
MMA com **1**, **2** e **3**; $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ com 12 μmol de
complexo em 95 °C.

Figura 50. Dependência do M_n (*direita*) e do IPD (*esquerda*) em função da 73
conversão na ATRP de MMA com **1**, **2** e **3**; $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] =$
1000/2/1 com 12 μmol de complexo em 95 °C.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.	28
Tabela 2. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo 3 .	32
Tabela 3. Valores teóricos e experimentais da Análise Elementar de C, N e H para os complexos 1 , 2 e 3 .	37
Tabela 4. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos 1 , 2 e 3 .	40
Tabela 5. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações teóricos para os complexos 1 , 2 e 3 e valores experimentais para o complexo 3 .	47
Tabela 6. Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos 1 , 2 e 3 e precursor.	52
Tabela 7. Dados da voltametria cíclica ^[a] para os complexos 1 , 2 e 3 .	56
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos calculados para a reação do EDA e NBE contendo os complexos 1 , 2 e 3 .	70
Tabela 9. ATRP de MMA usando os complexos 1 , 2 ou 3 .	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	<i>‘Atom transfer radical polymerization’</i>
EBiB	Etilbromo- α -isobutirato
MMA	Metacrilato de Metila
ROMP	<i>‘Ring-opening metathesis polymerization’</i>
EDA	Etildiazoacetato
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CD₂Cl₂	Diclorometano deuterado
NBE	Norborneno
PoliNBE	Polinorborneno
PoliMMA	Polimetacrilato de metila
PoliSt	Poliestireno
MeOH	Metanol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
E_{pa}	Potencial de Pico Anódico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
ΔE_p	Variação de Potencial
I_{pc}	Corrente de pico catódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
Pop	Pirrolidina
Pip	Piperidina
Pep	Peridroazepina
GPC	Cromatografia de permeação em gel
M_n	Massa molecular numérica média
IPD	Índice de polidispersidade
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
IL	Transferência de carga Intra-Ligante
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
CG	Cromatografia Gasosa
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
TMS	Trimetilsilano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Polimerização por abertura de anel via metátese – ROMP.....	18
1.2 Polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP.....	19
1.3 Polímeros mecanisticamente incompatíveis.....	21
1.4 O desafio da Catálise tandem.....	22
1.5 Planejamento do Catalisador.....	23
1.5.1 Rutênio.....	24
1.5.2 Ligantes: Arenos e aminas.....	24
2 OBJETIVOS.....	26
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Procedimentos Gerais.....	27
3.2 Instrumentação e análises.....	29
3.2.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica – (RPE).....	29
3.2.2 Análise elementar.....	29
3.2.3 Espectroscopia vibracional região do infra-vermelho - (FTIR).....	29
3.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN).....	29
3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....	30
3.2.6 Voltametria cíclica.....	30
3.2.7 Difração de raios-X – (DRX).....	30
3.2.8 Cromatografia de permeação em gel – (GPC).....	32
3.2.9 Detalhes computacionais.....	33
3.3 Síntese do complexo [RuCl₂(<i>p</i>-cimeno)]₂.....	33
3.4 Síntese dos complexos [RuCl₂(<i>p</i>-cimeno)(amina)].....	34
3.5 Reações de ROMP.....	35
3.6 Reações de ATRP.....	36
4.0 Resultados e discussão.....	37
4.1 Análise elementar.....	37

4.2 Caracterização dos complexos por FTIR.....	37
4.3 Caracterização dos complexos por RMN.....	40
4.4 Difração de raios-X.....	45
4.5 Caracterização dos complexos por UV-Vis.....	48
4.6 Voltametria Cíclica.....	55
4.7 ROMP de NBE.....	59
4.7.1 Investigação do mecanismo de ROMP usando os complexos 1, 2 e 3.....	65
4.8 ATRP de MMA.....	71
5.0 CONCLUSÃO.....	74
REFERENCIAS.....	76

1.0 INTRODUÇÃO

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

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

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

1.1 Polimerização por abertura de anel via metátese - ROMP

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

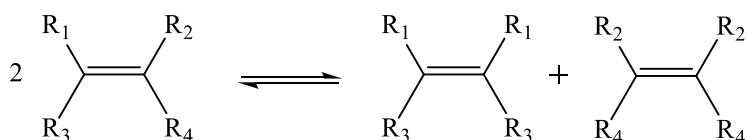


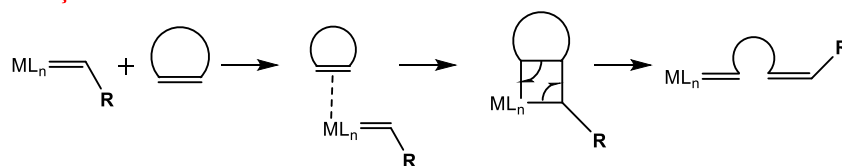
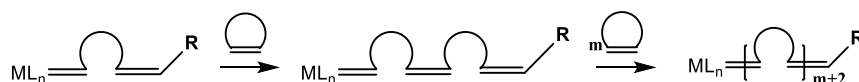
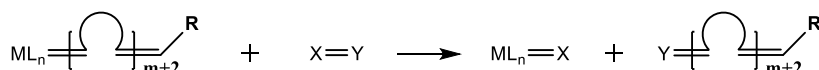
Figura 1. Ilustração da reação de metátese cruzada entre duas olefinas genéricas.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

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

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

Na etapa de propagação, a nova espécie metal carbeno reage com mais monômeros propagando a cadeia através da mesma sequência de reações de forma similar à etapa de iniciação. Este processo ocorre até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero, caracterizando uma polimerização viva (“living polymerization”). A reação pode ser finalizada pela adição de um agente de terminação de cadeia (**Figura 2**) [9-13].

Iniciação:**Propagação:****Terminação:****Figura 2.** Ilustração do mecanismo geral para a reação de ROMP.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

Uma grande vantagem da ROMP é que suas características podem ser ajustadas, permitindo um maior controle sobre a massa molar, a forma e a funcionalidade do polímero. Através da seleção do catalisador, a ROMP pode ser usada como uma polimerização viva sem a presença de reações secundárias e, consequentemente, polímeros com massas molares pré-determinadas e com baixa polidispersidade podem ser sintetizados [12-14], além da possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco através da adição sequencial de diferentes monômeros [15-16].

1.2 Polimerização radicalar por transferência de átomo - ATRP

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

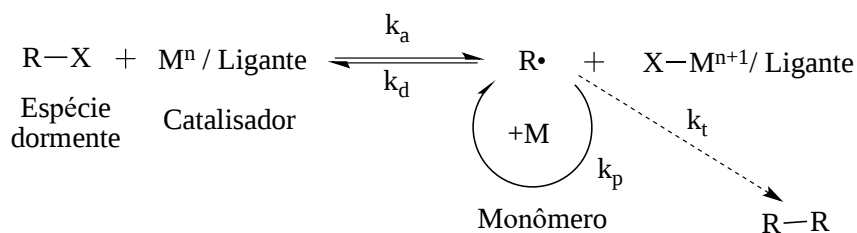


Figura 3. Ilustração do mecanismo geral para a reação de ATRP.

Fonte: Adaptado de MATYJASZEWSKI (2001).

O radical livre é originado com a cisão homolítica da ligação covalente carbono halogênio. Esta cisão corresponde à etapa de ativação. Na ATRP, a ativação é promovida por um metal de transição, o qual está coordenado a um ligante. Esta coordenação é necessária para tornar o complexo solúvel no meio orgânico. O halogênio se coordena ao centro metálico no estado de oxidação M^n provocando a cisão. Com isso, o composto orgânico passa a ser um radical livre, isto é, a espécie ativa da polimerização. O complexo, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade, M^{n+1} . Assim, o radical livre inicia a propagação, cujo crescimento é interrompido logo que a espécie ativa encontra um complexo M^{n+1} . O complexo oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez em uma espécie dormente. Nesse caso, o complexo sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação M^n (ou espécie ativadora) [17-19].

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

A ATRP tem se mostrado como uma rota sintética muito simples e adequada para se obter polímeros com arquiteturas complexas, assim como materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados. Além disso, a ATRP possibilita a incorporação de grupos funcionais nas extremidades das cadeias ou ao longo das cadeias poliméricas [19,21].

A desvantagem do método ATRP está relacionada ao uso do catalisador, que por ser um metal altamente redutor, exige cuidados com a manipulação e ambientes inertes, na ausência de oxigênio ou qualquer agente oxidante, que geram reações paralelas e diminuem o rendimento. Além disso, a grande quantidade de catalisador utilizada impregna uma coloração ao polímero, exigindo etapas posteriores de purificação [19,22].

1.3 Polímeros mecanisticamente incompatíveis

Copolímeros em bloco frequentemente exibem as propriedades individuais de cada um dos seus homopolímeros [23]. Além disso, copolímeros são utilizados para proporcionar um nível adicional de controle sobre a morfologia. A abordagem mais comum para a preparação de copolímeros em bloco, é a adição sequencial de dois monômeros diferentes. No entanto, quando são usados dois (ou mais) monômeros que não podem ser polymerizados pelo mesmo mecanismo, várias etapas são necessárias. Por exemplo, os copolímeros poli(estireno)-*b*-poli(norborneno) e poli(metacrilato de metila)-*b*-poli(norborneno) podem ser preparados através da combinação sequencial de ATRP com ROMP. Neste caso, norborneno foi polymerizado via ROMP e deve ser funcionalizado com um grupo contendo um haleto de alquila terminal e subsequentemente utilizado como um iniciador para a ATRP de metacrilato de metila, duas reações catalisadas por meio de um catalisador de Ru (**Figura 4**). Em adição aos copolímeros em bloco lineares, a combinação de várias técnicas de polymerização viva tem sido utilizada para preparar outros tipos de arquiteturas poliméricas com segmentos de monômeros mecanisticamente incompatíveis incluindo copolímeros triblocos, copolímeros grafitizados (ou enxertado) e os copolímeros estrela.

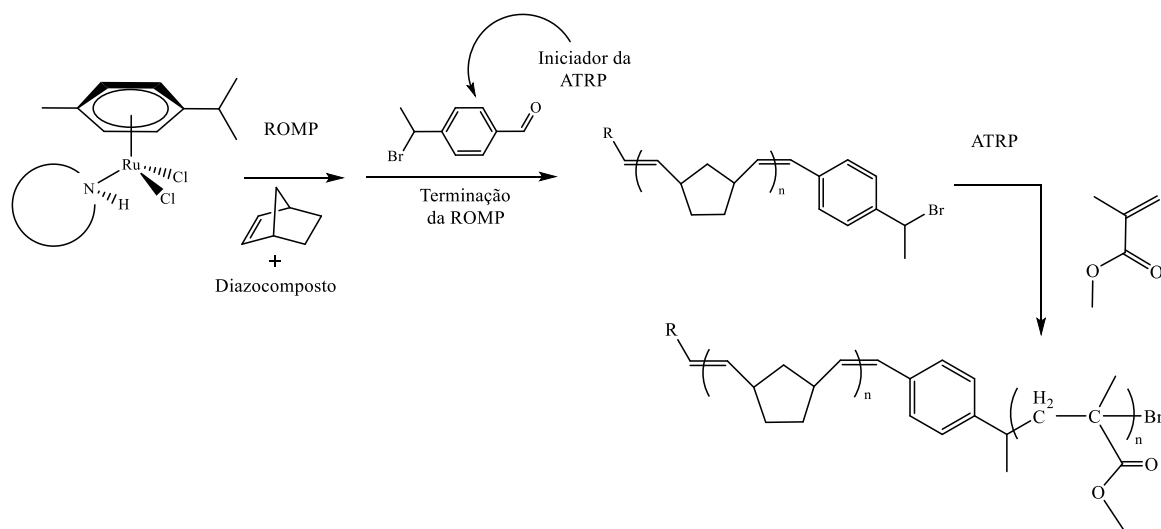


Figura 4. Exemplo de preparação de copolímero usando macroiniciador com o polinorborneno contendo um grupo funcional final ativo para ATRP.

Fonte: Adaptado de GRUBBS (2004).

1.4 O desafio da Catálise Tandem

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

O processo auto-tandem envolve dois ou mais mecanismos distintos, catalisados por um mesmo precursor catalítico. Todos os ciclos ocorrem espontaneamente por interação cooperativa das várias espécies (catalisador, substratos e outros reagentes) já presentes no meio reacional [22,24]. Neste processo, um substrato interage com um catalisador A, gerando o produto A, que entra em um segundo ciclo catalítico, para originar o produto B, na presença do mesmo catalisador A, ou A' (A' é um catalisador gerado a partir do mesmo precursor que origina A), como é mostrado na **Figura 5**.

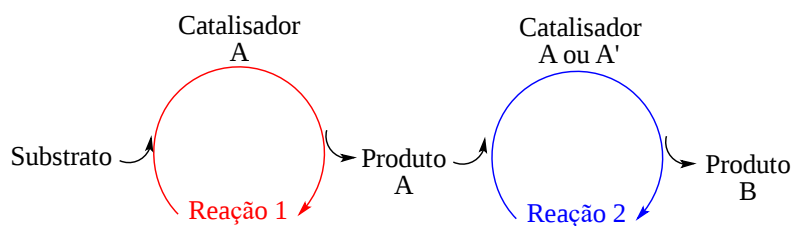


Figura 5. Ilustração do mecanismo de um processo auto-tandem.

Fonte: Adaptado de BERNAETS (2006).

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

Neste contexto, catalisadores são tradicionalmente sintetizados e otimizados para

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

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

1.5 Planejamento do Catalisador

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

No que se refere ao planejamento e desenvolvimento de catalisadores de compostos de coordenação para catalisar simultaneamente duas reações mecanisticamente distintas, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a escolha do metal, seu estado de oxidação e os ligantes coordenados ao centro metálico.

Em relação ao contexto de catalisadores planejados para mediar reações de ROMP e de ATRP individualmente, muitos complexos têm sido investigados [10-14,19,20]. No entanto, é válido lembrar que muitos complexos de metais de transição são muitas vezes inapropriados para serem utilizados como catalisadores por causa de suas afinidades por certos grupos funcionais presentes no substrato ou em outras moléculas presentes no meio.

1.5.1 Rutênio

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

Em especial, catalisadores de Ru^{II} apresentam-se altamente seletivos frente a substratos funcionalizados em reações de metátese, dada suas preferências eletrônicas por olefinas pois o íon Ru^{II} é um bom doador- π de elétrons com configuração $4d^6$ de spin baixo [10-12,14]. Tal característica torna os complexos de Ru^{II} uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP. Ainda, a necessidade da reversibilidade eletrônica dos catalisadores nas reações de ATRP, processo redox de um elétron que esses complexos experimentam durante uma polimerização radicalar controlada, elege os complexos de Ru^{II} como uma boa opção como catalisadores em potencial para ATRP, devido ao par redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ser facilmente obtido nesses complexos.

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

1.5.2 Ligantes: Aminas cíclicas e arenos

Os arenos são ligantes que se destacam na química de coordenação e na catálise homogênea devido a sintonia eletrônica e pela estabilidade que esta classe de compostos confere aos complexos organometálicos, em especial complexos de Ru^{II} . Os arenos possuem uma capacidade de modular a densidade eletrônica promovida entre os ligantes e o centro metálico (M) através de uma ligação de retrodoação de caráter π [31]. A

presença da ligação π areno- Ru^{II} exerce uma grande influência sobre a reatividade química dos compostos deste tipo. Existe um equilíbrio entre a ligação σ , formada pela interação dos orbitais moleculares $p\pi$ ligantes preenchidos, do areno, com o orbital σ receptor do rutênio. A retrodoação π da ligação envolve a interação de um orbital $4d^6$ do metal com a orbital $p\pi^*$, vazio, do areno. Os ligantes η^6 -arenos coordenam-se ao centro metálico ocupando três sítios de coordenação em uma estrutura conhecida como “*half sandwich*” comumente chamada de banqueta de piano, onde os outros três sítios vazios do metal podem ser ocupados por outros ligantes [32].

Apesar de as aminas alifáticas NR_3 só fazerem ligações- σ , a capacidade doadora- σ amina $\rightarrow$ M pode também ser modulada em função dos substituintes “R”; isto é, doadora- σ forte (com R = hidrocarbonetos saturados) ou fraca (com R = hidrocarbonetos aromáticos). As aminas só podem apresentar capacidade receptora- π quando fizerem parte de anéis aromáticos, tais como em compostos *N*-piridínicos. Dessa forma, aminas podem também ser empregadas como ligantes ancilares de forma similar aos arenos, apresentando também diferentes efeitos eletrônicos e estéricos [33-35].

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

2.0 OBJETIVOS

✓ **Objetivo Geral**

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

✓ **Objetivos específicos**

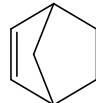
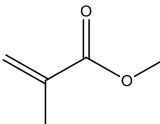
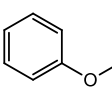
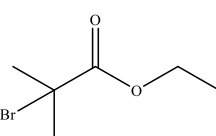
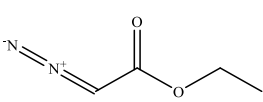
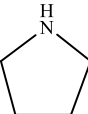
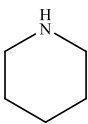
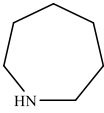
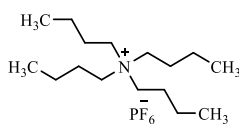
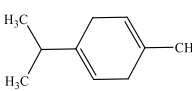
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{pirrolidina})]$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{piperidina})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{peridroazepina})]$ (**3**).
- ❖ Realizar estudos computacionais para a otimização das estruturas dos complexos **1**, **2** e **3** e investigar a composição dos orbitais moleculares e as principais transições eletrônicas nos complexos, bem como sua correlação com os dados experimentais através de cálculos teóricos.
- ❖ Aplicar os complexos sintetizados como precursores catalíticos em reações de ROMP de norborneno (NBE).
- ❖ Aplicar os complexos sintetizados como precursores catalíticos em reações de ATRP de metacrilato de metila (MMA).
- ❖ Estabelecer uma correlação entre as características dos polímeros isolados com as características dos complexos em ambas reações.
- ❖ Avaliar as massas moleculares e os índices de polidispersidade dos polímeros obtidos.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte, através de técnicas padrão de Schlenk. Utilizou-se o gás nitrogênio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados a linha de Schlenk. Para realização das sínteses e manipulações foram utilizados solventes de grau analítico/HPLC. Os reagentes pirrolidina (pop), piperidina (pip), peridroazepina (pep), cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), α -terpineno, metanol (MeOH), etanol (EtOH), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$), norborneno (NBE) e etildiazoacetato (EDA) foram utilizados como recebidos, com suas propriedades descritas na **Tabela 1**. O diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco com hidreto de cálcio (CaH_2) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. O metacrilato de metila (MMA) foi previamente lavado com solução saturada de hidróxido de sódio (NaOH) e seco com sulfato de sódio (NaSO_4) antes de ser destilado.

Tabela 1. Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)
Norborneno	94,15		99 %	44-46	96	-
Metacrilato de Metila (MMA)	100,12		99%	-48	100	0,936
Anisol (metoxibenzeno)	108,14		99 %	-37	154	0,99
Etil α-bromoisobutirato (EBib)	195,05		98%	-	65-67	1,329
Etildiazoacetato (EDA)	114,10		99%	-22	140-141	1,085
Pirrolidina	71,12		99 %	-63	87	0,86
Piperidina	85,15		99%	-7	106	0,86
Peridroazepina	99,17		99%	-37	142,6	0,88
Cloreto de Rutênio hidratado	207,43	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40-49 %	-	-	3,3
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆)	387,43		98 %	244	-	-
α-terpineno	136,23		97%	-213	-99	0,85

3.2 Instrumentação e análises

3.2.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A medida de RPE foi realizada em um espectrômetro Bruker ESR 300E, fonte de microondas de banda-X ER 041 XK, controlador de temperatura B-VT 200 acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. Para análise, a amostra sólida foi registrada a temperatura do nitrogênio líquido. Este equipamento encontra-se na Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo.

3.2.2 Análise Elementar

Os teores dos elementos C, H e N foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo, utilizando o equipamento da Perkin-Elmer modelo CHN 2400; ou na Central Analítica do IQSC, utilizando o equipamento da CE Instruments modelo EA110 CHNS-O.

3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

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

3.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (operando na frequência de 400,13 e 162 MHz, respectivamente; 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.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração $1,0 \times 10^{-4}$ M dos compostos em diclorometano (CH_2Cl_2) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 800 a 200 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV-2600. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.6 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 com módulo de impedância, operando no software Mestre Nova 2.1.3. Os experimentos foram realizados em contendo CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos de 1×10^{-3} mol L^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu_4PF_6) ($0,1$ mol L^{-1}) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.7 Difração de Raio-X – (DRX)

As medidas de difração de raio-X foram realizadas em um Difratorômetro de Raios X, Bruker, D8 Advance. (Cristais laranja do complex **3** foram obtidos por uma evaporação lenta em solução de CHCl_2 a temperatura ambiente. O conjunto de dados

foram obtidos usando radiação Mo-K α (λ = 71.073 pm) em um Duo difratômetro BRUKER APEX II Duo diffractometer. Procedimentos padrões foram aplicados para a correção de absorção e redução dos dados [36]. A estrutura foi elucidada com SHELXS97 usando métodos diretos [37] e todos os átomos não-hidrogênios foram refinados com parâmetros de deslocamentos anisotrópicos de deslocamentos com SHELXL2014 [37]. Hidrogênios foram localizados em posições idealizadas usando SHELXL2014 [37]. A estrutura absoluta mostrou um valor de 0,011(17) e foi refinado como uma inversão de 2-componentes. Mais detalhes do conjunto de dados e determinação da estrutura estão na **Tabela 2**. 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.

Tabela 2. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **3**.

Parâmetros	3
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₇ Cl ₂ NRu
Massa molecular	405,35
Temperatura (K)	296(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema do cristal	Monoclinico
Grupo Espacial	P21/n
<i>a</i> (Å)	12,8893(7)
<i>b</i> (Å)	14,9977(7)
<i>c</i> (Å)	18,6020(10)
β (°)	95,688(2)
<i>V</i> (Å) ³	3578,2(3)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} (mg m ⁻³)	1,505
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,166
θ intervalo para coleta de dados (°)	1,748 a 26,401
Tamanho do cristal (mm ³)	0,506 x 0,305 x 0,089
Número de reflexões coletadas	71224
Número de reflexões independentes/ <i>R</i> _{int}	7323/0.0255
Dado / restrições / número de parâmetros	7323/14/392
Índice <i>R</i> final [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0263, w <i>R</i> ₂ = 0,0506
<i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ = 0,0347, w <i>R</i> ₂ = 0,0574
GOF	1,145
Maior diferença entre pico e hole (eÅ ⁻³)	0,466 e -0,385

3.2.8 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

As massas moleculares e a distribuição da massa molecular dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um desgaseificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, Ø = 8,0 mm).

O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a 40 °C com um fluxo de 1,0 mL min⁻¹. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA e, de poliSt para os polímeros de poliNBE obtidos. Para análises, as amostras dos polímeros retiradas diretamente da reação foram solubilizadas em THF e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 µm) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.2.9 Detalhes computacionais

A estrutura dos compostos em estudo foi otimizada e suas frequências vibracionais calculadas usando a teoria da densidade funcional (DFT) no nível do M06 funcional [38], implementado em Gaussian 09, [39] usando o conjunto de base DGDZVP. As estruturas foram resolvidas usando o modelo IEFPCM [40]. A partir da análise dos parâmetros termodinâmicos obtidos pela análise do espectro vibracional dos complexos e seus diferentes possíveis intermediários, foi possível avaliar o mecanismo de ROMP iniciado pelos complexos **1**, **2** e **3**.

3.3 Síntese do complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂

Segundo método descrito por WINKHAUS e SINGER [41] para obtenção do complexo precursor (**Figura 6**), a um balão de duas bocas de 150 mL foram realizados três ciclos de vácuo/gás e adicionado etanol (25 ml) previamente desairado seguido da adição de 1,0 g de RuCl₃·3H₂O (3,825 mmol). Após a solubilização do sólido foram adicionados 1,36 mL de α -terpineno (8,414 mmol). O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecido em banho termostatizado até temperatura de refluxo por 4 horas. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente, em seguida reduziu-se o volume pela metade sob vácuo e manteve-se o balão reacional sob refrigeração overnight (**Figura 7**). O sólido marrom-avermelhado obtido, foi filtrado via cânula e lavado com 30 mL de éter previamente desairado. O produto foi seco sob vácuo por 2 horas e pesado, apresentado um rendimento de 82%.

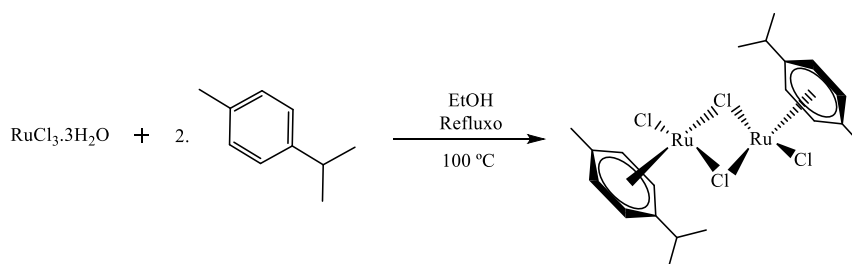


Figura 6. Reação de formação do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$.

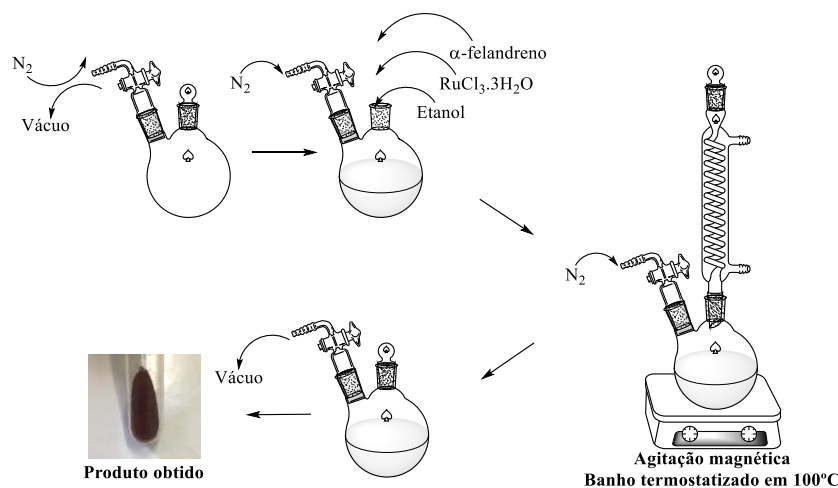


Figura 7. Protocolo de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$.

3.4 Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$

A reação de obtenção dos complexos de interesse (**Figura 8**) foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: 25 mL de diclorometano seco e previamente desairado foram adicionados a um balão de duas bocas mantido sob atmosfera inerte, em seguida adicionou-se 200 mg (3,268 mmol) do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$. Após a solubilização do composto, adicionou-se 7,191 mmol da respectiva amina (pop; 60 μL ; pip 71 μL e pep 81 μL). A reação ocorreu sob sistema de refluxo e agitação magnética. Para controle da temperatura de refluxo manteve-se o frasco reacional em banho termostatzado a 80 °C durante 4 horas. (**Figura 9**) A solução laranja-avermelhada formada foi totalmente reduzida para obtenção do produto final, um sólido laranja. O produto obtido foi lavado via cânula com éter gelado e previamente desairado e seco sob vácuo e obteve-se um rendimento de 77% para **1**, 76% para **2** e 78% para **3**.

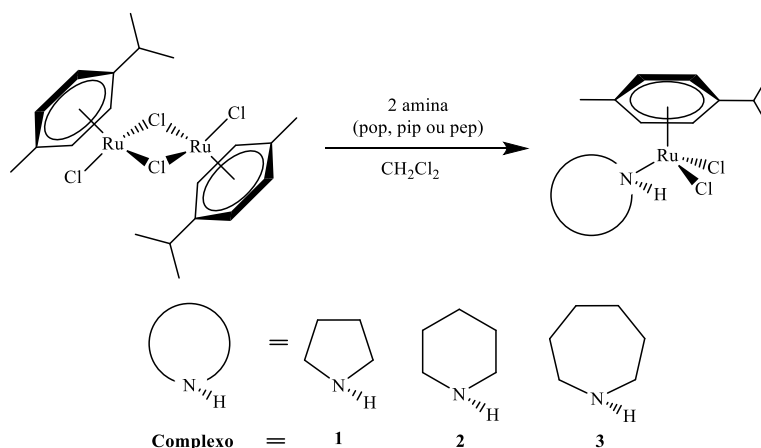


Figura 8. Reação de formação dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$.

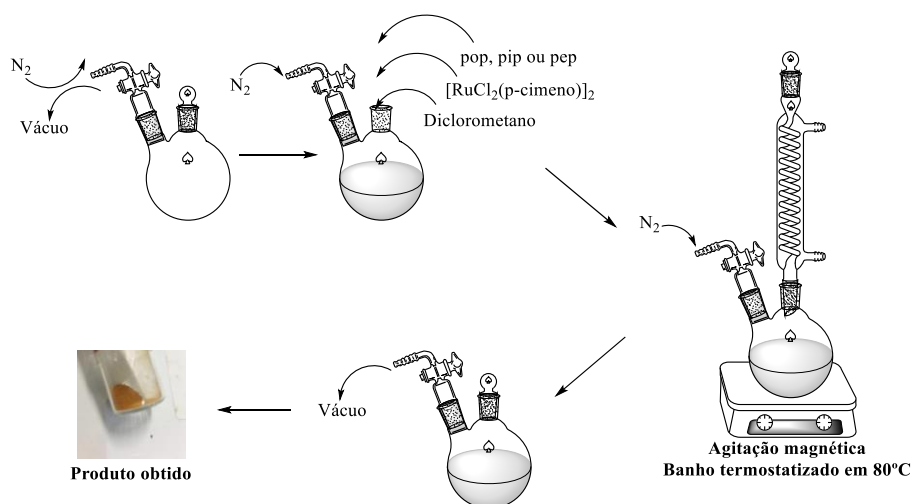


Figura 9. Protocolo de síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$.

3.5 Reações de ROMP

Para realização das reações de ROMP, dissolveu-se 1,1 μmol de complexo em CHCl_3 (2 mL) com uma quantidade apropriada de monômero (NBE), seguido pela adição de EDA, sob atmosfera inerte. A mistura reacional foi agitada durante em períodos de 5, 15, 30 e 60 minutos, a 25°C (**Figura 10**). Ao final do tempo determinado adicionaram-se 5 mL de de MeOH e o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco numa estufa de vácuo a 40 °C até apresentar massa constante. Os rendimentos relatados são valores médios das reações catalíticas executadas em duplicata com um erro de 10% no máximo. Os poliNBE isolados foram dissolvidos em THF para os dados de GPC.

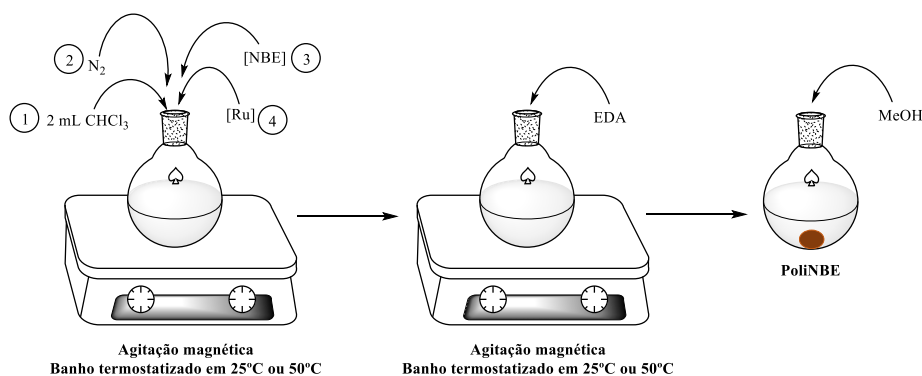


Figura 10. Protocolo das reações de ROMP.

3.6 Reações de ATRP

Em um experimento típico de ATRP, 15 mg de complexo (1, 2 ou 3) foram colocados em um tubo de Schlenk contendo uma barra magnética e vedado por um septo de borracha. Três ciclos de vácuo/gás foram realizados antes de serem adicionadas quantidades apropriadas de monômero (MMA) (8,0 a 10,6 mmol), iniciador (EBiB) (0,003 mmol a 0,004 mmol), 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 areia previamente aquecido até à 95°C (**Figura 11**). As alíquotas foram retiradas sistematicamente da reação após intervalos de tempo e diluídas em THF. Parou-se a polimerização quando a mistura reacional se tornou muito viscosa. Acompanhou-se a conversão dos polímeros por cromatografia gasosa (CG) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos através da cromatografia por permeação em gel (GPC).

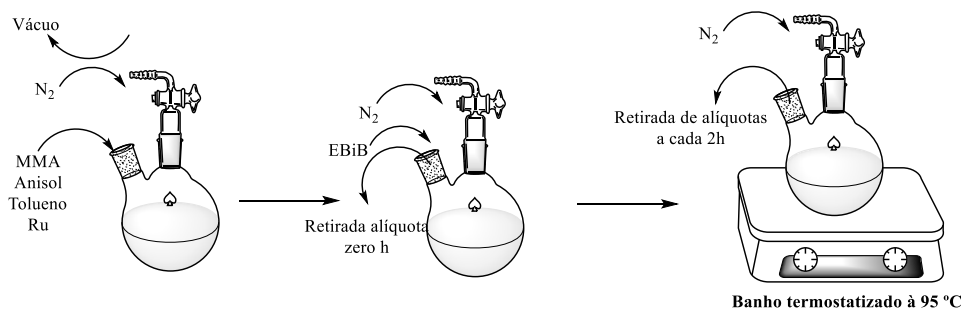


Figura 11. Protocolo das reações de ATRP.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Elementar

A **Tabela 3** apresenta os valores teóricos e experimentais referentes ao teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nos complexos **1**, **2** e **3** com as respectivas fórmulas moleculares, $C_{14}H_{23}Cl_2NRu$, $C_{15}H_{25}Cl_2NRu$ e $C_{16}H_{27}Cl_2NRu$. Os valores referentes aos átomos de rutênio e cloro não foram avaliados. Os valores experimentais aproximaram-se dos teóricos para os três complexos, em relação aos teores de C, H e N. Estes resultados sugerem a obtenção de compostos puros, já que os valores determinados experimentalmente mantiveram-se extremamente próximos dos valores teóricos. A coerência dos resultados também sugere que houve o rompimento do precursor dimérico para gerar espécies mononucleares pela coordenação de uma amina em cada centro de rutênio.

Tabela 3. Valores teóricos e experimentais da análise elementar de C, N e H para os complexos **1**, **2** e **3**.

Complexo	Teor (%)	Teórico (%)	Experimental (%)
1	C	44,57	44,34
	H	6,14	5,95
	N	3,71	3,68
2	C	46,04	45,95
	H	6,44	6,34
	N	3,58	3,52
3	C	47,41	47,78
	H	6,71	6,48
	N	3,46	3,41

4.2 Caracterização dos Complexos por FTIR

Os espectros na região do infravermelho para os complexos **1**, **2** e **3** são apresentados nas **Figuras 12-14** juntamente com os espectros vibracionais do complexo precursor e seus respectivos ligantes, a fim de obter um parâmetro comparativo entre

complexos planejados e espécies precursoras. Os valores de número de onda das principais bandas que caracterizam a formação dos complexos estão sumarizados na **Tabela 4**.

Os espectros de FTIR das aminas apresentam uma banda característica do estiramento $\nu(\text{N-H})$ na região de $3264\text{--}3277\text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar também, a presença desta banda nos complexos formados, situadas entre 3246 e 3267 cm^{-1} . O deslocamento para maior número de onda da banda referente ao estiramento $\nu\text{N-H}$ nos três complexos em comparação ao ligante livre, dá indícios da sua coordenação ao centro metálico. Bandas referentes aos estiramentos de grupos presentes no *p*-cimeno também foram observadas nos complexos sintetizados como, $\nu(\text{C-H sp}^2)$ (3042 a 3054 cm^{-1}) e $\nu(\text{C=C})$ (874 a 1463 cm^{-1}). A partir das bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H sp}^3)$ (2950 a 2846 cm^{-1}) presente nos três complexos, que podem ser atribuídas aos grupos metílicos do ligante *p*-cimeno, bem como ao anel alifático das aminas, pode-se verificar a presença destes grupos nos complexos formados. A presença destes estiramentos indica que após a rompimento da espécie dimérica, o ligante *p*-cimeno permaneceu na esfera de coordenação do composto formado.

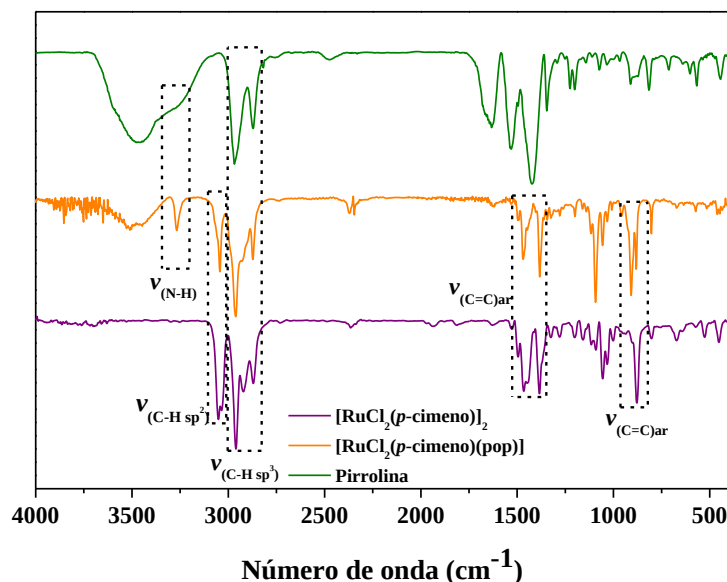


Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (roxo), complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pop})]$ (laranja) e da pirrolidina (verde).

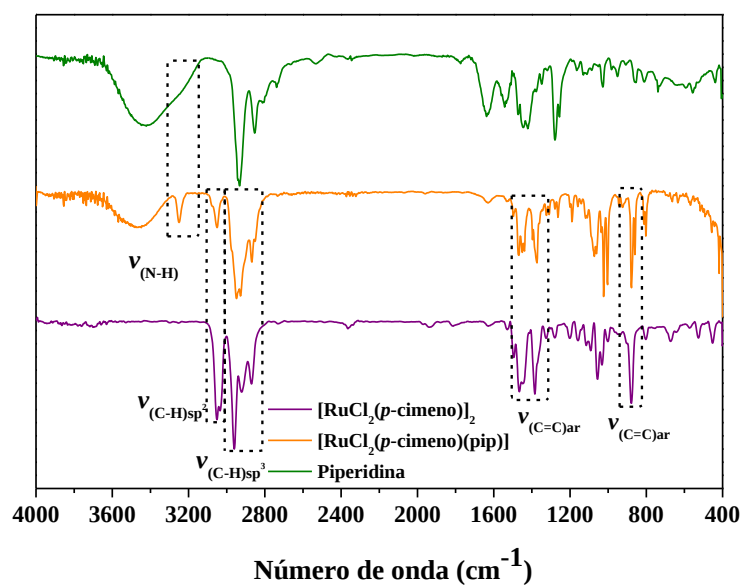


Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ (roxo), complexo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})(pip)]$ (laranja) e da piperidina (verde).

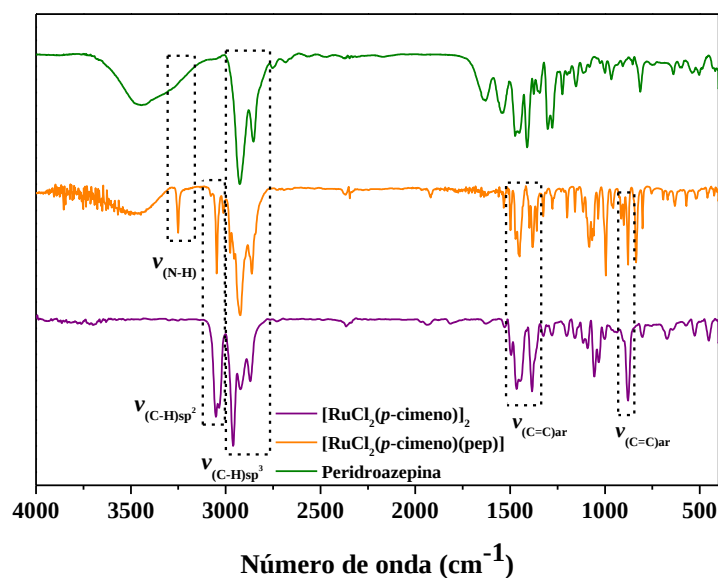


Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho do precursor $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ (roxo), complexo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})(pep)]$ (laranja) e da peridoroazepina (verde).

Tabela 4. Valores das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos **1**, **2** e **3**.

Complexo	Bandas/atribuições (cm ⁻¹)
1	3267 $\nu(\text{N-H})$
	3042 $\nu(\text{C-H})$ sp ²
	2963-2861 $\nu(\text{C-H})$ sp ³
	1496-1380 e 906 $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$
2	3246 $\nu(\text{N-H})$
	3049 $\nu(\text{C-H})$ sp ²
	2947-2867 $\nu(\text{C-H})$ sp ³
	1491-1369 e 882 $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$
3	3246 $\nu(\text{N-H})$
	3054 $\nu(\text{C-H})$ sp ²
	2933-2846 $\nu(\text{C-H})$ sp ³
	1463-1359 e 881 $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$
Precursor	3046 $\nu(\text{C-H})$ sp ²
	2950-2862 $\nu(\text{C-H})$ sp ³
	1463-1359 e 874 $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$

4.3 Caracterização dos Complexos por RMN

Inicialmente, a natureza diamagnética do precursor e dos complexos **1**, **2** e **3** foi avaliada por ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Os complexos isolados não mostraram sinais no espectro de EPR, sugerindo que o centro de rutênio apresenta uma configuração d⁶ de spin baixo no estado de oxidação +2.

Posteriormente, o complexo precursor foi caracterizado por RMN de ¹H em CDCl₃ (**Figura 15**), no qual o espectro está de acordo com a literatura [41]. Os hidrogênios metílicos do anel do *p*-cimenol aparecem como um singlete em 2,16 ppm para o CH₃ ligado diretamente no anel aromático e um dubleto em 1,28 ppm referente aos

dois CH₃ do grupo isopropil. O hidrogênio –CH do grupo isopropil aparece como um septeto em 2,92 ppm, enquanto os hidrogênios do anel aromático aparecem em uma região mais deslocada na forma de um duplo duplete entre 4,34-5,48 ppm.

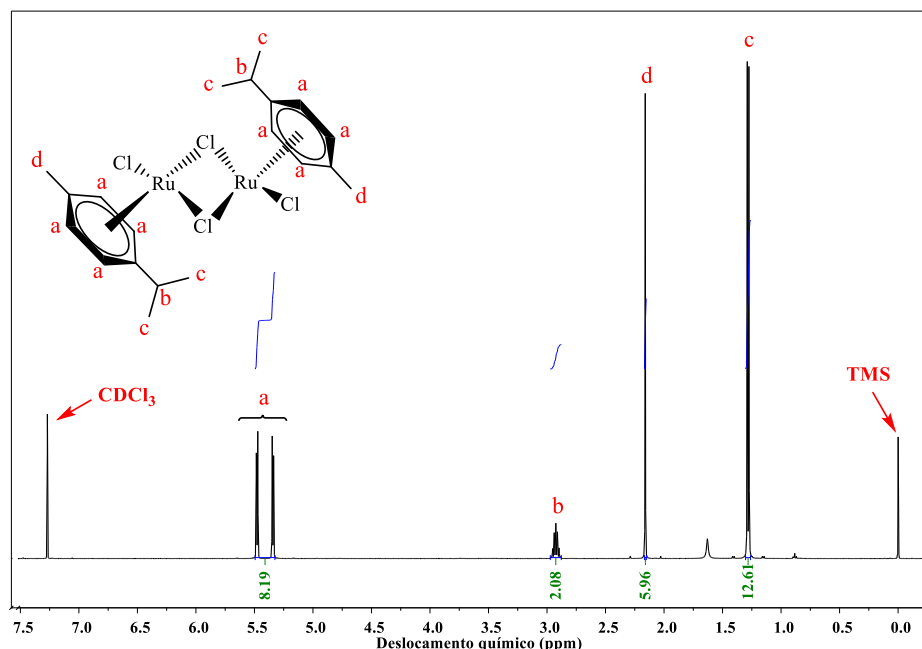


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H do complexo [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ em CDCl₃ e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

Os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados por RMN de ¹H em CDCl₃, como mostrado nas **Figuras 16 a 18**. Os hidrogênios metílicos do anel do *p*-cimeno aparecem como um singlete em 2,22 ppm para o CH₃ ligado diretamente no anel aromático e um duplete em 1,30 ppm referente aos dois CH₃ do grupo isopropil. O hidrogênio CH do grupo isopropil aparece como um septeto em 3,02 ppm. Seguindo para a região de baixo campo, os hidrogênios do anel do *p*-cimeno são observados na região entre 5,26–5,30 ppm como um singlete (4H) para o complexo **1** e um duplete (4H) para o complexo **2** e **3**. Todos os complexos apresentaram multipletos na região entre 1,4–4,0 ppm atribuídos a presença dos hidrogênios dos grupos metilênicos (CH₂) do anel das aminas cíclicas.

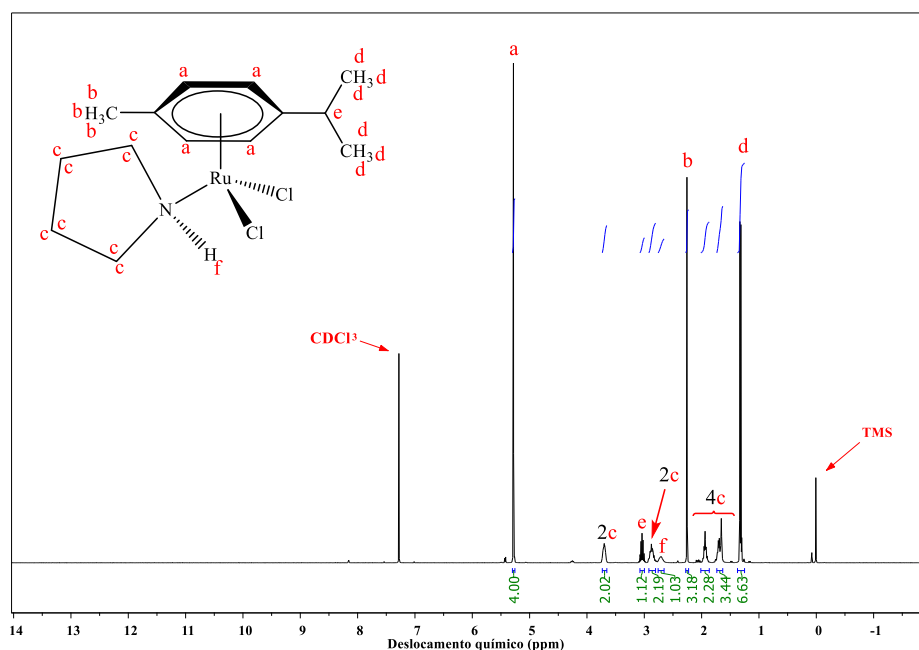


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pop})]$ (1) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

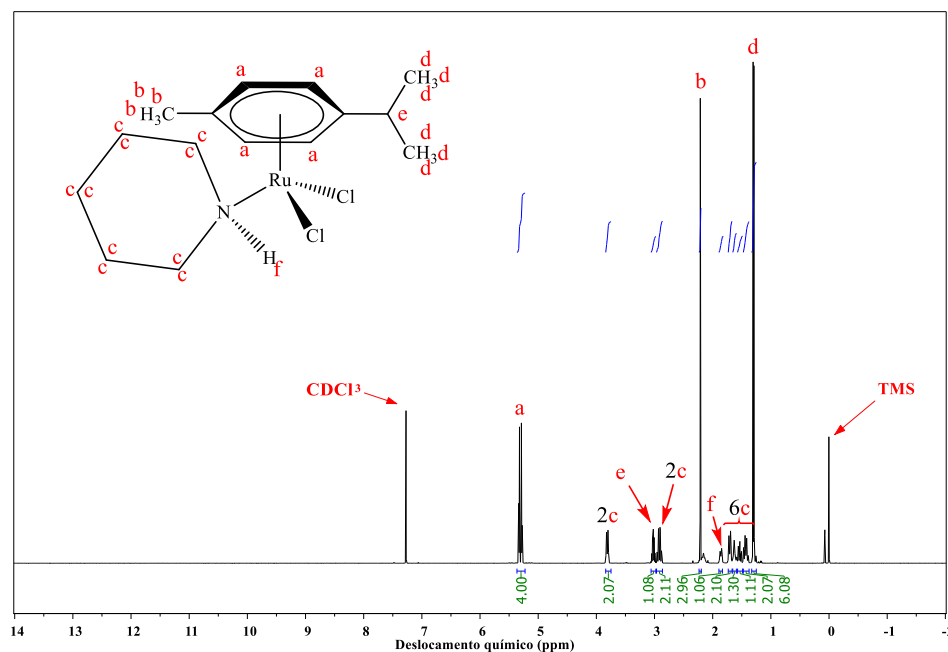


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$ (2) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

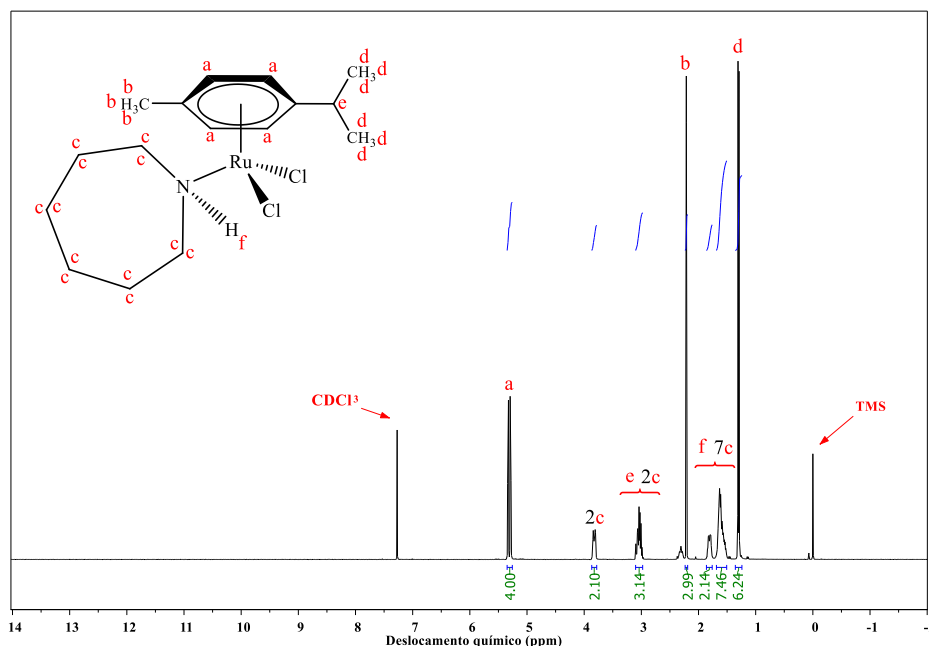


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pep})]$ (**3**) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

Os complexos **1**, **2** e **3** também foram caracterizados por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ em CDCl_3 como mostra as **Figuras 19 a 21**. O complexo **1** apresentou dez sinais referentes aos átomos de carbono do ligante *p*-cimeno, enquanto os complexos **2** e **3** apresentaram onze sinais em uma região entre 105,00-18,32 ppm. Os sinais referentes ao ligante *p*-cimeno foram observados nos mesmos valores de deslocamento químico para todos os complexos, indicando uma similaridade entre as estruturas geométricas dos compostos obtidos. Os carbonos metílicos aparecem em 21,87 ppm e os isopropílicos em 28,86 ppm. O carbono –CH do grupo isopropil aparece em δ 55,67 ppm enquanto os carbonos do anel aromático apresentam sinais entre 77,83-105,00 ppm. Os carbonos metilênicos das aminas cíclicas apresentam sinais em regiões menos deslocadas que compreende a região entre δ 18,21-30,77 ppm.

Sendo assim, os dados de RMN de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ provam que houve a coordenação de uma amina ao centro de rutênio, sugerindo a formação dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$. Além disso, a alta similaridade nos espectros de RMN de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtidos para os complexos **1**, **2** e **3**, também indica que a estrutura geométrica adotada pelos compostos é muito semelhante, já que os sinais indicam que os hidrogênios presentes na estrutura devem estar em ambientes químicos similares.

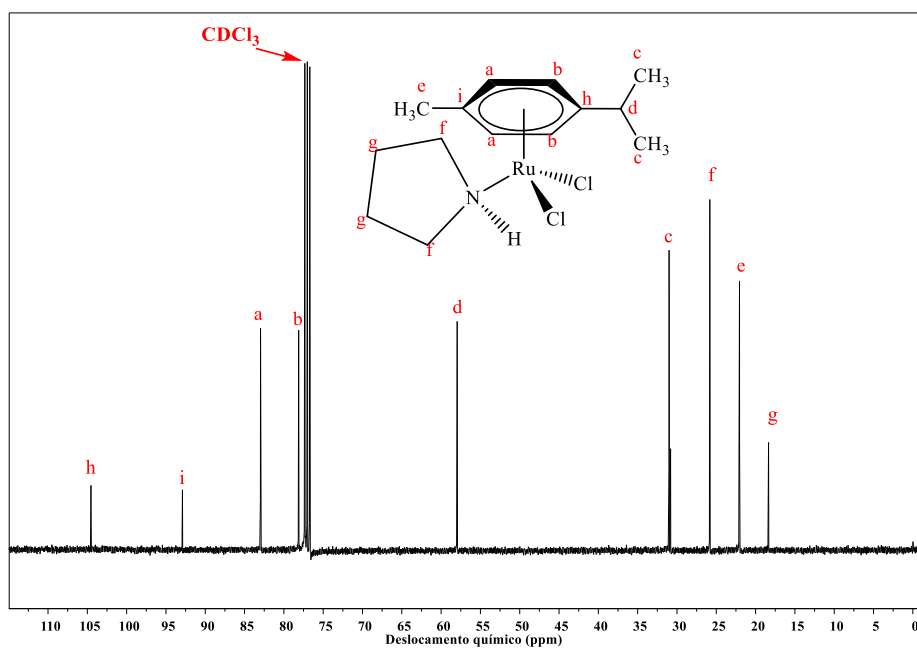


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pop})]$ (1) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

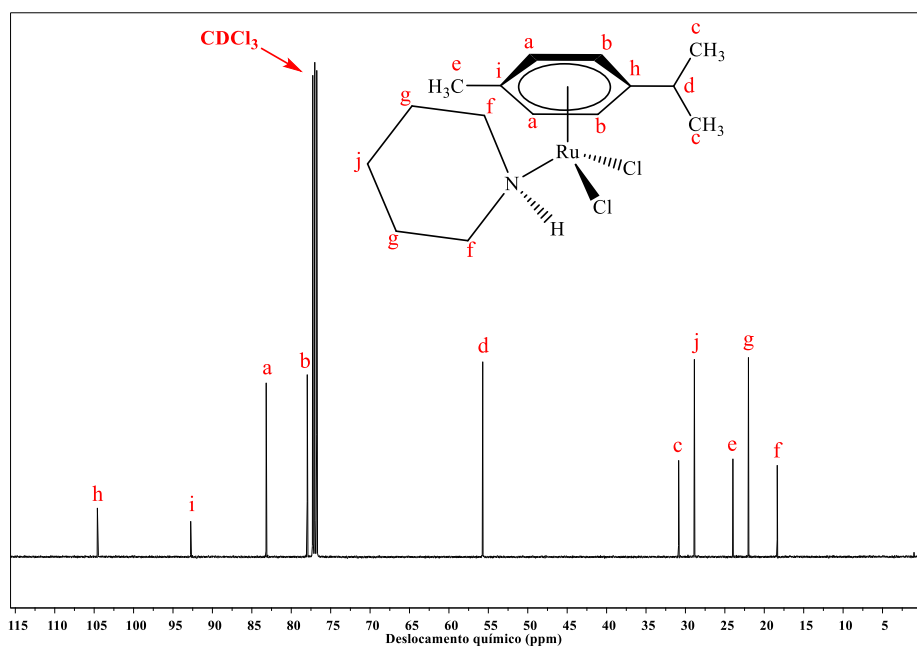


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$ (2) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

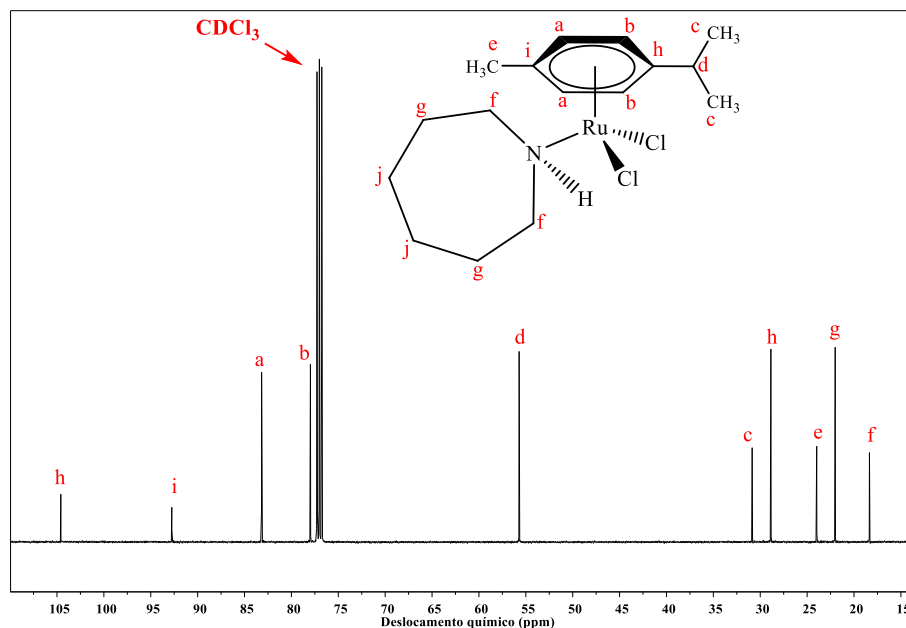


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{pep})]$ (**3**) em CDCl_3 e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

4.4 Difração de raios -X

O cristal do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{pep})]$ (**3**) foi obtido por evaporação lenta do complexo em solução de diclorometano e teve sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X em monocristal. A estrutura do complexo consiste no anel do *p*-cimeno neutro ligado ao rutênio com dois cloretos e um ligante amina que completa a esfera de coordenação. A estrutura molecular do complexo **3** com cada átomo devidamente identificado é apresentado na **Figura 22**. O resumo do refinamento da estrutura do monocristal determinada por raio-X é apresentado na **Tabela 2** e os parâmetros de ângulo e comprimento de ligação selecionados são apresentados na **Tabela 5**.

O complexo cristaliza no grupo espacial $P21/n$. O ligante *p*-cimeno está coordenado ao átomo de rutênio com uma hapticidade η^6 e apresenta uma distância de ligação rutênio-centroide do anel de 1,6633(10) Å, onde o comprimento de ligação $\text{Ru}-\text{C}_{(1-6)}(p\text{-cymeno})$ varia em um intervalo estreito de 2,162(2)–2,196(2), indicando uma disposição simétrica relativa dos átomos de carbono do anel aromático em relação ao átomo de rutênio.

O complexo adota uma típica conformação “*half-sandwich*”, usualmente conhecida como banqueta de piano, com dois átomos de Cl e um de N na base da estrutura. O comprimento de ligação Ru(1)–N(1) é de 2,174(2), enquanto o comprimento de ligação determinado para Ru–Cl é de 2,4164(7) e 2,4179(7) Å para Ru(1)–Cl(1) e Ru(1)–Cl(2), respectivamente. Os comprimentos de ligação Ru–N e Ru–Cl são comparáveis aos encontrados em complexos similares relatados na literatura [42].

O ângulo de ligação Cl–Ru–Cl para o complexo **3** é análogo com a maioria das estruturas identificadas previamente, sendo 86.82(3)°, enquanto o ângulo de ligação Cl–Ru–N apresenta valores de 81,80(6)° e 82,35(6)° para Cl1–Ru1–N(1) e Cl2–Ru1–N(1), respectivamente. Idealmente, a soma de todos os três ângulos L–M–L deve ser igual a 270° com cada ângulo apresentando um valor de 90° [43] em um complexo octaédrico no qual o ligante areno ocupa uma face da estrutura. O complexo **3** exibe uma soma de 251°, uma conformação ainda mais distorcida da geometria ideal apresentada por análogos terciários.

Considerando que os complexos **1**, **2** e **3** apresentam alta similaridade espectroscópicas, os complexos **1** e **2** devem assumir uma estrutura geométrica similar ao complexo **3**. Entretanto, detalhes computacionais foram realizados para confirmar a provável similaridade entre as estruturas dos três complexos (**Tabela 5**) e, as suas estruturas otimizadas estão apresentadas na **Figura 23**.

Analizando os resultados de otimização estrutural dos complexos **1**, **2** e **3**, a partir de estudos computacionais, foi observado que a geometria banqueta de piano representa uma energia mínima para cada um destes complexos (**Figura 23**). Os valores de comprimento e ângulo de ligação determinados experimentalmente para o complexo **3** apresentam discrepâncias menores que 3,51% em comparação aos parâmetros teóricos determinados. Os baixos valores de discrepância entre os parâmetros experimentais e os determinados teoricamente (**Tabela 5**), permitem uma aproximação mais confiável dos comprimentos e ângulos de ligação previstos para **1** e **2**.

Variações mínimas em relação aos ângulos e comprimentos de ligação podem ser observadas entre os complexos **1**, **2** e **3**. Há uma tendência entre o tamanho do anel da amina cíclica e a variação sistemática dos parâmetros geométricos. Vale destacar o comprimento da ligação Ru–N1 que diminui com o acréscimo de grupos –CH₂ no anel da amina. Esta característica deve estar relacionada com o aumento do poder σ-doador que estabelece uma ligação mais efetiva entre o ligante e o centro metálico. A similaridade

entre os parâmetros de ligação observados para os três complexos corrobora com os espectros de FTIR e RMN que preveem estruturas geométricas e composição dos orbitais moleculares muito semelhantes entre **1**, **2** e **3**.

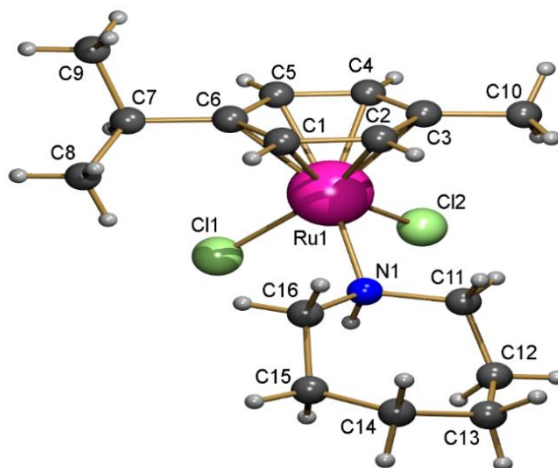


Figura 22. Estrutura cristalina e molecular do complexo **2**. Os grupos metilenos para a amina pep são desordenados com ocupações 0,807:0,193. Apenas uma das duas moléculas na unidade assimétrica é apresentada.

Tabela 5. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações teóricos para os complexos **1**, **2** e **3** e valores experimentais para o complexo **3**.

Parâmetro geométrico	Teórico (1) (UPBE0) ^b	Teórico (2) (UPBE0) ^b	Teórico (3) (UPBE0) ^b	Experimental ^a (3)	Discrepância (3) (%)
Ru1–Cnt ^c	1,7229	1,7305	1,7217	1,6633(10)	3,51
Ru1–Cl1	2,4639	2,4596	2,4626	2,4164(7)	1,91
Ru1–Cl2	2,4590	2,4596	2,4616	2,4179(7)	1,81
Ru–N1	2,2052	2,1895	2,1767	2,174(2)	0,12
Cl1–Ru1–Cl2	90,758	88,281	88,180	86,82(3)	1,57
Cnt–Ru1–Cl1	124,182	126,213	127,152	129,86	-2,08
Cnt–Ru1–Cl2	128,220	127,517	126,518	127,46	-0,74
Cnt–Ru1–N1	129,791	133,630	134,384	131,63	2,09

^aValores para duas moléculas cristalográficas independentes. ^bmolécula isolada (em parêntes, valores para o composto solvatado). ^cCnt = centroide do η⁶-*p*-cimeno.

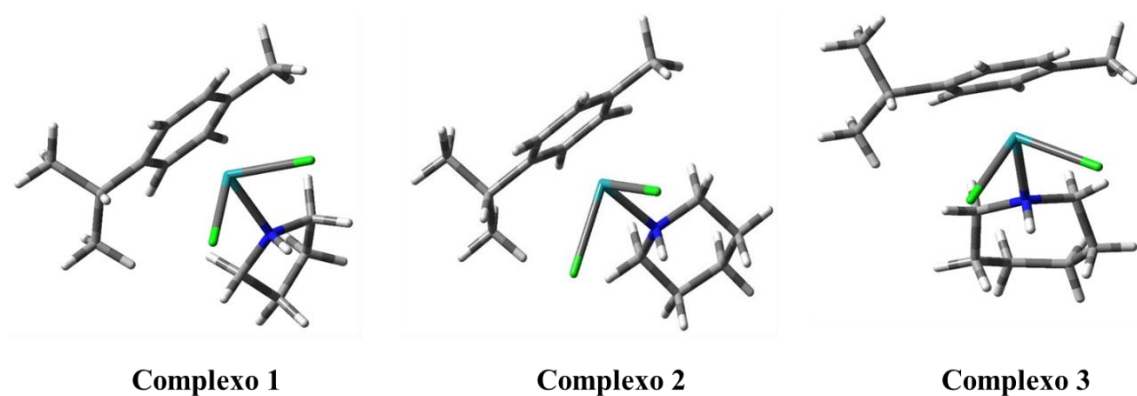


Figura 23. Estruturas otimizadas por cálculos teóricos dos complexos 1, 2 e 3.

4.5 Caracterização dos complexos por UV-Vis

A fim de relacionar as energias associadas as transições eletrônicas presentes nos compostos sintetizados, foi realizada a espectroscopia eletrônica do complexo precursor. A **Figura 24** apresenta o espectro eletrônico do ligante *p*-cimeno plotado juntamente com o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$. O espectro do ligante livre apresenta duas bandas de absorção intensas na região do ultravioleta com máximos em 266 nm ($\epsilon = 0,33 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 273 nm ($\epsilon = 0,27 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuídas à transições de carga intra ligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. O complexo precursor apresenta duas bandas características, uma banda em 338 nm ($\epsilon = 0,46 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), e outra banda em 448 nm ($\epsilon = 0,62 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que podem ser atribuídas a uma transferência de carga metal-ligante $d \rightarrow \pi^*$ [44]. As bandas presentes em 236 nm ($\epsilon = 1,12 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 268 nm ($\epsilon = 1,09 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) podem ser atribuídas a transições IL do *p*-cimeno, que podem ter sofrido um deslocamento hipsocrômico, dando indícios da coordenação do ligante aos centros metálicos.

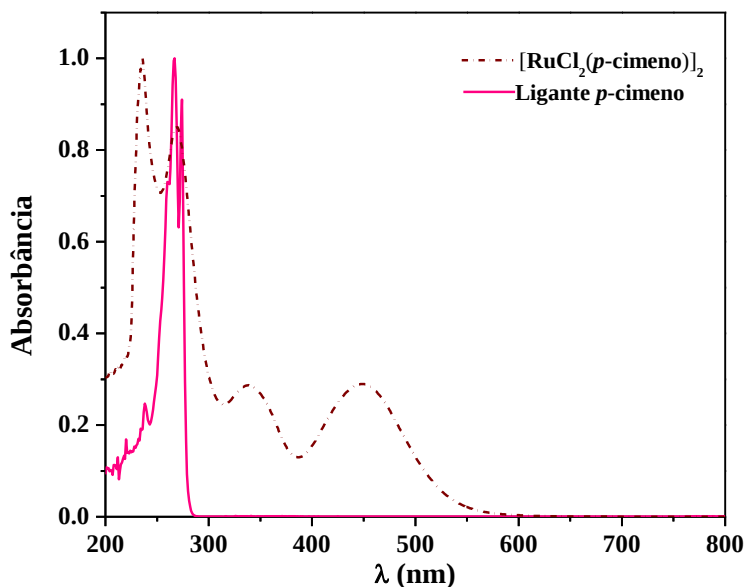


Figura 24. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo precursor e o ligante *p*-cimeno em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A formação dos complexos **1**, **2** e **3** também foi analisada por espectroscopia eletrônica. Os espectros eletrônicos foram obtidos na região entre 200-800 nm usando CHCl_3 como solvente. Para obtenção de um parâmetro comparativo, os espectros eletrônicos de cada complexo sintetizado, ligante e precursor, foram plotados em um único gráfico (**Figura 25-27**) e as atribuições das principais bandas estão sumarizadas na **Tabela 6**.

O espectro da amina livre apresenta apenas uma banda de absorção intensa na região do ultravioleta com máximo em 229 nm ($\epsilon = 0,2 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuída à transição intraligante (IL) $n \rightarrow \sigma^*$ [45]. Os complexos **1**, **2** e **3** apresentam uma banda intensa de absorção na região de 226 nm ($\epsilon = 1,03 \text{ L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correspondente a transição de carga intra-ligante provavelmente relacionadas a transferência IL da amina e/ou do *p*-cimeno. Outras duas bandas de menor energia em 337 nm ($\epsilon = 0,33 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 0,36 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon = 0,34 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para **1**, **2** e **3** respectivamente) e outra banda em 408 nm ($\epsilon = 0,26 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com um ombro em 454 nm ($\epsilon = 0,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para **1** e $0,22 \epsilon = 0,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para **2** e **3**) provavelmente são atribuídas a transições de transferência de carga $d\pi (\text{Ru}) \rightarrow p\pi^*$ (*p*-cimeno).

Através dos perfis eletrônicos dos compostos é possível observar diferenças espectrais entre os complexos sintetizados ligantes e complexo precursor. O deslocamento batocrômico da banda de maior absorção, bem como o desaparecimento da banda em 269 nm presente no complexo precursor, sugerem que houve uma mudança na esfera de coordenação do metal a partir da reação da espécie dimérica com as aminas cíclicas para a formação de uma nova espécie.

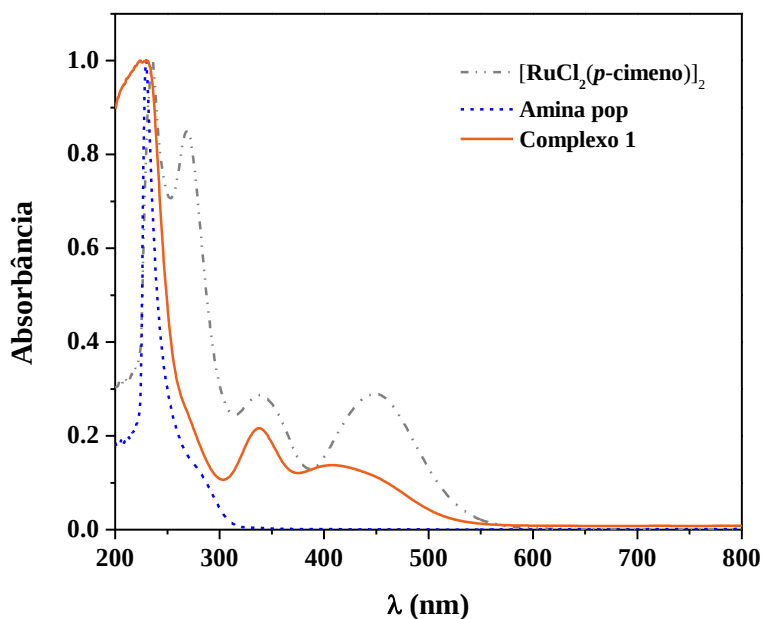


Figura 25. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 1, o ligante pop e precursor em CHCl₃ a 25 °C; [Ru] = $1,0 \times 10^{-4}$ M.

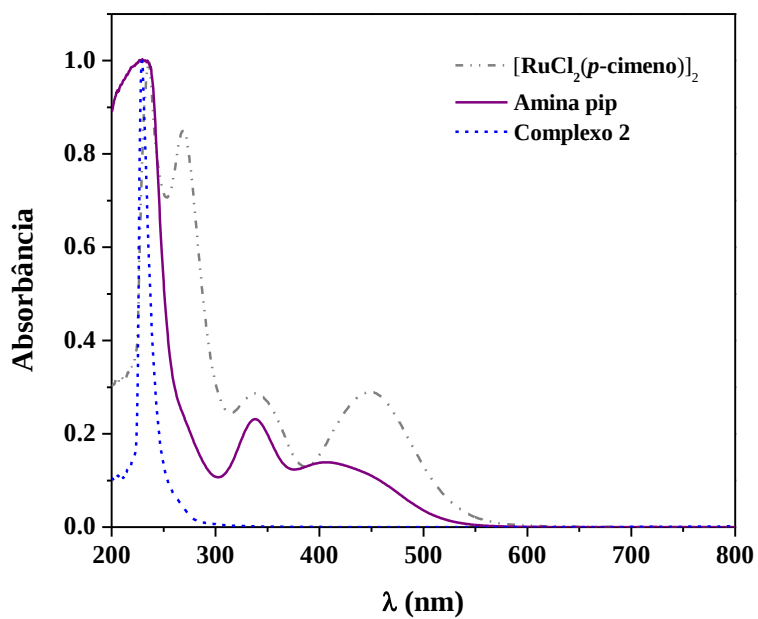


Figura 26. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 2, o ligante pip e precursor em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4}$ M.

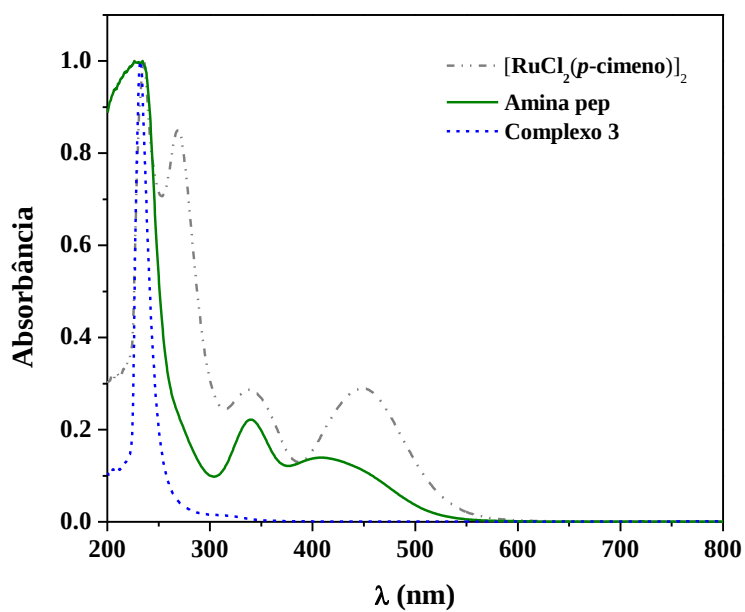


Figura 27. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo 3, o ligante pep e precursor em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-4}$ M.

Tabela 6. Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos **1**, **2** e **3** e precursor.

	λ (nm)	ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transição
1	227	1,03	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \sigma^*$
	337	0,33	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	408	0,26	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	454	0,21	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
2	227	1,03	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \sigma^*$
	337	0,36	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	408	0,26	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	454	0,22	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
3	227	1,04	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \sigma^*$
	338	0,34	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	408	0,26	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	454	0,21	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
Precursor	236	1,12	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
	268	1,09	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \pi^*$
	338	0,46	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$
	448	0,62	(MLCT) $d \rightarrow \pi^*$

A partir de uma análise mais detalhada do comportamento espectral destes complexos via cálculos teóricos foi possível realizar as atribuições das principais bandas presentes no espectro eletrônico dos complexos **1**, **2** e **3**. Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos em torno de 230 nm sugere que as transições eletrônicas responsáveis pelos espectros eletrônicos nestes compostos nesta região são bastante complexas, sendo constituídas pela combinação de consideráveis conjuntos de configurações envolvendo orbitais ligantes e antiligantes.

As **Figuras 28-30** mostram os orbitais moleculares (OM) associados às três principais bandas na região entre 300 e 800 nm nos espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2** e **3**. Os orbitais moleculares associados às transições presentes na banda em 337 nm para cada complexo indicam que duas configurações são responsáveis por essa banda, HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO e HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1. Essas duas configurações confirmam uma

transferência de carga do metal para o ligante do centro de rutênio para as estruturas aromáticas do *p*-cimeno.

Os orbitais moleculares associados as transferências de carga metal para ligante em 408 nm, com configuração HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO e HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 e um ombro em 454 nm com configuração HOMO $\rightarrow$ LUMO, respectivamente (**Figura 28-30**). As superfícies de contorno dos orbitais moleculares relacionadas as transições eletrônicas em 408 e 454 nm confirmam que essas duas bandas envolvem majoritariamente transferências de carga do metal para o ligante do centro de rutênio para o ligante *p*-cimeno.

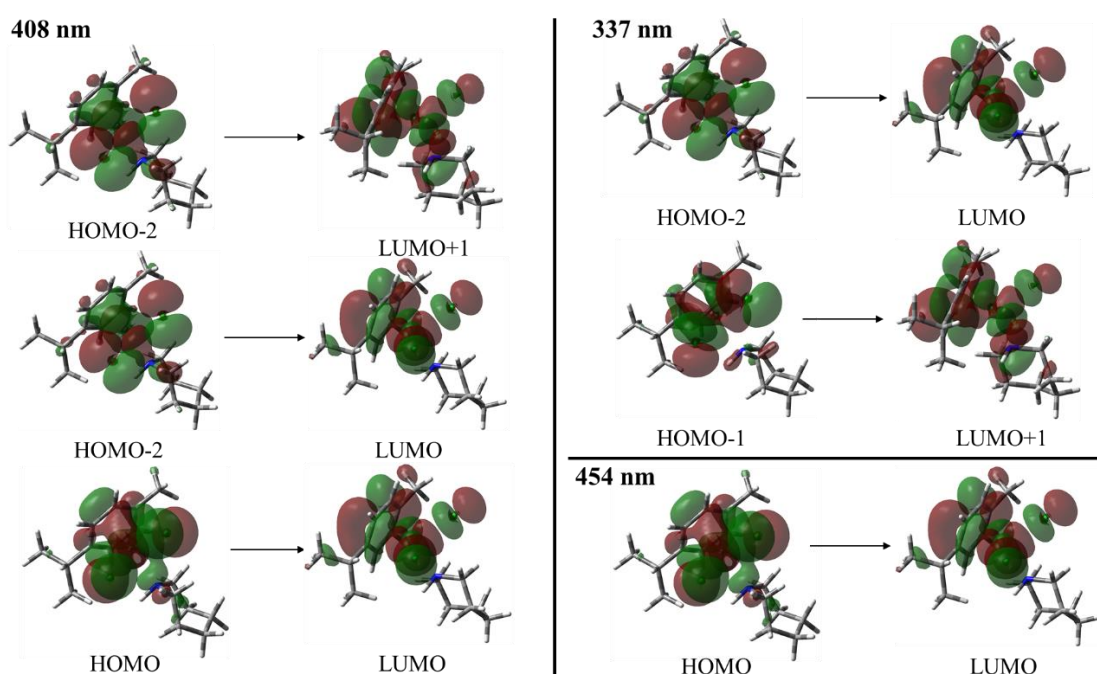


Figura 28. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo **1**.

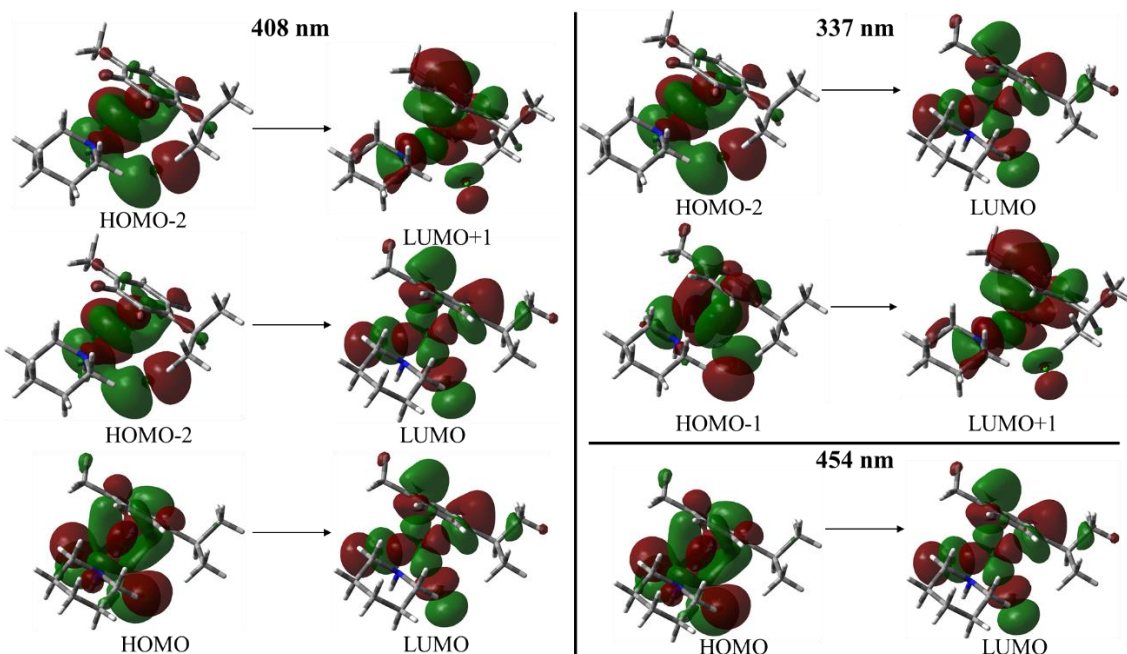


Figura 29. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo 2.

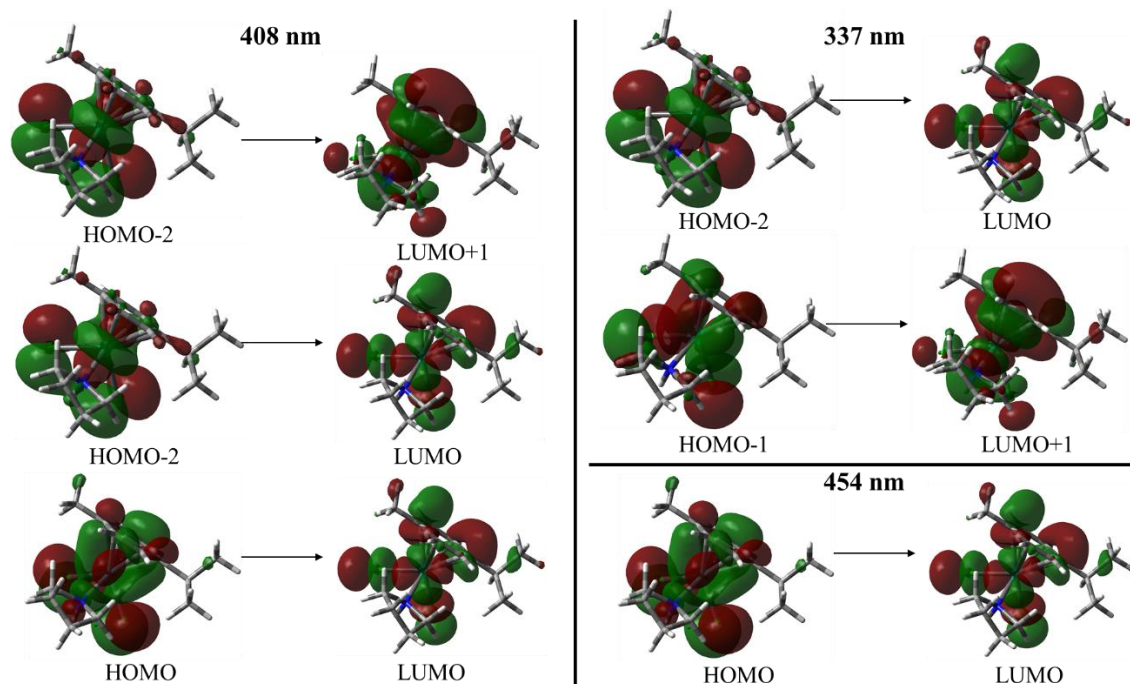


Figura 30. Superfícies de contorno dos orbitais moleculares associados às configurações das bandas em 337, 408 e 454 nm para o complexo 3.

4.6 Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica são úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico, em função da variação dos ligantes coordenados. Os dados voltamétricos também fornecem informações acerca da reversibilidade do par redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, característica importante para obtenção da eficiência catalítica nas reações de ATRP, que baseia-se em um equilíbrio redox.

Para avaliar a atividade eletroquímica dos complexos **1**, **2** e **3**, inicialmente os potenciais redox dos compostos foram determinados por voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em CH_2Cl_2 e 25°C utilizando 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ como eletrólito suporte, em uma janela de potencial de 1,0 a 1,6 V, com uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} . Os voltamogramas cíclicos dos complexos **1**, **2** e **3** são apresentados na **Figura 31** e os dados voltamétricos são sumarizados na **Tabela 6**.

Inicialmente, a solução do branco contendo eletrólito suporte em CH_2Cl_2 foi varrida em uma janela de potencial de 0,0 a 1,6 V. Nenhum processo foi identificado antes da adição dos complexos. A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos iniciando-se a varredura no sentido anódico, todos os complexos apresentaram processos correspondentes a interconversão $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ com potenciais de picos anódicos na região de 1,31 a 1,34 V (**Figura 31**). Os valores de $E_{1/2}$ para os complexos **1**, **2** e **3** (**Tabela 7**) são modulados de acordo com as contribuições de cada ligante amina. Uma compensação eletrônica é promovida a partir do efeito doador de elétrons gerado através do ligante cloro e, pelo efeito de retrodoação do ligante *p*-cimeno. Portanto, a densidade eletrônica nos centros de Ru-*p*-cimeno, deve ser determinada pela natureza do ligante amina. Entretanto, os valores de $E_{1/2}$ para os complexos **1**, **2** e **3** são muito similares, revelando que a diferença no número de grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) nos ligantes amina não constituem em uma contribuição significativa para a densidade eletrônica nos centros de $\{(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2\}$. O cálculo da diferença dos valores de potencial de pico (ΔE_p) para os complexos **1**, **2** e **3** revelou valores iguais ou menores que 0,1 V, o que pode indicar a possibilidade da interconversão do par redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ ocorrer de maneira reversível (**Tabela 7**).

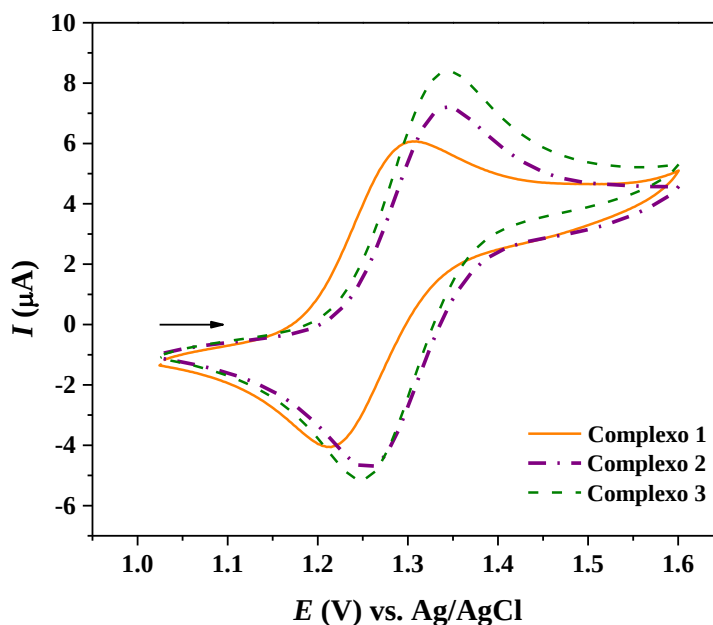


Figura 31. Voltamograma cíclico dos complexos **1**, **2** e **3** em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} ; janela de potencial variando de 0 a 1,0 V; $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 7. Dados da voltametria cíclica^[a] para os complexos **1**, **2** e **3**.

Complexo	CV				
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$
1	1,31	1,21	1,26	0,10	1,03
2	1,34	1,25	1,29	0,09	1,05
3	1,34	1,24	1,29	0,10	1,06

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

A reversibilidade eletroquímica do par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ dos complexos é de extrema importância para que eles apresentem melhor desempenho como catalisadores nas reações de ATRP. Neste sentido, a reversibilidade eletroquímica dos compostos também foi avaliada a partir da razão da corrente de pico anódico e catódico que deve ser igual a unidade e independente da velocidade de varredura. Este critério de reversibilidade

foi calculado para os complexos **1**, **2** e **3** em diferentes velocidades de varredura de potencial e foi possível observado que os valores de I_{pa}/I_{pc} são muito próximos aos esperados para um processo reversível (**Tabela 7**). Processos similares relacionados a quase reversibilidade do par redox $Ru^{III/II}$ também foram reportados para complexos de rutênio [46].

As **Figuras 32-34** apresentam o estudo da variação da velocidade de varredura para os complexos **1**, **2** e **3**. Os voltamogramas cíclicos obtidos para todos os complexos são típicos de um processo reversível controlado por difusão [47], onde o aumento da velocidade de varredura também revela que os potenciais redox relacionados ao par $Ru^{II/III}$ permanecem constantes, acompanhados pelo aumento dos valores de I_p . Os gráficos de I_{pc} e I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura estão inseridos nas **Figuras 25-27** e, apresentam uma relação linear entre I_p e $v^{1/2}$ para **1**, **2** e **3** o que também caracteriza a reversibilidade dos processos.

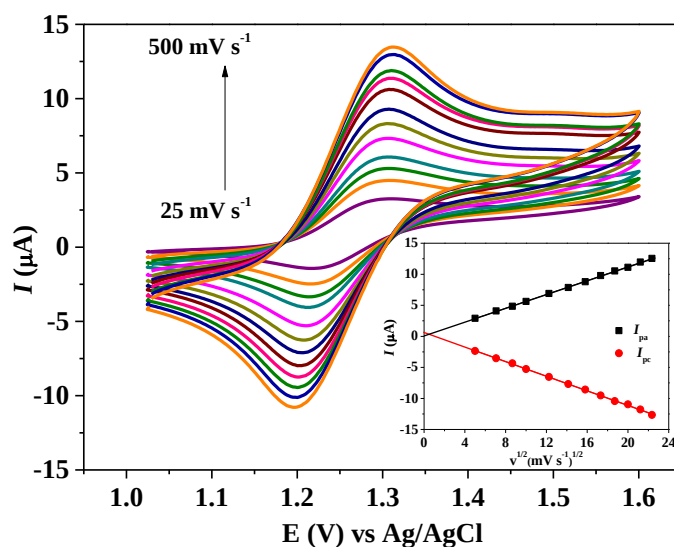


Figura 32. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[Ru] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n-Bu_4NPF_6] = 0,1 \text{ M}$, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1} . Gráfico inserido: Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

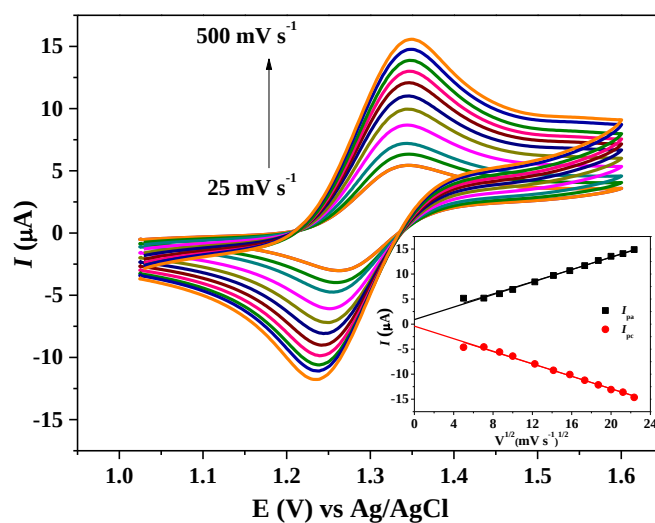


Figura 33. Voltamograma cíclico do complexo **2** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1} . *Gráfico inserido:* Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

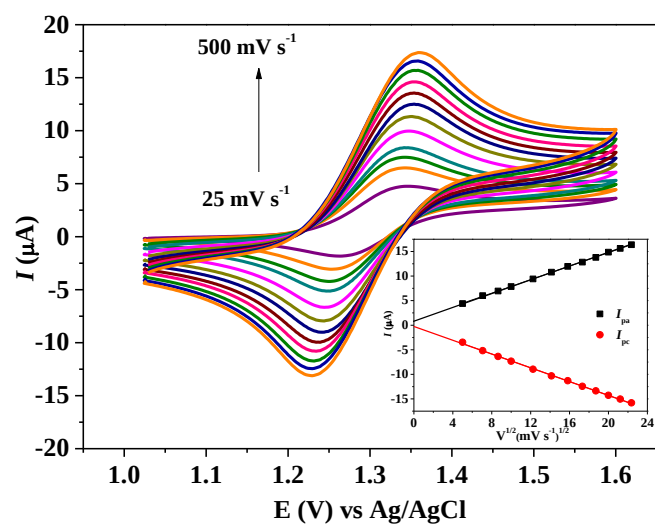


Figura 34. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH_2Cl_2 à 25 °C. $[\text{Ru}] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$; eletrólito suporte $[n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$, corrente anódica iniciando em 1.0 V até 1.6 V nas velocidades de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1} . *Gráfico inserido:* Corrente (I) dos processos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.7 ROMP de NBE

Inicialmente, a atividade catalítica dos complexos areno-Ru^{II} contendo aminas cíclicas, foi avaliada em diferentes razões molares de [NBE]/[EDA]/[Ru] em reações de ROMP. As polimerizações também foram realizadas em 25 e 50 °C entre 5 e 60 minutos.

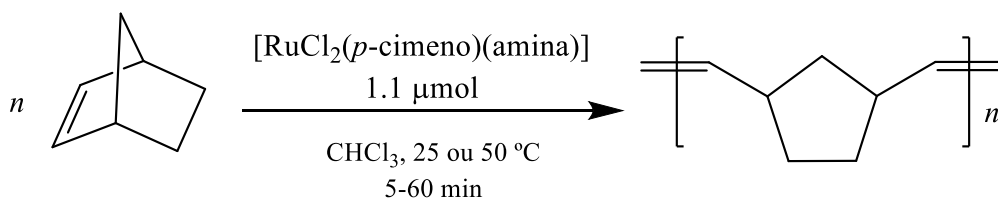


Figura 35. ROMP de poliNBE catalisada pelos complexos **1-3**.

A **Figura 36** apresenta a dependência do rendimento como função do tempo (5-60 minutos) para a ROMP de NBE usando **1**, **2** e **3** como precursores catalíticos. A influência do tempo foi avaliada usando [NBE]/[Ru] = 5000 e [EDA]/[Ru] = 28 em CHCl₃ e 25 °C. O aumento do tempo (5-60 minutos) produziu maiores rendimentos de poliNBE, alcançando um valor 64% em 60 minutos para o complexo **3**. Os poliNBEs sintetizados utilizando todos os complexos como pré-catalisadores apresentaram um comportamento similar, um aumento da massa molecular (M_n) quando o tempo de reação aumenta, acompanhado pela diminuição dos valores de IPDs (**Figura 37**). Comparando a atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3**, a seguinte ordem de reatividade é observada: **3** > **2** > **1**.

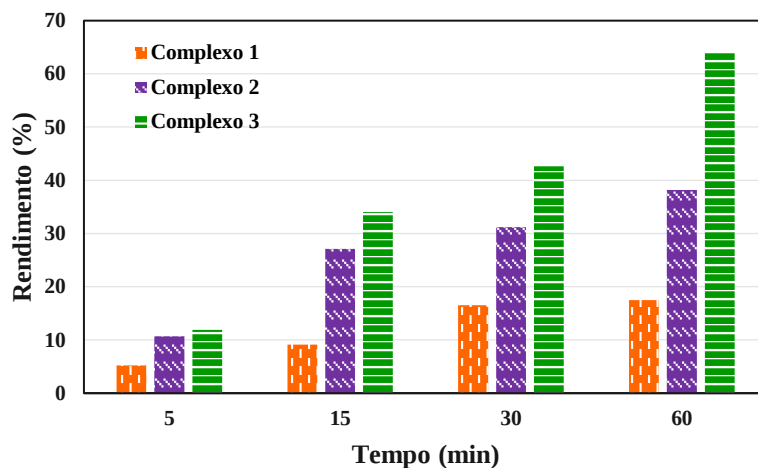


Figura 36. Dependência do rendimento como função do tempo para a ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 28$ (5 μ L de EDA) em $CHCl_3$ e 25 °C.

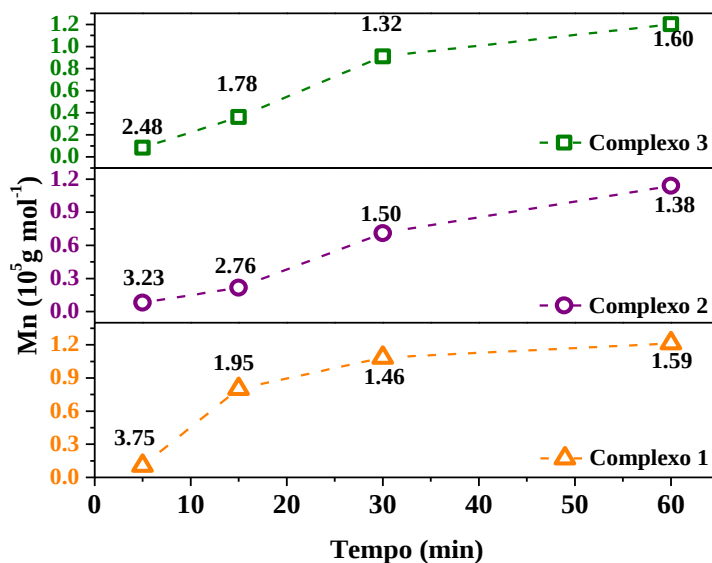


Figura 37. Dependência dos valores de M_n e IPD como uma função do tempo para ROMP de NBE com **1**, **2** e **3**; $[NBE]/[Ru] = 5000$ e $[EDA]/[Ru] = 28$ em $CHCl_3$ e 25 °C.

A atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** para a reação de ROMP de NBE também foi avaliada em 50 °C usando uma razão molar de $[NBE]/[EDA]/[Ru]$ de 5000/28/1 em 60 minutos e, os resultados são apresentados na **Figura 38**. Quando temperaturas elevadas foram empregadas, todos os complexos exibiram valores de IPDs maiores do que os obtidos a 25 °C, enquanto os valores de rendimento apresentaram apenas um aumento sutil. Além disso, os poliNBEs isolados apresentaram uma

distribuição de massa molecular bimodal o que indica um aumento significativo no grau de descontrole na formação das cadeias poliméricas. Geralmente, uma baixa temperatura favorece a termodinâmica da polimerização, mas desfavorece a cinética do período de indução, portanto, o uso de uma temperatura mínima é necessária para promover a formação da espécie ativa ($\text{Ru}=\text{C}$). Considerando que a atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** permaneceu praticamente a mesma em 50 °C, é possível inferir que o período de indução não tem dependência da temperatura para iniciar a ROMP. O aparecimento de distribuição de massa bimodal acompanhado pelo aumento dos valores de IPDs (**Figura 38**), também demonstram que o aumento da temperatura não é favorável para a ROMP utilizando **1**, **2** e **3** e que condições brandas de temperatura devem ser aplicadas para o sucesso da polimerização [11].

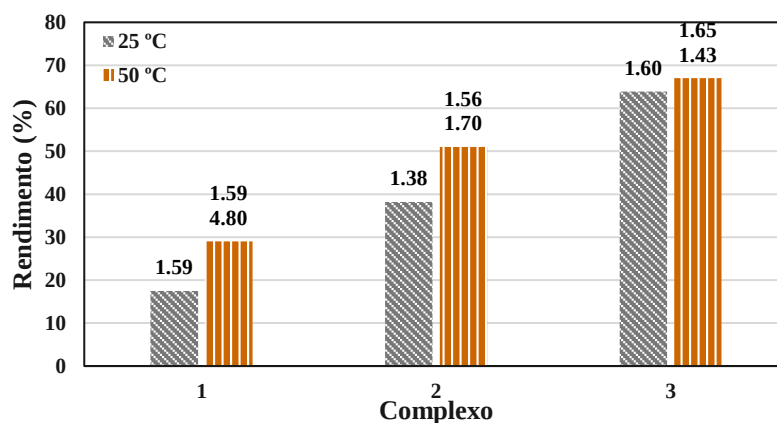


Figura 38. Dependência do rendimento como função da temperatura, em 25 e 50 °C, para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3** em CHCl_3 e 60 min; $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 5000/28/1$. Os números são correspondentes aos valores de IPD para cada polímero obtido.

A atividade catalítica dos complexos mostrou-se sensível a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ (**Figura 39**), usando $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ por 60 min em 25 °C, sendo que nenhuma reação foi observada na ausência de EDA (Etildiazoacetato). Um crescimento acentuado nos valores de rendimento quando a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ foi empregada, seguido por uma diminuição da atividade catalítica para $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] > 28$. Considerando que **1**, **2** e **3** apresentam um perfil similar na reação com o EDA, é possível afirmar que todos os complexos devem seguir o mesmo caminho na formação da espécie ativa Ru-carbeno no período de indução. Com quantidades excessivas de EDA

($[\text{EDA}]/[\text{Ru}] > 28$), a diminuição do rendimento e dos valores de massa molecular (**Figura 40**) podem ser associadas a presença de reações secundárias, como reação de transferência de cadeia [48, 49]. Consequentemente, quantidades excessivas de EDA interferem na dinâmica da reação de ROMP (iniciação e propagação) e, como resultado, baixos rendimentos e distribuições largas dos valores de IPD são obtidos.

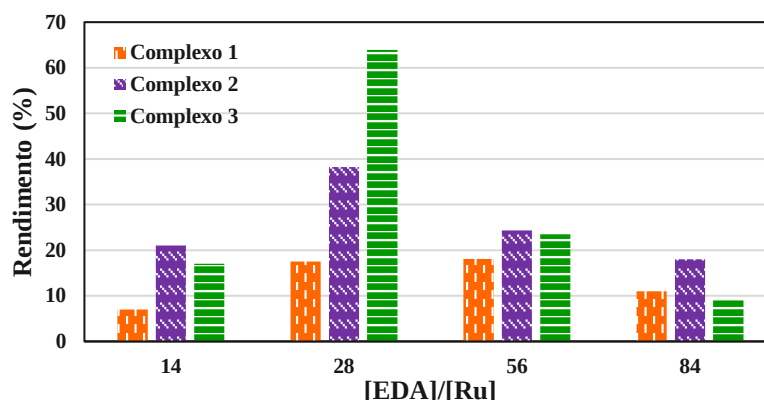


Figura 39. Dependência do rendimento como função da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBE com os complexos 1 (laranja), 2 (roxo) e 3 (verde); $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ em CHCl_3 e 60 min.

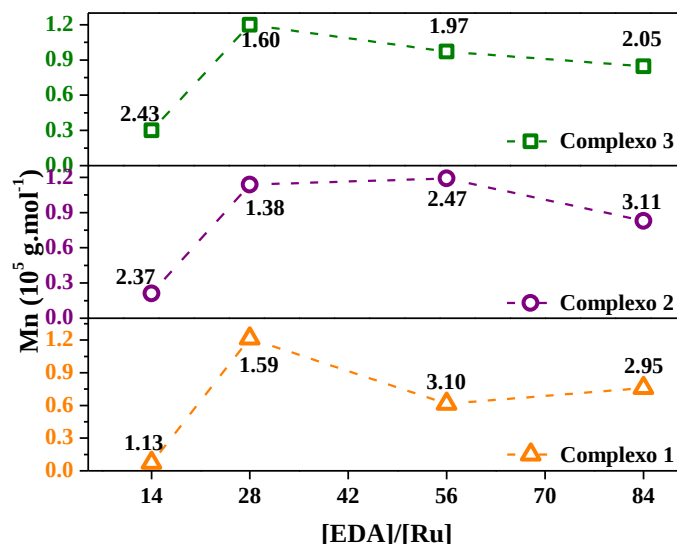


Figura 40. Dependência do M_n e IPD como função da razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ para ROMP de NBE com os complexos 1, 2 e 3; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ em CHCl_3 e 60 min.

A reação de ROMP é um processo governado pelo equilíbrio termodinâmico, onde a razão molar monômero/catalisador pode influenciar diretamente a termodinâmica da polimerização e gerar maior produção de polímero [50-54]. O efeito da razão molar $[NBE]/[Ru]$ nos valores de rendimento dos poli(NBE) isolados estão apresentados na **Figura 41**. Os valores de rendimento para **1**, **2** e **3** apresentam um perfil semelhante. A atividade catalítica dos complexos aumenta significativamente, quando a razão molar $[NBE]/[Ru]$ aumenta de 1000 para 5000 quando **2** e **3** são empregados, seguido pela diminuição do rendimento em $[NBE]/[Ru] > 5000$. Já o complexo **1** apresenta uma diminuição nos valores de rendimento para $[NBE]/[Ru] > 3000$ (**Figura 42**). A diminuição do rendimento com o aumento da razão de monômero, deve ser associada ao efeito gaiola, que dificulta a aproximação do monômero ao centro metálico em elevadas concentrações de NBE. Este efeito também pode explicar a diminuição da massa molecular do poliNBE em razões de monômero superiores a 5000 (**Figura 42**) para todos os complexos avaliados, uma vez que o crescimento das cadeias é impedido. Estas características podem ser certificadas pelo fato de que as condições mais favoráveis para o sucesso da ROMP envolvem o uso das maiores concentrações de monômero possível em uma menor temperatura [51].

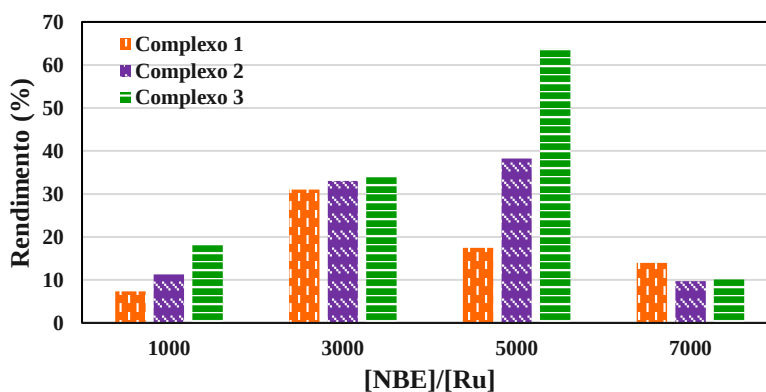


Figura 41. Dependência do rendimento como função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[EDA]/[Ru] = 28$ em $CHCl_3$ e 60 minutos.

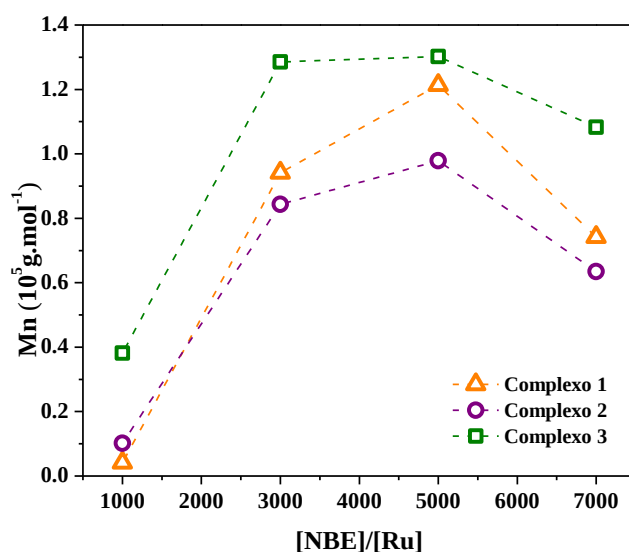


Figura 42. Dependência do M_n como função da razão molar $[NBE]/[Ru]$ para ROMP de NBE com os complexos **1**, **2** e **3**; $[EDA]/[Ru] = 28$ em $CHCl_3$ e 60 minutos.

Analisando a atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3**, baseados nos resultados para ROMP de NBE, é possível observar que **3** apresenta maiores rendimentos do que **1** e **2** sobre todas as condições avaliadas. Este fator pode ser predominantemente associado as características eletrônicas e estéricas dos ligantes N-heterocíclicos. A polimerização do NBE via ROMP não requer uma alta eficiência catalítica, já que a alta tensão presente no anel do monômero facilita sua abertura. Apesar da ROMP de NBE não requerer uma alta eficiência catalítica, já que a alta tensão facilita a abertura do anel da olefina, a reação também é altamente favorecida pelo efeito σ -doador das aminas cíclicas. Quanto mais eficiente for o sinergismo eletrônico amina $\rightarrow Ru \rightarrow$ NBE, maior será a ativação da olefina. Além disso, o aumento de grupos $-CH_2$ no anel da amina provoca um aumento do efeito estérico, que favorece diretamente a dinâmica de formação do poli(NBE), o que pode explicar a maior atividade catalítica apresentada por **3**. O efeito estérico deve ser predominante sobre as características eletrônicas das aminas cíclicas, já que os espectros eletrônicos e análises eletroquímicas demonstram uma alta similaridade entre os complexos **1**, **2** e **3**.

4.7.1 Investigação do mecanismo de ROMP usando os complexos 1, 2 e 3

Desde a primeira descoberta das reações de metátese e da ROMP, enormes esforços têm sido realizados a fim de entender o mecanismo e desenvolver novos catalisadores mais robustos e eficientes. Neste sentido, o estudo do mecanismo em que **1**, **2** e **3** atuam para mediar as reações de ROMP foi investigado. Considerando que na ausência de etil diazoacetato (EDA) nenhuma formação de poliNBE foi verificada, realizou-se um acompanhamento por UV-Vis dos complexos **1**, **2** e **3** na presença da fonte de carbeno, para determinar as mudanças espectrais relacionadas a formação do metal-carbeno ($M=C$) a partir da coordenação do EDA ao centro metálico. A constante de velocidade da reação de formação da espécie $M=C$ também foi determinada. O estudo cinético dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA foi monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos de reação $[Ru] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[EDA] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $CHCl_3$ e $25^\circ C$ (**Figuras 42 a 44**).

Analizando o comportamento cinético dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA, uma grande similaridade pode ser observada nos perfis espectrais (**Figura 42 a 44**). O aumento da absorbância acompanhado pelo deslocamento batocrômico da banda em 338 nm estão atribuídas a mudanças na esfera de coordenação dos complexos. Além disso, houve uma diminuição da absorbância acompanhada pelo deslocamento hipsocrômico da banda em 420 nm para os complexos **2** e **3**, enquanto **1** apresentou uma diminuição da absorbância neste comprimento de onda. O complexo **1** também apresentou um período de indução, que pode ser observado pela conservação dos valores de absorbância até 90 segundos. As mudanças nos espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA devem estar relacionadas à coordenação do diazocomposto ao centro de rutênio para a formação da espécie ativa da ROMP ($M=C$).

Os estudos cinéticos também demonstraram uma correlação linear do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como função do tempo (*Gráficos inseridos na Figura 43 a 45*), com uma constante de velocidade (k_{obs}) de pseudo-primeira ordem igual a $6,2 \times 10^{-3}$, $4,0 \times 10^{-3}$, $4,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para **1**, **2** e **3**, respectivamente. Baseado nos resultados obtidos para as reações de ROMP usando **1**, **2** e **3** e nos valores de k_{obs} , é possível inferir que a atividade catalítica dos complexos não tem dependência do período de indução (etapa que antecede a formação da ligação $M=C$ a partir da reação entre complexo e EDA). Por outro lado, a atividade catalítica pode ser influenciada pela capacidade de ativação da olefina (substrato) que

aumenta com o aumento de densidade eletrônica no centro metálico, além das contribuições estéricas exercidas pelos ligantes ancilares.

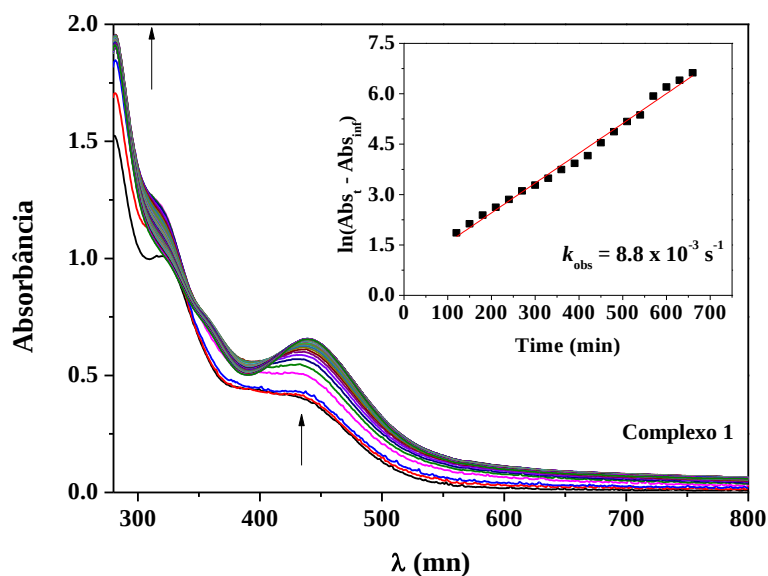


Figura 43. Estudo cinético do complexo **1** na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(\text{Abs}_t - \text{Abs}_{\text{inf}})$ como uma função do tempo em 436 nm. $[\text{Ru}] = [\text{Ru}] = 4 \times 10 \text{ mol L}^{-4}$; $[\text{EDA}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in CHCl_3 and 25°C .

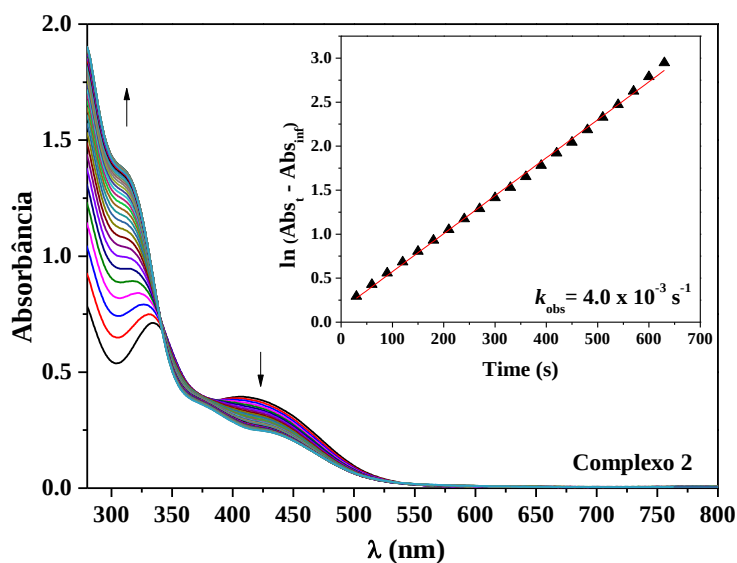


Figura 44. Estudo cinético do complexo 2 na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 316 nm. $[Ru] = [Ru] = 4 \times 10 \text{ mol L}^4$; $[EDA] = 2 \times 10 \text{ mol L}^{-5}$ in $CHCl_3$ and 25 °C.

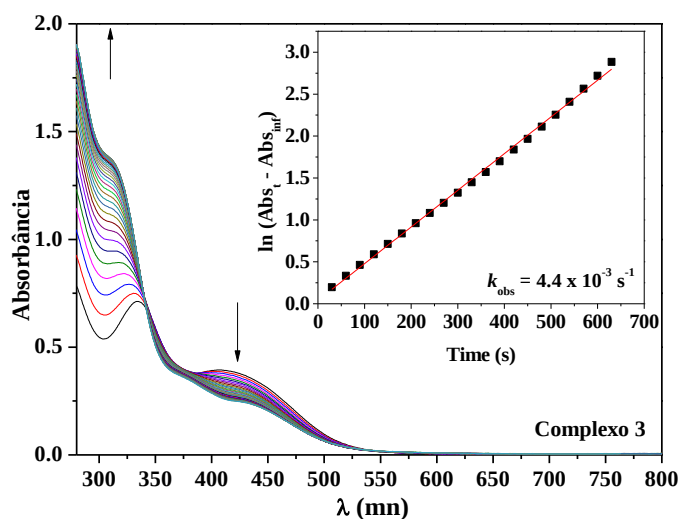


Figura 45. Estudo cinético do complexo 3 na presença de EDA monitorado por espectroscopia eletrônica a cada 30 segundos e (*gráfico inserido*) dependência do $\ln(Abs_t - Abs_{inf})$ como uma função do tempo em 316 nm. $[Ru] = [Ru] = 4 \times 10 \text{ mol L}^4$; $[EDA] = 2 \times 10 \text{ mol L}^{-5}$ in $CHCl_3$ and 25 °C.

Acredita-se que as mudanças observadas nos espectros de absorção possam estar relacionadas a formação da ligação metal-carbeno (**Figuras 43 a 45**). Neste sentido, existem dois mecanismos possíveis para a formação da espécie ativa da ROMP: o primeiro depende da descoordenação de ligantes caracterizando um mecanismo dissociativo e, o segundo, envolve a coordenação do EDA ao centro metálico sem a descoordenação de ligantes da esfera de coordenação, um mecanismo associativo. Considerando que os compostos de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{amina})]$ são espécies de 18 elétrons, os complexos **1**, **2** e **3** são saturados eletronicamente e por número de coordenação, sendo assim, não há sítio de coordenação disponível para a coordenação de um novo ligante, como consequência, a coordenação do EDA pode envolver um mecanismo dissociativo.

Neste sentido, a ROMP de NBE também foi realizada na presença do ligante *p*-cimeno, usando $[\text{NBE}]/[\text{EDA}]/[\text{Ru}]/[p\text{-cimeno}] = 3000/28/1/10$ em 25 °C e 60 minutos para o complexo **3**. Nenhuma formação de polímero foi observada na presença do ligante. Essa evidência experimental dá fortes indícios que para a formação da espécie ativa da reação de ROMP, deve ocorrer a labilização do *p*-cimeno na presença de EDA. Sendo assim, a presença do *p*-cimeno suprime a descoordenação deste ligante do centro metálico, o que impede a coordenação do diazocomposto através de um sítio vazio na esfera de coordenação dos complexos, caracterizando assim, um mecanismo dissociativo (**Figura 45**). Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura para compostos similares, que envolvem a descoordenação do *p*-cimeno na presença de fonte de carbeno [54,55].

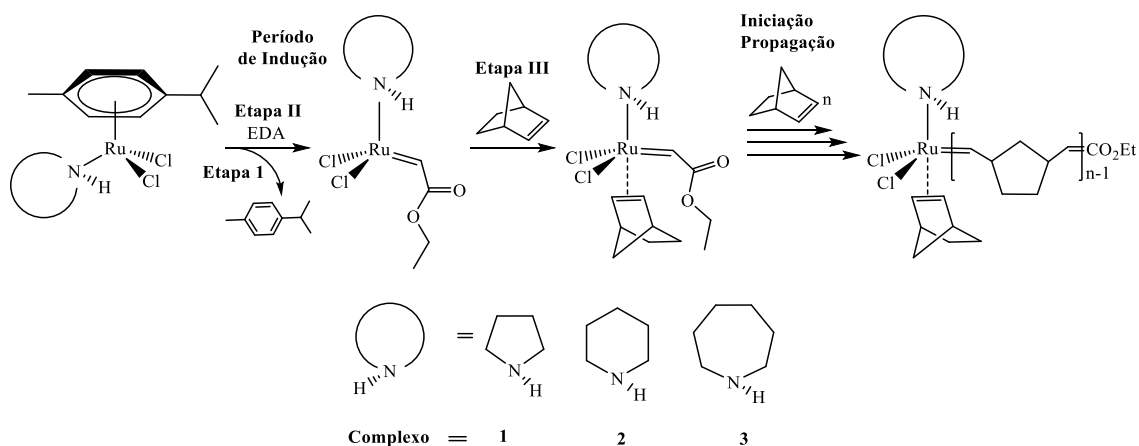


Figura 46. Mecanismo proposto para ROMP usando **1**, **2** e **3** como pré-catalisadores.

Uma investigação mais detalhada acerca do mecanismo adotado por **1**, **2** e **3** em reações de ROMP, foi realizada através do acompanhamento da ROMP de NBE com o complexo **3** por RMN de ^1H . Os experimentos foram realizados em diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) utilizando 5 mg de complexo e 28,5 μL de EDA. O aparecimento de sinais na região entre 5,40–5,46 ppm, referentes aos hidrogênios do anel aromático do *p*-cimeno livre, e a ausência de sinais atribuídos a amina livre, confirmam o mecanismo dissociativo, envolvendo a descoordenação do *p*-cimeno, seguido pela coordenação do EDA. Este mecanismo corrobora com a atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** para as reações de ROMP, onde as aminas atuam como ligantes ancilares promovendo as diferenças na atividade dos precursores catalíticos. O mecanismo em que os complexos **1** e **2** atuam para mediar as reações de ROMP também devem ocorrer de maneira dissociativa. A similaridade nos perfis espectroscópicos, bem como no comportamento eletroquímico para os complexos **1**, **2** e **3**, permitem uma associação entre os mecanismos adotados pelos três compostos. Essa afirmação é suportada pelos cálculos teóricos que também preveem estruturas e mecanismos semelhantes para atuação dos complexos **1** e **2** em reações de ROMP.

Para melhor entendimento nas diferenças nas atividades catalíticas entre os complexos **1**, **2** e **3**, o mecanismo do período de indução (formação da ligação $\text{M}=\text{C}$) até a etapa de iniciação foi investigado. Uma vez que os mecanismos envolvendo catálise homogênea são frequentemente de difícil elucidação devido a dificuldade de identificar e monitorar as espécies intermediárias, o estudo proposto baseia-se na combinação de resultados teóricos e experimentais. Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir de dados da mecânica quântica corroboram com a dissociação do *p*-cimeno, como sugerido pelos experimentos de ROMP na presença deste ligante (**Figura 45 – Etapa I**). Os valores obtidos sugerem que o mecanismo deve envolver a labilização inicial do *p*-cimeno coordenado ao complexo inicial, seguido pela coordenação do EDA ao centro metálico de rutênio para gerar uma espécie intermediária de 14 elétrons (**Figura 46**). Embora a eliminação do *p*-cimeno apresente $\Delta G > 0$ (**Tabela 8**), este processo é possível, já que pela sua magnitude, a energia necessária para ativá-lo pode ser gerada pela agitação térmica do próprio meio. Por outro lado, as tentativas de coordenação do EDA ao complexo saturado de 18 elétrons $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{amina})]$ não convergiram, sugerindo que a formação da ligação $\text{M}=\text{C}$ não deve ocorrer enquanto não houver a dissociação do *p*-cimeno para gerar uma espécie de 14 elétrons, seguida pela ligação de uma molécula

de substrato olefínico (**Figuras 47 e 48**). Além disso, considerando que o caminho que envolve a formação da espécie ativa $\{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})\}$ via mecanismo dissociativo envolve várias reações concertadas, é muito provável que os parâmetros termodinâmicos globais sejam favoráveis. Considerando a equação global $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})] + \text{EDA} + \text{NBE} \rightarrow \{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})\} + p\text{-cimeno}$ e baseado nos parâmetros termodinâmicos calculados para as reações individuais via mecanismo dissociativo, os parâmetros termodinâmicos para a equação global puderam ser calculados (**Tabela 8**). Estes dados sugerem que a formação da espécie $\{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})\}$ via mecanismo dissociativo é termodinamicamente favorecido para os complexos **1**, **2** e **3** (**Figura 46**).

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos calculados para a reação do EDA e NBE contendo os complexos **1**, **2** e **3** em 298 K.

		Complexo		
		1	2	3
Etapa I	ΔG (kJ/mol)	101.99	165.24	109.18
	ΔH (kJ/mol)	251.12	227.63	180.25
Etapa II	ΔG (kJ/mol)	-325.54	-280.07	-281.32
	ΔH (kJ/mol)	-386.63	-338.46	-344.79
Etapa III	ΔG (kJ/mol)	2.91	-7.65	32.84
	ΔH (kJ/mol)	-45.11	59.86	-14.93
Equação global	ΔG (kJ/mol)	-130.73	-122.61	-139.30
	ΔH (kJ/mol)	-180.61	-170.69	-191.56

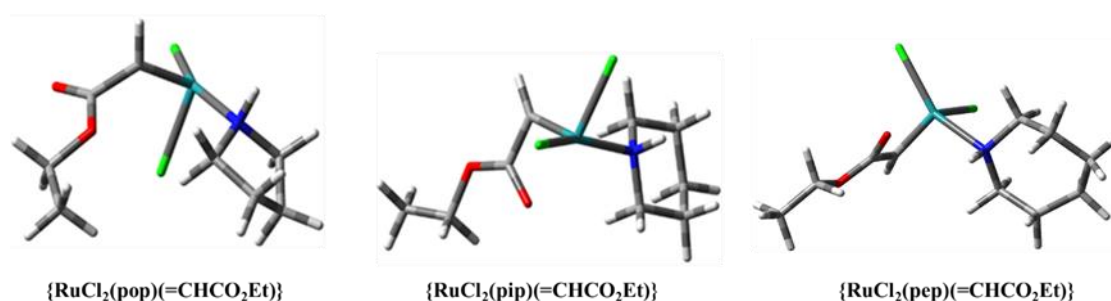


Figura 47. Estruturas otimizadas dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA; $\{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})\}$.

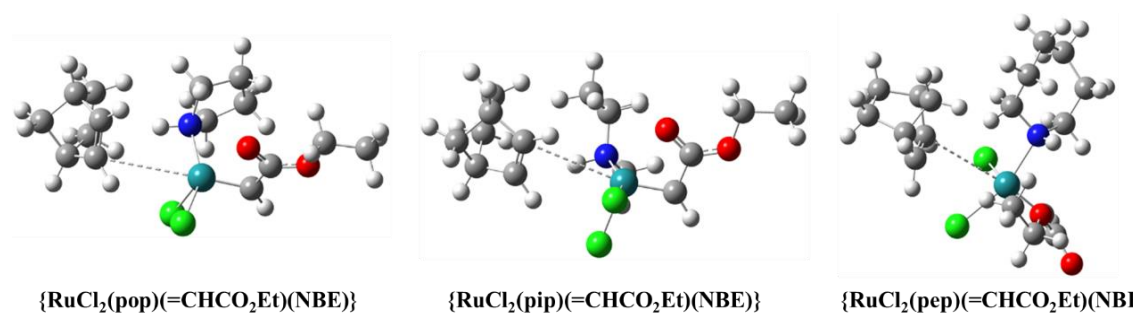


Figura 48. Estruturas otimizadas dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de EDA e NBE; $\{\text{RuCl}_2(\text{amina})(=\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{NBE})\}$.

4.8 ATRP de MMA

A atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** foi avaliada na polimerização de MMA via ATRP usando EBiB como iniciador em uma razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$, em função do tempo à 95 °C. Os valores de conversão de MMA para todos os complexos aumentou em função do tempo (**Figura 49**), sendo que o complexo **3** atingiu 78% em 12 horas, enquanto **1** e **2** atingiram 57 e 62 % de conversão, respectivamente. O desempenho dos catalizadores pode ser então classificado na seguinte ordem em relação á conversão do monômero: $3 > 2 > 1$.

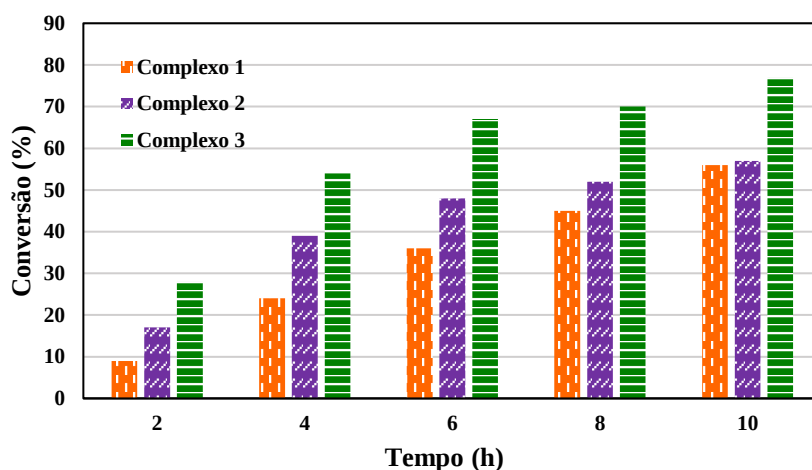


Figura 49. Dependência da conversão em função do tempo na ATRP de MMA com **1**, **2** e **3**; $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ com 12 μmol de complexo em 95 °C.

A **Figura 50** (*acima*) exibe a dependência dos valores de massa molecular de poliMMA em função da conversão. Os polímeros obtidos utilizando **1** e **2** como catalisadores apresentaram massas moleculares (M_n) na ordem de 10^4 g mol⁻¹, já o complexo **1** apresentou um aumento significativo de M_n a partir de 4 horas de polimerização atingindo valores na ordem de 10^5 g mol⁻¹. É possível observar que há um aumento de M_n em função da conversão para todos os complexos, entretanto, esse aumento apresentou um comportamento linear somente para o complexo **3**, enquanto que a ATRP de MMA mediada pelos complexos **1** e **2** não apresentou uma linearidade.

Para os complexos atuarem como bons mediadores em reações de ATRP os valores de IPD devem diminuir com o aumento da conversão e consequentemente com o aumento da massa molecular. A **Figura 50** (*abaixo*) apresenta a dependência do IPD em função da conversão para os complexos **1**, **2** e **3**. É possível observar que com o aumento da conversão, ocorre uma diminuição relativa dos valores de IPD, porém, para o complexo **3**, houve um salto no ponto de maior conversão. É importante ressaltar que após 10 horas de polimerização de MMA usando **3** como catalisador, as curvas de distribuição de massas moleculares apresentaram um perfil bimodal, o que explica o salto observado no valor de IPD. Este fator é um indicativo que o complexo **3** mediou a formação de poliMMA via ATRP de maneira controlada até 10 horas de reação e que após este tempo não houve um controle eficiente do crescimento das cadeias poliméricas.

Em todos os casos os valores de M_n mantiveram-se maiores do que os previstos teoricamente (**Tabela 9**). Embora a polimerização de MMA mediada por **3** tenha apresentado curvas de GPC bimodais após 10 horas de reação e M_n com ordem de grandeza acima da prevista, a diminuição significativa dos valores de IPD acompanhado pelo aumento linear de M_n com o tempo, indicam um certo grau de controle da polimerização mediada por **3**.

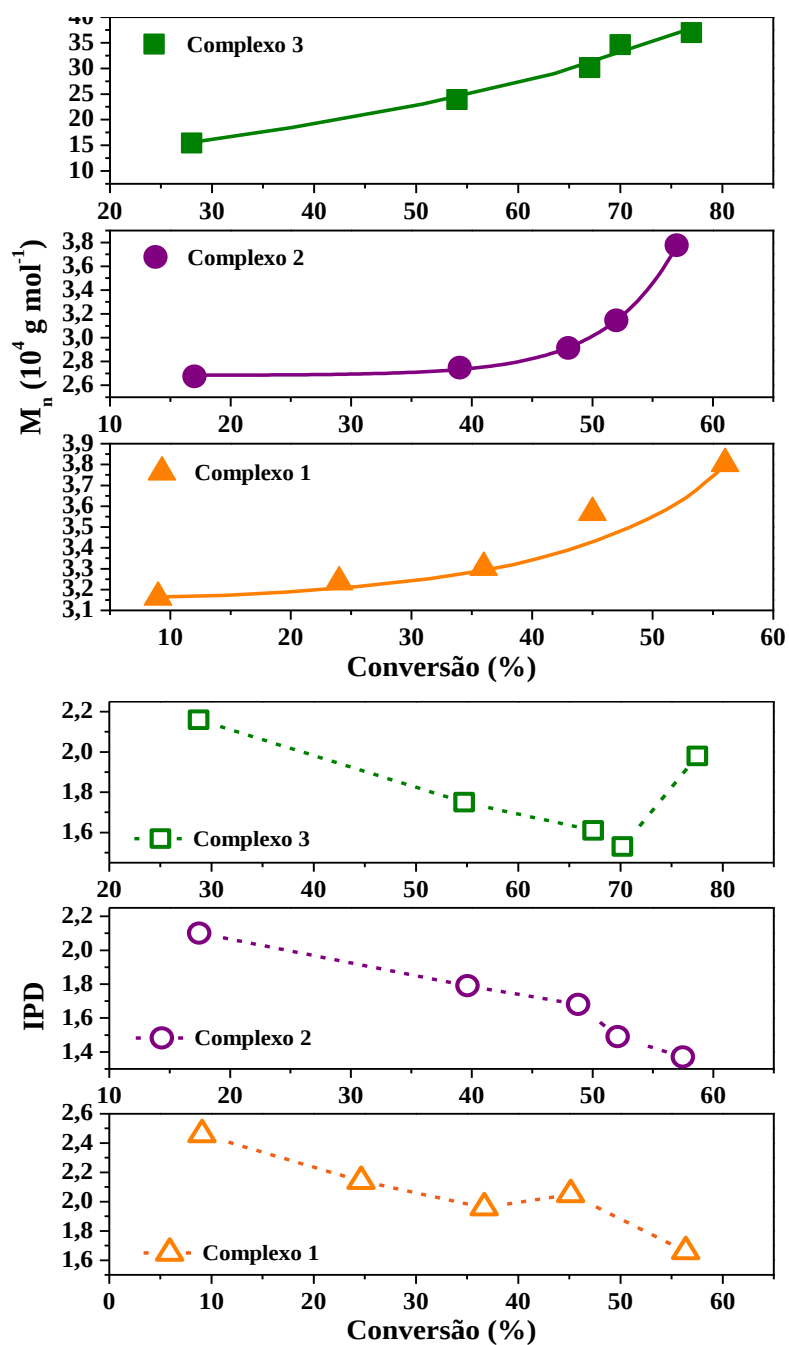


Figura 50. Dependência do M_n (*acima*) e do IPD (*abaixo*) em função da conversão na ATRP de MMA com 1, 2 e 3; $[MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1$ com 12 μmol de complexo em 95 °C.

Tabela 9. ATRP de MMA usando os complexos **1**, **2** ou **3**.

	Tempo (h)	Conversão ^[b] (%)	M _{n,exp} ^[c] (10 ⁴ g mol ⁻¹)	M _{n,teór} ^[d] (10 ⁴ g mol ⁻¹)	IPD ^[c]
Complexo 1	2	9,07	3,16	0,45	2,46
	4	24,63	3,23	1,23	2,14
	6	36,69	3,30	1,84	1,96
	8	45,12	3,56	2,26	2,05
	10	56,39	3,80	2,82	1,66
Complexo 2	2	17,46	2,67	8,74	2,10
	4	39,65	2,75	1,98	1,79
	6	48,82	2,91	2,44	1,68
	8	52,08	3,14	2,60	1,49
	10	57,49	3,78	2,87	1,37
Complexo 3	2	28,76	15,42	1,43	2,16
	4	54,73	23,91	2,74	1,75
	6	67,34	30,16	3,37	1,61
	8	70,19	34,60	3,51	1,53
	10	77,53	10,97	3,88	1,98

[a] [MMA]/[EBiB]/[Ru] = 1000/2/1 em 95 °C, [b] Determinado por CG; [c] Determinado por GPC em THF; [d] $M_{n,teór} = [MMA]/[EBiB] \times M_{w,MMA} \times \text{conversão}$

5.0 CONCLUSÃO

Os complexos inéditos [RuCl₂(*p*-cimeno)(pop)] (**1**), [RuCl₂(*p*-cimeno)(pip)] (**2**) e [RuCl₂(*p*-cimeno)(pep)] (**3**) foram sintetizados com sucesso pela formação das estruturas monoméricas através da quebra do precursor dimérico a partir da coordenação de um ligante amina. Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar, FTIR, UV-Vis e RMN de ¹H e ¹³C. A análise da estrutura cristalográfica do complexo **3** comprovou as estruturas previstas pelos outros métodos de caracterização. A partir da otimização das estruturas foi possível propor estruturas semelhantes para os complexos **1** e **2**.

As propriedades eletroquímicas dos complexos **1**, **2** e **3** foram investigadas por voltametria cíclica, o qual foi possível identificar que os processos redox Ru^{II/III} são

reversíveis. Além disso, os processos redox $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ dos complexos **1**, **2** e **3** mostraram valores de E_{pa} maiores que o complexo precursor o que corrobora com a formação de uma nova espécie a partir da coordenação de um grupo σ -doador, que aumenta a densidade eletrônica no centro de rutênio.

Os complexos **1**, **2** e **3** apresentaram boa atividade catalítica na reação de polimerização via ROMP de NBE na presença de $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 28$ e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aparecimento de distribuições de massa molecular bimodais quando a temperatura aumentou de 25 para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicou que a reação é termodinamicamente desfavorecida pelo aumento da temperatura. Indicaram que a reação de ROMP para o complexo **3** deve ocorrer via mecanismo dissociativo, com a descoordenação do *p*-cimeno para a formação da espécie ativa $\text{Ru}=\text{C}$. Uma aproximação mais confiável sobre o mecanismo adotado por **1** e **2** em reações de ROMP foi realizada por cálculos teóricos que também previram um mecanismo dissociativo. A atividade catalítica dos complexos **1**, **2** e **3** demonstrou a seguinte ordem de reatividade: $3 > 2 > 1$. Essa ordem de atividade catalítica pode estar relacionada ao maior sinergismo amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ olefina, dada a forte característica σ -doadora das aminas pep, pip e pop.

A polimerização de MMA mediada pelos complexos **1**, **2** e **3** via ATRP foi realizada utilizando uma razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBiB}]/[\text{Ru}] = 1000/2/1$ à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. As massas moleculares de poliMMA obtidas com os complexos **1**, **2** e **3** aumentam em função da conversão de MMA. Entretanto as massas moleculares aumentaram linearmente com a conversão somente para o complexo **3**, como esperado em polimerização controlada, indicando que os complexos **1** e **2** não foram eficientes no controle da polimerização.

REFERÊNCIAS

1. LE, D.; MONTEMBAULT, V.; PASCUAL, S.; COLLETTE, F.; HÉROGUEZ, V.; FONTAINE, L. Synthesis of 1,4-polybutadiene-g-poly(ethylene oxide) via the macromonomer approach by ROMP. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 2168, 2013.
2. CARVALHO-JR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SA, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 791–801, 2012.
3. BERNAERTS, KATRIEN V.; DU PREZ, FILIP E. Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 8, p. 671-722, 2006.
4. DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I. A resourceful new strategy in organic synthesis: Tandem and stepwise metathesis/non-metathesis catalytic processes. **Journal of organometallic chemistry**, v. 691, n. 24-25, p. 5129-5147, 2006.
5. YAGCI, Y.; TASDELEN, M. A. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n.12, p. 1133-1170, 2006.
6. LOPEZ, R. G.; D'AGOSTO, F.; BOISSON, C. Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 4, p. 419-454, 2007.
7. MATSON, J. B.; GRUBBS, R. H. ROMP– ATRP block copolymers prepared from monotelechelic poly (oxa) norbornenes using a difunctional terminating agent. **Macromolecules**, v. 41, n. 15: p. 5626-5631, 2008.
8. MORANDI, G.; PIOGÉ, S.; PASCUAL, S.; MONTEMBAULT, V.; LEGOUPY, S.; FONTAINE, L. ATRP and ROMP: modular chemical tools for advanced macromolecular engineering. **Materials Science and Engineering C: biomimetic materials, sensors and systems**, Lausanne, v. 29, n. 2, p. 367-371, 2009.
9. IVIN, K. J.; MOL, J. C. Olefin metathesis and metathesis polymerization. **New York: Academic Press**, 1997.
10. GRUBBS R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, Oxford, v. 60, n. 48, p. 7117-7140, 2004.
11. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis

polymerization. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007.

12. VOUGIOUKALAKIS, G. C.; GRUBBS, R. H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 3, p. 1746–1787, 2010.

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

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

15. LIU, C. L.; LIN, C. H.; KUO, C. C.; LIN, S. T.; CHEN, W. C. Conjugated rod-coil block copolymers: synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 36, n. 5, p. 603–637, 2011.

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

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

18. MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. **Macromolecules**, Easton, v. 45, n. 10, p. 4015–4039, 2012.

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

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

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

22. Peng, W.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Pyun, J.; Fréchet, J. M. J.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. **Angewandte Chemie**, v. 43, p. 3754–3760, 2004.

23. BIELAWSKI C. W. **Tailoring polymer synthesis with designer ruthenium**

- catalyst**. 2003. 188 f. Tese (Doutorado). California Institute of Technology, Pasadena, Disponível em: <https://thesis.library.caltech.edu/4433/1/bielawski.pdf>, Acesso em: 12 jan. 2019.
24. FOGG, D. E.; DOS SANTOS, E. N. Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 248, n. 21/24, p. 2365–2379, 2004.
25. COCA, S.; PAIK, H.; MATYJASZEWSKI, K. Block copolymers by transformation of living ring-opening metathesis polymerization into controlled /“living” atom transfer radical polymerization. **Macromolecules**, Easton, v. 30, n. 97, p. 6513–6516, 1997.
26. CHARVET, R.; NOVAK, B. M. One-pot , one-catalyst synthesis of graft copolymers by controlled ROMP and ATRP polymerizations. **Macromolecules**, Easton, p. 8808–8811, 2004.
27. CHENG, C.; KHOSHDEL, E.; WOOLEY, K. L. Facile one-pot synthesis of brush polymers through tandem catalysis using Grubbs’ catalyst for both ring-openin meathesis and atom transfer radical polymerizations. **Nano Letters**, Washington, v. 6, p. 1741–1746, 2006.
28. NGUYEN, M. N.; MOUGNIER, S.; IBARBOURE, E.; HEROGUEZ, V. Synthesis of polynorbornene-poly(terc-butyl acrylate) nanoparticles with original morphologies by tandem ROMP and ATRP in microemulsion. **Journal of Polymer Science: part A: polymer chemistry**, New York, v. 49, p. 1471-1482, 2011.
29. QUEMENER, D.; BOUSQUET, A.; HÉROGUEZ, V.; GNANOU, Y. Hybrid polymer particles by tandem ring-opening metathesis and atom transfer radical polymerizations in aqueous miniemulsion. **Macromolecules**, Easton, v. 39, n. 17, p. 5589–5591, 2006
30. BIELAWSKI, C. W.; LOUIE, J.; GRUBBS, R. H. Tandem catalysis: three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 122, n. 51, p. 12872–12873, 2000.
31. CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceutical. **Coordination Chemistry Reviews**, 232, n. 1–2 p. 69–93, 2003.
32. THERRIEN, B. Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 3–4, 493–519.
33. SELIGSON, A. L.; TROGLER, W. C. Cone angles for amine ligands. x-ray crystal structures and equilibrium measurements for ammonia, ethylamine, diethylamine, and

- triethylamine complexes with the [bis(dimethylphosphino)ethane]methylpalladium(II) cation. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 113, p. 2520-2527, 1991.
34. URUISKA, I.; ZIELKIEWCZ, J.; SZPAKOWSKA, M. Co-ordination state of copper(II) ion in Cu(O₂CMe)₂–pyridine derivative–diluent mixtures; the steric effect of the amine ligand. **Journal of the Chemical Society: Dalton transactions**, London, v. 3, p. 733-736, 1990.
35. DIAS, B. P.; PIEDADE, M. E. M.; SIMÕES, J. A. M. Bonding and energetics of phosphorus (III) ligands in transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 135/136, p. 737-807, 1985.
36. BRUKER, SAINT and SADABS. **Bruker AXS Inc.**, Madison, Wisconsin, USA 2012 and 2001.
37. SHELDRICK, G.M., **SHELXS-97 and SHELXL2014, programs for the solution and refinement of crystal structures**, University of Göttingen, Göttingen, Germany 1997 and 2014.
38. ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 13: p. 6158-6170, 1999.
39. GAUSSIAN.COM. **Gaussian 09**: revision E.01. Gaussian, Wallingford, 2016.
40. SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n.8, p. 5829–5835, 1994.
41. WINKHAUS, G.; SINGER, H. Ruthen(II)-komplexe mit zweizähnigem cycloheptatrien und benzol **Journal of Organometallic Chemistry**., v. 7, n. 3, p. 487-491.
42. VOCK, A. C.; SCOLARO, C.; PHILLIPS, A. D.; SCOPELLITI, R.; SAVA, G.; DYSON, P. J. Synthesis, Characterization, and in Vitro Evaluation of Novel Ruthenium(II) η^6 -Arene Imidazole Complexes. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 49, n. 18, p. 5552–5561, 2006.
43. PARIS, S. I. M.; LEMKE, F. R.; SOMMER, R.; LÖNNECKE, P.; HEY-HAWKINS, E. Molecular structures of ruthenium half-sandwich complexes with primary and secondary phosphines: $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)]$ [p-cymene = 1-Me-4-PriC₆H₄; PR₃ = PH₂Fc, PH₂CH₂Fc, PH(CH₂Fc)₂; Fc = Fe(η^5 -C₅H₄)(η^5 -C₅H₅)]. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 7, p. 1807–1813, 2005.

44. TABARES, J. P. G.; SANTOS, R. L. S. R.; CASSIANO, J. L.; ZAIM, M. H.; HONORATO, J.; BATISTA, A. A.; TEIXEIRA, S. F.; FERREIRA, A. K.; VIANA, R. B.; MARTÍNEZ, S. Q.; STÁBILE, A. C.; SILVA, D. O. A Ru(II)-p-cymene compound bearing naproxen-pyridineamide. Synthesis, spectroscopic studies, computational analysis and in vitro anticancer activity against lung cells compared to Ru(II)-p-cymene-naproxen and the corresponding drug ligands **Inorganica Chimica Acta**, v. 489, p. 27–38, 2019.
45. KLEIN, L. B.; THOMPSON, J. O. F.; CRANE, S. W.; SAALBACH, L.; SØLLING, T. I.; PATERSON, M. J.; TOWNSEND, D. Time-resolved photoelectron spectroscopy reveals distinct ionization signatures of Rydberg-to-valence state evolution in the secondary aliphatic amine piperidine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25070–25079, 2016.
46. KUMAR, K. N.; VENKATACHALAM, G.; RAMESH, R.; LIU, Y. Half-sandwich para-cymene ruthenium(II) naphthylazophenolato complexes: Synthesis, molecular structure, light emission, redox behavior and catalytic oxidation properties **Polyhedron**, 2008, v. 27, n. 1, p. 157–166.
47. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 2^a.ed., cap. 6, Jhon Wiley & Sons: New York, 2001.
48. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1–2, p. 81–85, 2004.
49. CARVALHO JR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Electronic synergism in [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1-2: p. 46-53, 2010.
50. GRUBBS, R. H.; O'LEARY, D. J. (ed.). **Handbook of Metathesis, Volume 2: Applications in Organic Synthesis**. John Wiley & Sons, 2015.
51. GRELA, K. **Olefin metathesis: theory and practice**. John Wiley & Sons, 2014.
52. SLUGOVIC, C. The ring opening metathesis polymerisation toolbox. **Macromolecular rapid communications**, v. 25, n.14, p. 1283-1297, 2004.
53. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.

54. DEMONCEAU, A.; STUMPF, A. W.; SAIVE, E.; NOELS, A. F. Novel ruthenium-based catalyst systems for the ring-opening metathesis polymerization of low-strain cyclic olefins. **Macromolecules**, v. 30, n. 11, p. 3127-3136, 1997.
55. AHR, M.; THIEULEUX, C.; COPÉRET, C.; FENET, B.; BASSET, J. M. Noels' vs. Grubbs' Catalysts: Evidence for One Unique Active Species for Two Different Systems. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 10, p. 1587-1591, 2007.
56. HUNTER, J. C. **O monge e o executivo**. Rio de Janeiro: Sextante, 103, 2004.