



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

Juliana Frizarin Campos Sás

Síntese e Aplicação de Complexos de Cobalto(II) Coordenados  
a Ligantes Tetraimínicos na Polimerização Radicalar de  
Acetato de Vinila Mediada por Organometálicos

São José do Rio Preto  
2017

Juliana Frizarin Campos Sás

Síntese e Aplicação de Complexos de Cobalto(II) Coordenados  
a Ligantes Tetraimínicos na Polimerização Radicalar de  
Acetato de Vinila Mediada por Organometálicos

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

Bolsa Capes pelo Programa de Pós  
Graduação em Química

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Beatriz Eleutério  
Goi

São José do Rio Preto  
2017

Juliana Frizarin Campos Sás

Síntese e Aplicação de Complexos de Cobalto(II) Coordenados  
a Ligantes Tetraimínicos na Polimerização Radicalar de  
Acetato de Vinila Mediada por Organometálicos

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

Bolsa Capes pelo Programa de Pós  
Graduação em Química

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Beatriz Eleutério Goi  
UNESP – Presidente Prudente  
(Orientadora)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniela Martins Fernandes de Oliveira  
UEM – Maringá

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvânia Lanfredi Nobre  
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto  
31 de Março de 2017

Sás, Juliana Frizarin Campos.

Síntese e aplicação de complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes tetraimínicos na polimerização radicalar de acetato de vinila mediada por organometálicos / Juliana Frizarin Campos Sás. -- São José do Rio Preto, 2017

91 f. : il., tabs.

Orientador: Beatriz Eleutério Goi

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

1. Química inorgânica. 2. Compostos de coordenação. 3. Cobalto - Síntese. 4. Acetato de vinila. 5. Polimerização. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 546

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

*Dedico à minha linda filha Julia,  
ao meu marido Vitor, ao meu pai, que  
vive no meu coração, à minha mãe,  
irmã, sobrinho e cunhado, obrigado por  
me darem forças todos os dias da minha  
vida.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui, obrigado Senhor por todos os dias da minha vida.

Ao meu marido e minha filha, pelo amor que vocês têm quando mais precisamos, somos uma família!

A minha mãe, meu pai (em memória), minha irmã Lu, meu sobrinho Bernardo e meu cunhado Cássio, por vocês estarem sempre ao meu lado.

Pela orientação da Prof<sup>a</sup> Beatriz, que sempre com a sua energia leve e calma esteve disposta a me ajudar, principalmente a me equilibrar e ao Prof. Júnior que também sempre esteve presente, e contribuiu para o crescimento na pesquisa.

A todos os amigos do LaCOM: Yan, Rodolpho, Maria Beatriz, Hideki, Thaís, Pati H., Bia Libório, Kakozu, Patrick, Gabs e Murillo onde aprendi muito e cresci como pessoa, obrigada pessoal!

Às professoras Ana M. Pires e Clarissa A. Olivati, pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos técnicos da Central de laboratórios por todas as contribuições.

À minha família do coração, meus sogros, sobrinhos e cunhados.

Aos que passaram pela minha vida e ficaram um pouquinho ou muito, de alguma forma fizeram uma enorme diferença, muito obrigado!

*“Toda sabedoria vem do Senhor e está com ele para sempre”*

*Eclo 1,1*

*“...Meu filho, se você se apresenta para servir ao Senhor, prepare-se para a provação. Tenha coração reto, seja constante e não se desvie no tempo da adversidade. Una-se ao Senhor e não se separe, para que você no último dia seja exaltado. Aceite tudo o que lhe acontecer, e seja paciente nas situações dolorosas, porque o ouro é provado no fogo e as pessoas escolhidas, no forno da humilhação. Confie no Senhor, e ele o ajudará; seja reto o seu caminho, e espere no Senhor. Vocês que temem ao Senhor, confiem na misericórdia dele, e não se desviem, para não caírem. Vocês que temem ao Senhor, confiem nele, que não lhes negará a recompensa de vocês. Vocês que temem ao Senhor, esperem dele os benefícios, a felicidade eterna e a misericórdia...”*

*Eclo 2, 1-9*

## RESUMO

O trabalho reporta a síntese de dois novos complexos de cobalto(II), coordenados a ligantes tetraimínicos, estes foram denominados  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , onde beb = 1,2-difeniletano-bis( $\text{N}^2$ -benzilideno- $\text{N}^1$ -metiletano-1,2-diamina) e bfb = ,2-difeniletano-bis( $\text{N}^2$ -benzilideno- $\text{N}^1$ -metilbenzeno-1,2-diamina). Os complexos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis) e Voltametria Cíclica (VC). A polimerização radicalar de acetato de vinila (VAc) foi iniciada pelo azobisisobutironitrila (AIBN) e realizada na presença de  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  ou  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  como agentes controladores, a temperatura de 65 °C. As massas moleculares de poliacetato de vinila (PVAc) aumentaram conforme o aumento da conversão e obteve-se baixos valores de polidispersidade ( $\text{Đ}$ ). O complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  mostrou-se mais eficiente em controlar a polimerização de VAc quando comparado com o complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , na razão molar 542/3,25/1,  $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ , utilizando 1 mL de dimetilformamida (DMF). A polimerização de VAc usando o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  obteve bons valores de conversão e polidispersidade, dependendo da quantidade de solvente utilizada. Uma linearidade do  $\ln[\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]$  em função do tempo foi observado nas polimerizações de acetato de vinila com os complexos  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  ou  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , na razão molar 542/3,25/1,  $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ , utilizando 1 mL de dimetilformamida (DMF), demonstrando que ocorre uma cinética de pseudo primeira ordem.

Palavras-chave: Complexos de cobalto(II). Tetraiminas. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto – CMRP. Acetato de Vinila.



## ABSTRACT

*This study describes the synthesis of two novel cobalt(II) complexes, coordinated to tetraimine ligands [Co(beb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and [Co(bfb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, where beb = 1,2-diphenylethane-bis(N<sup>2</sup>-benzylidene-N<sup>1</sup>-methyleneethane-1,2-diamine) and bfb = 1,2-diphenylethane-bis(N<sup>2</sup>-benzylidene-N<sup>1</sup>-methylenebenzene-1,2-diamine). The complexes were characterized by FT-IR, UV-Vis and Cyclic Voltammetry. The radical polymerization of vinyl acetate (VAc) initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN) was carried out under different reaction conditions in the presence of [Co(beb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> or [Co(bfb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> as mediators. The systematic variation of the reaction conditions, such as [initiator]/[Co] and [monomer]/[Co] molar ratios, affected the polymerization rates and the molecular weights, reaching a certain level of control. The [Co(beb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complex was shown to be more efficient in controlling the polymerization of VAc when compared to the [Co(bfb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complex.*

*Keywords: Complexes of cobalt(II). Tetraimines. Cobalt Mediated Radical Polymerization – CMRP. Vinyl Acetate.*

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP). .....	21
<b>Figura 2.</b> Vinilação mediada por cobalto envolvendo alquilcobaloximas, onde dmg=dimetilglioxima; py=piridina; ph= fenil. ....	24
<b>Figura 3.</b> Estrutura dos complexos (A) [Co(TMP)] (B) [Co(acac) <sub>2</sub> ] e (C) [Co(salen)] .....	27
<b>Figura 4.</b> Complexos de cobalto(II) (A) Co(TMP) e (B) Co(TMPS). .....	29
<b>Figura 5.</b> Reação de obtenção da amina <i>etiben</i> , a partir da etilenodiamina e do benzaldeído. ....	37
<b>Figura 6.</b> Reação de obtenção da amina <i>fenben</i> , a partir da <i>o</i> -fenilenodiamina e do benzaldeído. ....	37
<b>Figura 7.</b> Reação de obtenção da tetraimina <i>beb</i> . ....	38
<b>Figura 8.</b> Reação de obtenção da tetraimina <i>bfb</i> . ....	39
<b>Figura 9.</b> Síntese do complexo [Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figura 10.</b> Síntese do complexo [Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figura 11.</b> Amostra dos complexos sintetizados <b>(A)</b> [Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> e <b>(B)</b> [Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . ....	41
<b>Figura 12.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho da (–) etilenodiamina, do (–) benzaldeído e da (–) <i>etiben</i> . ....	46
<b>Figura 13.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho da (–) <i>o</i> -fenilenodiamina, do (–) benzaldeído e do (–) <i>fenben</i> . ....	47

<b>Figura 14.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho da (–) <i>beb</i> , (–) dibenzoil e (–) <i>etiben</i> . .....	48
<b>Figura 15.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do (–) <i>bfb</i> , (–) dibenzoil e (–) <i>fenben</i> . .....	49
<b>Figura 16.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do (–) <i>bfb</i> , (–) dibenzoil e (–) <i>fenben</i> , com ampliação na região entre 1000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . .....	50
<b>Figura 17.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do (–) <i>beb</i> , (–) $\text{KPF}_6$ e (–) $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ . .....	51
<b>Figura 18.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho (800 a 200 $\text{cm}^{-1}$ ) do $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ em pastilhas de $\text{CsI}$ . .....	52
<b>Figura 19.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do (–) <i>benfenben</i> , (–) $\text{KPF}_6$ e (–) $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ . .....	53
<b>Figura 20.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho (800 a 200 $\text{cm}^{-1}$ ) do $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ em pastilhas de $\text{CsI}$ . .....	54
<b>Figura 21.</b> Espectros de UV-Vis do (–) <i>etiben</i> , (–) <i>beb</i> e (–) $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , obtidos em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entre 25 a 27 $^\circ\text{C}$ . .....	55
<b>Figura 22.</b> Espectros de UV-Vis do (–) <i>etiben</i> , (–) <i>beb</i> e (–) $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ com ampliação entre 320 a 700 nm. ....	56
<b>Figura 23.</b> Espectros no UV-Vis do (–) <i>fenben</i> , (–) <i>benfenben</i> e (–) $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , obtidos em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entre 25 a 27 $^\circ\text{C}$ . .....	57
<b>Figura 24.</b> Espectros no UV-Vis do (–) <i>fenben</i> , (–) <i>benfenben</i> e (–) $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ com ampliação entre 320 a 700 nm. ....	58
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do ligante <i>beb</i> . .....	60
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ da amina <i>fenben</i> . .....	61

<b>Figura 27.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do ligante <i>bfb</i> . .....	62
<b>Figura 28.</b> Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte TBAPF <sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . .....	63
<b>Figura 29.</b> Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ com a janela de potencial reduzida (-1,5 a 0,5), análise em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte TBAPF <sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 30.</b> Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte TBAPF <sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	65
<b>Figura 31.</b> Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ com a janela de potencial reduzida (-1,5 a 0,5) em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrólito suporte TBAPF <sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	65
<b>Figura 32.</b> Valores de conversão em função do tempo para o complexo mediador $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ em diferentes volumes de DMF, onde (■) 1 mL, (▲) 3 mL e (●) 5 mL; razão molar 542/3,25/1 ( $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ ); temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	69
<b>Figura 33.</b> Valores de conversão x $M_n$ , do complexo $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ em diferentes volumes de DMF onde (■) 1 mL, (▲) 3 mL e (●) 5 mL; razão molar 542/3,25/1 ( $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ ); temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	70
<b>Figura 34.</b> Valores de conversão em função do tempo para o complexo mediador $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ (■) e $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ (◆) em 1 mL de DMF,	

onde; razão molar 542/3,25/1 ([VAc]/[AIBN]/[Co]); temperatura de 65 °C.  
..... 73

**Figura 35.** Valores de conversão x  $M_n$ , do complexo [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (■) e [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (◆) em 1 mL de DMF, onde; razão molar 542/3,25/1 ([VAc]/[AIBN]/[Co]); temperatura de 65 °C..... 74

**Figura 36.** Dados de conversão,  $M_n$  e IPD para o [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> na razão 542/3,25/1, com 1 mL de DMF..... 75

**Figura 37.** Dados de conversão,  $M_n$  e IPD para o [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> na razão 542/3,25/1, com 1 mL de DMF..... 76

**Figura 38.** Dependência do  $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$  com a variação de tempo para a CMRP do VAc com os complexos: [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (■) e [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (◆), 1 mL de DMF; razão molar 542/3,25/1 ([VAc]/[AIBN]/[Co]); temperatura de 65 °C..... 77

**Figura 39.** Polimerização do VAc mediada por [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> na razão molar 542/3,25/1 para [VAc]/[AIBN]/[Co], em função do tempo..... 78

**Figura 40.** Comparação da conversão do [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em duas diferentes razões molares [VAc]/[AIBN]/[Co]: ..... 79

**Figura 41.** Análise da conversão x  $M_n$  do [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em duas diferente razões de [VAc]/[AIBN]/[Co]..... 80

**Figura 42.** Novos complexos de cobalto(II) sintetizados. .... 82

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.....	35
<b>Tabela 2.</b> Estiramentos da ligação C=N referente a beb e ao [Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . .....	50
<b>Tabela 3.</b> Resumo dos dados de IV e UV dos ligantes e complexos .....	58
<b>Tabela 4.</b> Resultados de conversão, Mn e Đ das polimerizações realizadas. ....	67
<b>Tabela 5.</b> Polimerizações do complexo [Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , variando-se o volume do solvente DMF. ....	68
<b>Tabela 6.</b> Comparativo entre o [Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> e [Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> e ausência de complexo nas mesmas condições. ....	72
<b>Tabela 7.</b> Comparação entre as razões de monômero para a polimerização do VAc utilizando como mediador o [Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . ....	78

## Lista de Esquemas

- Esquema 1.** Mecanismo simplificado de polimerização radicalar livre.... 19
- Esquema 2.** Mecanismo geral da formação da ligação carbono-carbono através da reação dos complexos organocobalto(III) com olefinas. .... 24
- Esquema 3.** Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por cobalto. .... 25
- Esquema 4.** Mecanismos da CMRP: (a) terminação reversível, (b) transferência degenerativa. Adaptado de KERMAGORET et al.<sup>39</sup> ..... 28
- Esquema 5.** Representação simplificada do mecanismo para formação de Bases de Schiff. .... 31
- Esquema 6.** Desativação do complexo pela coordenação com o solvente DMF (L), pelo mecanismo RT. Adaptado de Poli.<sup>10</sup> ..... 71

## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

<b>AIBN</b>	Azobisisobutironitrila
<b>ATRP</b>	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
<b>Benetiben (beb)</b>	1,2-difeniletano-bis(N <sup>2</sup> -benzilideno-N <sup>1</sup> -metiletano-1,2-diamina)
<b>Benfenben (bfb)</b>	1,2-difeniletano-bis(N <sup>2</sup> -benzilideno-N <sup>1</sup> -metilbenzeno-1,2-diamina)
<b>CMRP</b>	Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto
<b>CRP</b>	Polimerização Radicalar Controlada
<b>Co(acac)<sub>2</sub></b>	<i>Bis</i> -acetilacetato de cobalto(II)
<b>[Co(beb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	[Co(1,2-difeniletano-bis(N <sup>2</sup> -benzilideno-N <sup>1</sup> -metiletano-1,2-diamina))](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
<b>[Co(bfb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	[Co(1,2-difeniletano-bis(N <sup>2</sup> -benzilideno-N <sup>1</sup> -metilbenzeno-1,2-diamina))](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Co(salen*)</b>	[N, N'-bis (3,5-di-terc-butilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina] de cobalto(II)
<b>Co(TMP)</b>	Tetramesitilporfirina de cobalto(II)
<b>Co(TMPS)</b>	Tetramesitilporfirina sulfonada de cobalto(II)
<b>Đ</b>	Polidispersidade
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DP<sub>n</sub></b>	Grau de polimerização
<b>DT</b>	Transferência degenerativa
<b>Etiben (EB)</b>	1,2 – etanodiamina-N-fenilmetileno
<b>Fenben (FB)</b>	1,2-benzenodiamina-N-fenilmetileno
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografia de Permeação em Gel
<b>HPLC</b>	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
<b>IPD</b>	Índice de Polidispersidade
<b>IV</b>	Infravermelho



<b>KPF<sub>6</sub></b>	Hexafluorofosfato de potássio
<b>LRP</b>	Polimerização Radicalar Viva
<b>MLCT</b>	Transição de carga do metal para o ligante
<b><math>\bar{M}_n</math></b>	Massa molar numérica média
<b><math>\bar{M}_w</math></b>	Massa molar ponderal média
<b><math>\bar{M}_n/\bar{M}_w</math></b>	Polidispersidade
<b>NMP</b>	Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido
<b>PVAc</b>	Poli(acetato de vinila)
<b>RAFT</b>	Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RT</b>	Terminação reversível
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visível
<b>VAc</b>	Acetato de vinila
<b>v</b>	Estiramento

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1. Polimerização Radicalar Convencional	18
1.2. Polimerização Radicalar controlada (CRP)	19
1.3. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)	22
1.4. Ligantes Bases de Schiff	30
1.5. Complexos de Cobalto	31
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
3.1. Reagentes utilizados	34
3.2. Purificação e secagem dos reagentes	36
3.2.1. Cloreto de Cobalto .....	36
3.2.2. Acetato de vinila.....	36
3.3. Procedimentos Experimentais	36
3.3.1. Síntese das aminas precursoras.....	36
3.3.2. Síntese dos ligantes tetraimínicos .....	38
3.3.3. Síntese dos complexos tetracoordenados .....	39
3.3.4. Procedimento de polimerização.....	41
3.4. Técnicas instrumentais	42
3.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho - (FTIR).....	42
3.4.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- <sup>1</sup> H).....	42

3.4.3. Espectroscopia de absorção eletrônica região do ultravioleta-visível (UV-Vis) .....	42
3.4.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	43
3.4.5. Cromatografia gasosa (CG).....	43
3.3.6. Voltametria cíclica (CV) .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>45</b>
4.1. Caracterizações .....	45
4.1.1. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho .....	45
4.1.2. Caracterização por Espectroscopia no UV-Vis .....	54
4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- <sup>1</sup> H) .....	59
4.1.4. Voltametria cíclica.....	62
4.2. Polimerizações .....	66
4.2.1. Comparações .....	68
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

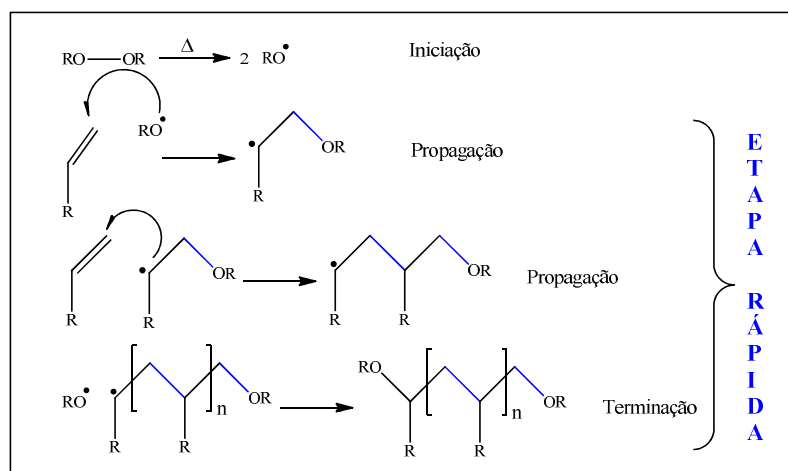
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Polimerização Radicalar Convencional

Desde o desenvolvimento do nylon pela DuPont em 1935<sup>1</sup>, o mundo viu um rápido aumento na produção de materiais poliméricos sintéticos. A partir de 1980 cerca de 50% da produção total de polímeros sintéticos, mundialmente utilizados como plásticos, foram obtidos por processos de polimerização radicalar livre.<sup>2</sup>

A polimerização radicalar livre é um método versátil, a qual pode ser aplicada a vários monômeros vinílicos, com estrutura do tipo  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  vários grupos funcionais).<sup>3,4</sup> A técnica é bastante utilizada devido à sua elevada velocidade de reação, à disponibilidade de monômeros polimerizáveis, e também pela possibilidade de sintetizar polímeros de elevada massa molecular.<sup>5</sup> O Esquema 1 ilustra o mecanismo simplificado para a polimerização radicalar convencional, a qual é caracterizado por três processos, que ocorrem simultaneamente: iniciação, propagação e terminação.

A iniciação acontece através da formação de radicais primários, originados pelo iniciador, por decomposição térmica ou fotoquímica. As etapas de propagação e terminação são rápidas quando comparadas com a etapa de iniciação. Em relação às reações de terminação, elas podem ocorrer tanto por recombinação e desproporcionamento, bem como por uma série de reações de transferência de cadeia.<sup>6</sup> Estes fatores dificultam o controle das características finas do polímero formado, resultando em altos valores de polidispersidade.



**Esquema 1.** Mecanismo simplificado de polimerização radicalar livre.

Diante disso, nas últimas décadas foi possível testemunhar um enorme esforço no campo da pesquisa dedicado ao desenvolvimento de técnicas capazes de controlar a polimerização radicalar de uma variedade de monômeros. Ao mesmo tempo em que a polimerização radicalar oferece a possibilidade de preparar polímeros em grande escala, por outro lado, apresenta uma limitação em relação ao controle das características finas do polímero. Devido à presença de uma concentração relativamente elevada de espécies de radiculares reativas, o controle das propriedades dos materiais produzidos, tais como a massa molecular e sua polidispersidade ( $\bar{D}$ ) é prejudicado.

## 1.2. Polimerização Radicalar controlada (CRP)

A polimerização radicalar controlada é definida como aquela em que o crescimento da cadeia polimérica ocorre continuamente com redução de reações de terminação ou transferência de cadeia.<sup>7</sup>

Dada a relevância dos métodos de polimerização na indústria, assistiu-se na última década a um avanço considerável na investigação e no desenvolvimento de mecanismos de polimerização radicalar controlada (CRP - *Controlled Radical Polymerization*), as quais permitem

definir as características do polímero e proceder a sua síntese de maneira controlada.<sup>8,9</sup>

O interesse na CRP tem aumentado devido à possibilidade de sintetizar polímeros e copolímeros com propriedades bem definidas, com distribuição estreita de massa molecular ( $\bar{M}_n/\bar{M}_w$ ), incorporação de grupos funcionais interessantes e arquitetura diferenciada.<sup>10</sup>

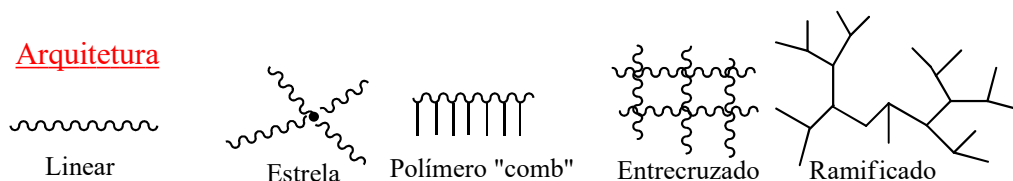
Este nível de controle permite a concepção de novos polímeros para utilização nos domínios da nanotecnologia, medicina, e bioquímica. A expectativa de aplicação deste processo a uma grande variedade de sistemas levou ao desenvolvimento de várias abordagens diferentes para CRP, incluindo a polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP)<sup>11,12</sup>, a transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT)<sup>13,14</sup>, a polimerização mediada por nitróxidos (NMP)<sup>15</sup>, e a polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP).<sup>16</sup>

Avanços recentes na química de materiais estão relacionados com o uso de reações orgânicas seletivas para que haja a modificação química da arquitetura polimérica. Essa contribuição orgânica na síntese de polímeros é essencial para que grupos funcionais sejam introduzidos em locais específicos nas cadeias poliméricas, resultando em uma combinação única que permite sintetizar materiais com um alto grau de ordem estrutural e com propriedades definidas, conforme exemplificado na Figura 1.<sup>17,18</sup>

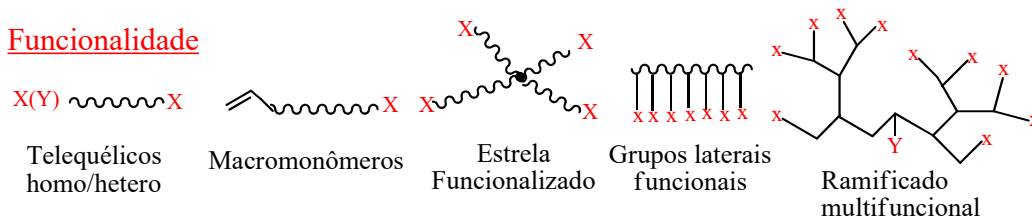
### Composições



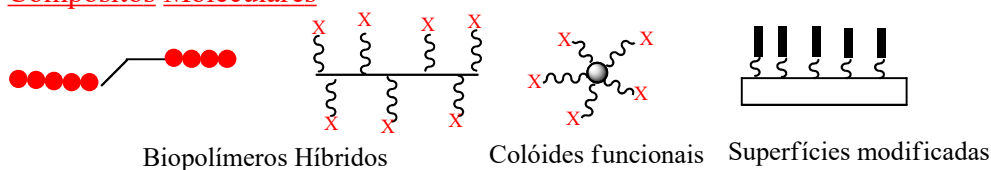
### Arquitetura



### Funcionalidade



### Compósitos Moleculares



**Figura 1.** Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).

Os seguintes critérios são requeridos para que uma polimerização seja controlada: 1) apresentar cinética de primeira ordem; 2) um bom ajuste ao grau de polimerização predefinido  $DP_n$  (Equação (1)), em que a variação de monômero é representada pela Equação (2)); 3) distribuição estreita de massas moleculares ( $1,0 < \bar{M}_n/\bar{M}_w < 1,5$ ) e 4) cadeias poliméricas ativas a partir das quais se pode continuar a polimerização com o mesmo ou com outro monômero.

$$DP_n = \Delta[M]/[I]_0 \quad (1)$$

$$\Delta[M] = [M]_0 - [M] = [M]_0 \times \alpha \quad (2)$$

Onde  $[M]_0$  = concentração inicial do monômero M;  $[M]$  = concentração do monômero M em um dado instante,  $\alpha$  = conversão do monômero M e  $[I]_0$  é a concentração inicial do iniciador.

Pelo fato de envolver mecanismos radicalares, a CRP pode ser realizada em condições brandas<sup>19</sup> e é razoavelmente tolerante à presença de pequenas impurezas e contaminantes. Todos os métodos de CRP dependem da variação e do controle da concentração de radicais, é formado um radical livre "estável" ou persistente, que se tornará a espécie dormente. A alta concentração do radical persistente favorece fortemente a combinação com uma cadeia propagante, inibindo assim a auto-terminação do radical de propagação e conseqüentemente, ocorre o controle da polimerização.<sup>20,21</sup>

Uma característica comum da polimerização radicalar controlada em seus diferentes tipos (NMP, ATRP, OMRP entre outros) é o equilíbrio dinâmico nos processos de trocas radicalares (entre os radicais livres em crescimento e as espécies dormentes), a diferença entre eles se dá no mecanismo e na química dos processos de equilíbrio/troca (terminação reversível ou transferência degenerativa).<sup>22</sup> A concentração de radicais nos processos é baixa (entre  $1 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup>)<sup>23</sup>, devido à conversão de radicais poliméricos a polímeros dormentes, fazendo com que a terminação bimolecular e a transferência de cadeia sejam diminuídas, mas não eliminadas.

### 1.3. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)

O uso de complexos de cobalto como catalisadores de CRP foi relatado pela primeira vez por Wayland<sup>24</sup> e Harwood<sup>25,26</sup> em 1994. Os primeiros complexos testados na CMRP foram os derivados de porfirina de cobalto para o grupo de Wayland e cobaloximas de cobalto para o grupo de Harwood. Inicialmente, ambos os grupos concentraram-se na polimerização de acrilatos, mas o trabalho expandiu-se para incluir ácido



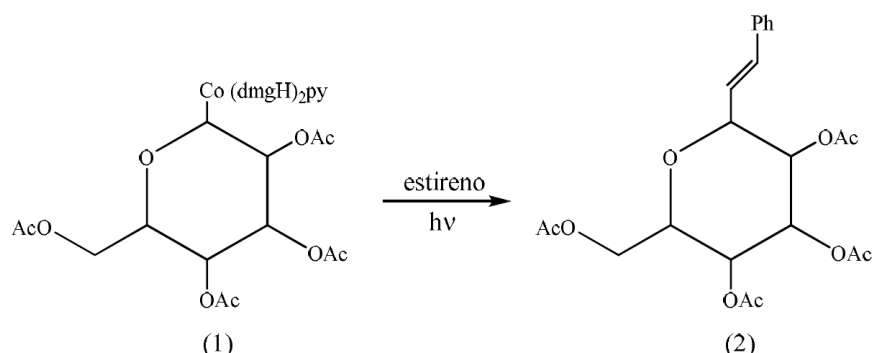
acrílico<sup>27</sup>, ésteres vinílicos e o acetato de vinila<sup>28</sup>, que apresentou maior dificuldade por outros métodos de CRP.

O interesse pelos complexos de cobalto surgiu pela utilização como fontes de radicais centrados no carbono, nesta reação, a clivagem homolítica da ligação Co-C em condições térmicas ou fotolíticas é favorável, o que resulta no Efeito Radical Persistente (PRE) que permite que os complexos de cobalto atuem como fontes de radicais para reações de adição.

A química dos complexos de cobalto está intimamente relacionada com o Efeito do Radical Persistente (PRE). Esse conceito geral, identificado por Fischer<sup>29</sup> em 1986, se resume na formação altamente específica do produto de acoplamento cruzado ( $R_1-R_2$ ), procedente do acoplamento entre um radical persistente ( $R_1\bullet$ ) e um radical transiente ( $R_2\bullet$ ), como consequência da autoterminação dos radicais transientes ( $R_2-R_2$ ).<sup>30</sup> No estágio inicial da reação, uma pequena quantidade do radical transiente ( $R_2\bullet$ ) desaparece por auto-terminação, enquanto o radical persistente ( $R_1\bullet$ ) se acumula no meio, favorecendo a formação do produto de acoplamento cruzado ( $R_1-R_2$ ).

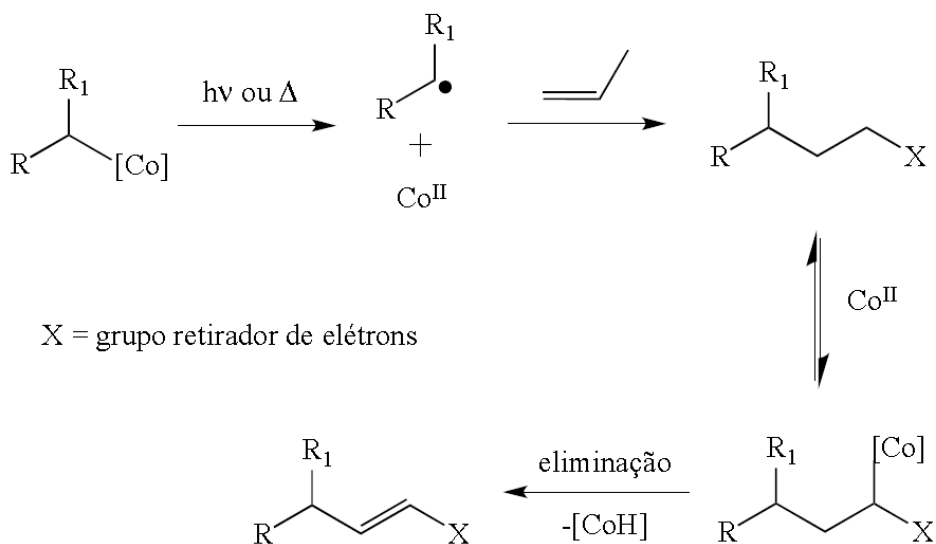
A característica dos complexos cobalto(II) em apresentar um comportamento similar do “Efeito do Radical Persistente”, tem sido amplamente explorada em síntese orgânica e, mais particularmente na formação da ligação carbono-carbono, conforme descrito na literatura.<sup>31,32</sup>

Um exemplo típico é a reação de vinilação mediada por cobalto, descrita por Giese e co-autores<sup>33</sup> e ilustrada na Figura 2. Através da fotólise, o complexo cobalto-glicosil gera radicais glicosilas que se adicionam ao estireno. O produto do acoplamento entre esse radical aduto com um complexo de  $Co^{II}$  não foi isolado, mas rapidamente se observa a formação do alceno pelo processo de desidrocobaltação ( $-H-Co$ ). Esse tipo de processo também foi estudado por Branchaud<sup>34,35</sup> e co-autores utilizando complexos alquílicos e acílicos de cobalto. Todas essas reações seguem o mecanismo geral mostrado no Esquema 2.



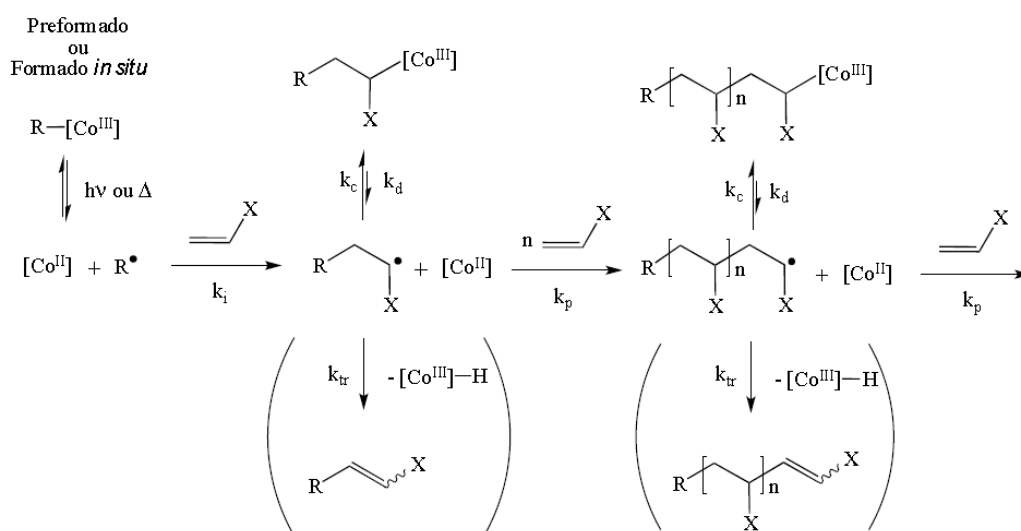
**Figura 2.** Vinilação mediada por cobalto envolvendo alquilocobaloximas, onde dmg=dimetilglioxima; py=piridina; ph= fenil.

A exposição dos complexos alquílicos e acílicos de cobalto(III) à luz ou ao calor desencadeia a clivagem homolítica e reversível da ligação Co-C, gerando um radical centrado no carbono e um complexo de  $\text{Co}^{\text{II}}$  persistente. O Esquema 2 ilustra as reações básicas envolvidas no mecanismo de polimerização radicalar dos complexos de cobalto.



**Esquema 2.** Mecanismo geral da formação da ligação carbono-carbono através da reação dos complexos organocobalto(III) com olefinas.

Uma polimerização radicalar é considerada controlada quando as reações de terminação são negligenciáveis, quando comparadas com as reações de propagação. Isso requer a presença de um agente capaz de desativar as cadeias em crescimento e minimizar suas concentrações instantâneas. No sistema CMRP, as espécies desativadoras, que se ligam às cadeias em crescimento, são os complexos de cobalto. Além disso, a fim de limitar a quebra da cadeia de reações e obter polímeros bem definidos, as reações de transferência de cadeia também devem ser negligenciáveis. Um processo CMRP ideal pode ser esquematizado de acordo com o Esquema 3.



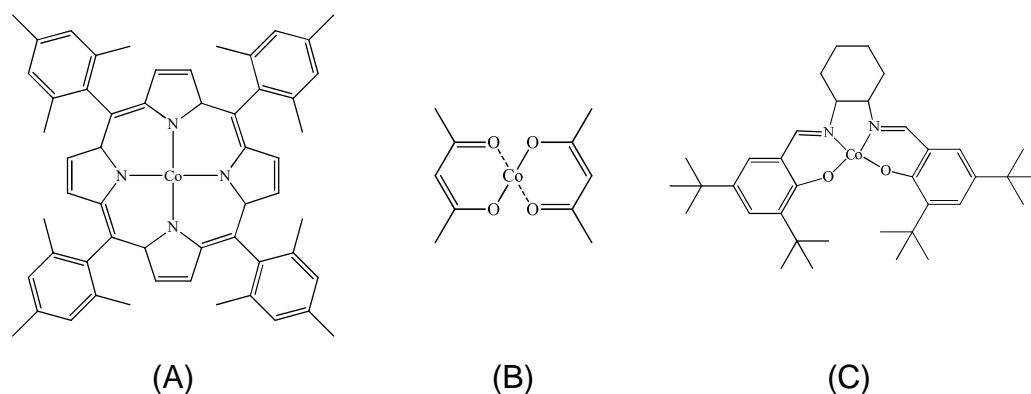
**Esquema 3.** Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por cobalto.

Por meio do tratamento fotolítico ou térmico, a espécie pré-formada organocobalto(III) sofre clivagem homolítica da ligação Co-C e há a formação do “radical” persistente de cobalto e um radical alquila transitente. O radical orgânico reativo adiciona a primeira unidade monomérica e se inicia a polimerização. Na ausência de átomos de hidrogênio, para a abstração nas cadeias poliméricas em crescimento, e dependendo das espécies de cobalto(II) escolhidas, a etapa de

desidrocobaltação ( $k_{tr}$ ) pode ser desconsiderada à custa da desativação temporária das cadeias radicalares pelo cobalto ( $k_c$ ). Nesse estágio, as cadeias são consideradas como “dormentes” e as espécies radicalares podem ser regeneradas devido à fraca força de ligação Co-C ( $k_d$ ). As cadeias poliméricas podem, então, propagar ( $k_p$ ) até a próxima desativação reversível. Em outras palavras, o processo CMRP pode ser visto como uma série de subseqüentes carbometalações de monômeros vinílicos. A concentração instantânea do radical deve ser sempre suficientemente baixa para evitar reações de acoplamento entre as cadeias, mas suficientemente alta para sustentar a polimerização.

A força da ligação Co-C é influenciada pela escolha da estrutura do complexo de cobalto. Alguns complexos de cobalto conseguem desativar reversivelmente uma extremidade de cadeia crescente durante a polimerização, o que diminui assim a concentração de espécies radicalares, reações laterais e a velocidade de polimerização, resultando em comprimentos de cadeia análogos e reduzindo significativamente a  $\bar{M}_n$ .<sup>36</sup> Infelizmente, alguns monômeros como metacrilato de metila ou estireno sofrem  $\beta$ -eliminação e o controle das polimerizações destes monômeros não funcionam bem.<sup>37</sup>

A Figura 3 ilustra os complexos de cobalto mais conhecidos e utilizados na CMRP até o momento. A tetramesitilporfirina de cobalto(II) ([Co(TMP)]) foi o primeiro complexo utilizado para controlar a polimerização radicalar de monômeros vinílicos. O *bis*-acetilacetonato de cobalto(II) ([Co(acac)<sub>2</sub>]) é uma das referências como o mediador mais econômico com controle eficiente na polimerização do VAc. O [N, N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina] de cobalto(II), ([Co(salen\*)]), foi recentemente reportado como mediador na CMRP. A vantagem deste último é que existe maior possibilidade de diversidade na estrutura do ligante e assim, a reatividade pode expandir a aplicação da CMRP a outros monômeros.<sup>38,39,40,41</sup>

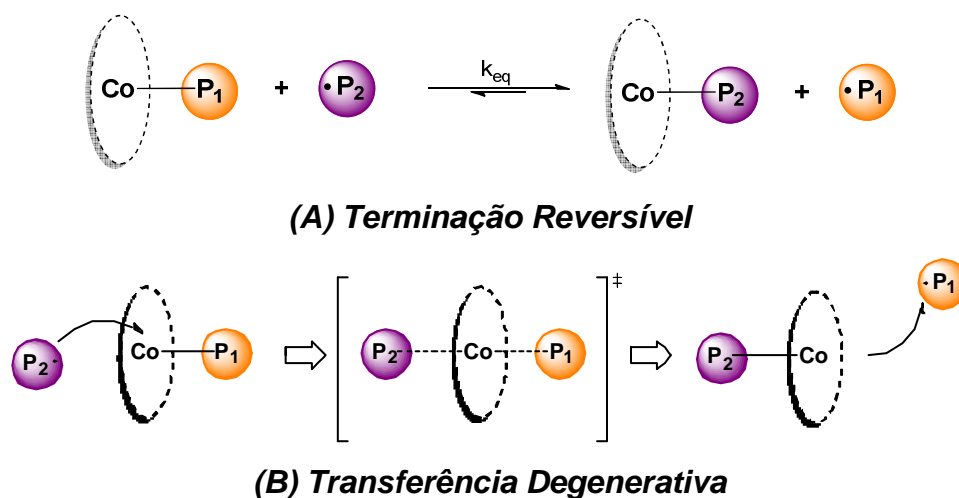


**Figura 3.** Estrutura dos complexos (A) [Co(TMP)] (B) [Co(acac)<sub>2</sub>] e (C) [Co(salen)]

Além destes três complexos, algumas outras espécies de cobalto também foram utilizadas na polimerização radicalar controlada/viva.<sup>42</sup>

Os mecanismos de trocas radicalares envolvidos na CMRP são denominados transferência degenerativa (DT) e terminação reversível (RT), (Esquema 4), estes mecanismos são utilizadas para explicar a ativação/desativação das cadeias propagantes e são diferenciadas pela fonte de radicais e pela concentração de radicais na polimerização.<sup>43</sup>

Embora a maioria das técnicas de CRP sejam classificadas como RT ou DT, estudos sobre o mecanismo da CMRP indicam que ambos podem ocorrer nas polimerizações.<sup>27,42,44</sup> Uma reação que progride através da via RT, acontece com baixas concentrações de iniciador e tem uma menor taxa de polimerização em comparação com o caminho DT.<sup>42,45</sup> Em qualquer um dos mecanismos, a taxa de reação é também altamente dependente da temperatura, uma vez que a clivagem homolítica da ligação Co-C é favorecida com a energia térmica adicionada.



**Esquema 4.** Mecanismos da CMRP: (a) terminação reversível, (b) transferência degenerativa. Adaptado de KERMAGORET et al.<sup>43</sup>

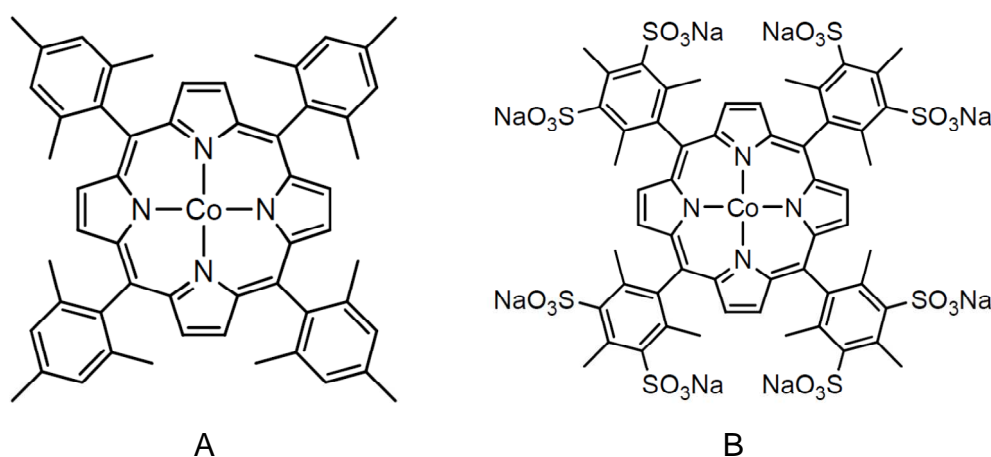
Em 2005, Debuigne et al.<sup>46</sup> relataram que o  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  é capaz de controlar a polimerização do acetato de vinila. Estudos posteriores revelaram que o mecanismo de reação com este complexo metálico, envolvia uma terminação reversível, bem como um processo de transferência degenerativa, dependendo do solvente, monômero e ligantes escolhidos.<sup>37</sup>

Entre os poucos complexos de Co que têm sido utilizados com sucesso para controlar a polimerização de VAc,  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  é o mais eficiente, permitindo a produção de PVAc de massa molecular elevada e em meios aquosos dispersos. As publicações recentes destacam a elevada versatilidade de  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  como agente de controle, para mediar a polimerização radicalar de monômeros não conjugados e conjugados, incluindo acrilonitrila (AN) e acrilatos, e a síntese de copolímeros com VAc.<sup>43</sup>

O equilíbrio da CMRP está diretamente relacionado à estrutura do complexo, que por sua vez, depende do ligante que compõe a esfera de coordenação, e ao fato da polimerização conter solvente ou ser *in bulk*.<sup>44</sup> Uma das considerações mais importantes para o desenvolvimento de mediadores apropriados para CMRP está em minimizar a incidência

reações de terminação por transferência de cadeia, a qual pode ocorrer com os complexos de cobalto(II) devido a tendência a desidrocobaltação durante a vinilação.<sup>42</sup>

Alterações estruturais dos ligantes são formas de modular o equilíbrio para a solubilidade do complexo. Dois extremos desta funcionalidade são os complexos derivados de porfirina, demonstrados na Figura 4, para a tetramesitilporfirina de cobalto(II)  $\text{Co(TMP)}$ <sup>45,47</sup>. O ligante apolar é útil para reações realizadas em solventes apolares, como o benzeno. A segunda molécula, a tetramesitilporfirina sulfonada de cobalto(II),  $\text{Co(TMPS)}$ <sup>27</sup>, é sulfonada de modo a aumentar a polaridade do ligante, o que permite a sua utilização em polimerizações de monômeros como o ácido acrílico, que é realizado em solução aquosa.



**Figura 4.** Complexos de cobalto(II) (A)  $\text{Co(TMP)}$  e (B)  $\text{Co(TMPS)}$ .

A maioria das reações via CMRP utiliza azoiniciadores,<sup>27</sup> por exemplo AIBN, como uma fonte externa de radicais. No entanto, alguns estudos utilizaram complexos organocobalto(III) pré-formados, ao invés de gerarem espécies *in situ*, mas o isolamento destes complexos é um dos grandes desafios da técnica para aplicação em escala industrial. Em 2014, Peng, et al.<sup>36</sup> utilizaram complexos de organocobalto(III) com extensão de cadeia e sem um azoiniciador para verificar o mecanismo,

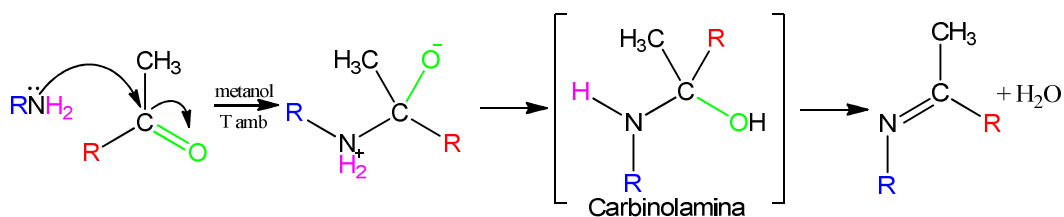
uma vez que a polimerização mediada por transferência degenerativa não pode ser iniciada sem radicais externos, demonstrando que, quando a polimerização é realizada utilizando somente a espécie organocobalto(III), apenas a via terminação reversível é possível.

O benefício da utilização da CMRP, para sintetizar polímeros, se deve à capacidade de controlar a polimerização de monômeros como o acetato de vinila<sup>48</sup>, além disso, tem capacidade para controlar polimerizações de monômeros com funcionalidades e solubilidades diferentes.<sup>49</sup> A utilização do método também é importante devido à habilidade de sintetizar copolímeros em bloco.<sup>43</sup> Outra vantagem da técnica é que a temperatura necessária para a polimerização é muito baixa em comparação com outras técnicas.<sup>50</sup> Contudo, é necessária uma investigação contínua para tornar a CMRP um método amplamente utilizado.

#### **1.4. Ligantes Bases de Schiff**

Em 1864, Hugo Schiff descreveu o produto da condensação entre um aldeído e uma amina, como uma base de Schiff<sup>51</sup>, uma representação simplificada do mecanismo está demonstrado no Esquema 5. Nos últimos anos, houve um interesse considerável na química de complexos de metais de transição de bases de Schiff. Isso se deve a facilidade de síntese (condensação direta entre uma amina e um aldeído ou cetona) e ao fato de serem capazes de se coordenar aos metais por meio do nitrogênio, permitindo a partir da composição do ligante projetado, a estabilização de diferentes metais em vários estados de oxidação.<sup>51</sup>





**Esquema 5.** Representação simplificada do mecanismo para formação de Bases de Schiff.

Os compostos macrocíclicos e macroacíclicos têm atraído interesse devido ao seu papel na compreensão dos processos moleculares, que ocorrem na bioquímica, ciência dos materiais, catálise, fenômenos de ativação, transporte e separação, hidrometalurgia, entre outros. Muitos ligantes foram idealizados para simular funções naturais e para reconhecer e transportar íons metálicos específicos, anions ou moléculas neutras.<sup>52</sup>

As bases de Schiff foram utilizadas em uma grande variedade de ligantes planares para investigar corretamente o papel dos diferentes átomos doadores. Os ligantes sintetizados, a partir de bases de Schiff, são facilmente obtidos e formam complexos com quase todos os íons metálicos. Muitos complexos de base de Schiff apresentam excelente atividade catalítica inclusive em reações a altas temperaturas (> 100 °C).<sup>52</sup>

### 1.5. Complexos de Cobalto

Os compostos de cobalto têm sido usados para colorir o vidro durante pelo menos 4000 anos. O metal foi isolado pela primeira vez e reconhecido como um elemento pelo químico sueco Brandt em 1735.<sup>53</sup> O cobalto é o elemento de número atômico 27, que ocorre naturalmente, pertencente à primeira série dos elementos de transição e está no Grupo 9 da tabela periódica.<sup>54</sup>

A maioria dos complexos de cobalto tem uma estrutura octaédrica ou tetraédrica possuindo normalmente cores laranja-cor-de-rosa ou violeta-azul, respectivamente. O cobalto(II) forma mais complexos tetraédricos do que qualquer outro metal de transição. A diferença entre energias de estabilização do campo cristalino de octaédricos e tetraédricos para o cobalto(II) é relativamente baixa, sendo mais baixa para complexos tetraédricos, favorecendo a maior formação destes.<sup>53</sup>

O cobalto(II) tem configuração  $d^7$ , quando coordenado a ligantes tetradentados, as geometrias quadrado-planar e tetraédrica são possíveis. Quando presente, a geometria quadrado-planar é geralmente observado no estado sólido, enquanto a forma tetraédrica (ou um equilíbrio entre as duas formas) é encontrada em solução, desde que o solvente não seja coordenante. De forma geral, nota-se que a geometria e o spin do complexo são influenciados pelas propriedades do ligante, e são sensíveis ao padrão de substituição do ligante. No entanto, outros fatores influenciam a coordenação e a geometria, e devem ser considerados como a temperatura e o solvente.<sup>55</sup>

Os fatos apresentados até aqui, justificam a motivação para o trabalho desenvolvido, mediar a polimerização do VAc, através da CMRP, com ligantes bases de Schiff. As duas bases de Schiff utilizadas no trabalho são inéditas na literatura. Ambas foram planejadas e sintetizadas sendo estruturalmente tetradentadas e acíclicas, para que, depois de complexadas com o metal, fossem testadas a eficiência na polimerização radicalar controlada do acetato de vinila, mediado por estes novos complexos de cobalto(II).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consiste em sintetizar e avaliar a eficiência dos complexos de cobalto (II) tetracoordenados sintetizados como mediadores na polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP) do acetato de vinila (VAc).

Para alcançar o objetivo geral, fez-se necessário cumprir os seguintes **objetivos específicos**:

※ Desenvolver métodos de síntese e caracterizar as tetraiminas (Bases de Schiff), através das técnicas de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-1H), a fim de utiliza-las como ligantes;

※ Desenvolver métodos de síntese e caracterizar os complexos  $\text{Co}(\text{beb})(\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  por FT-IR, UV-Vis e Voltametria Cíclica (CV);

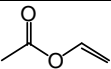
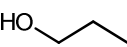
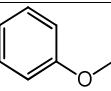
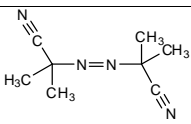
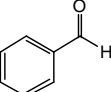
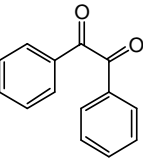
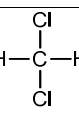
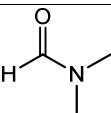
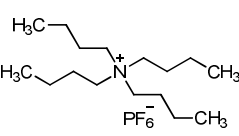
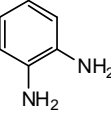
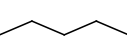
※ Avaliar a eficiência dos complexos de  $\text{Co}(\text{II})$  como mediadores na CMRP do monômero VAc, e analisar as conversões por Cromatografia Gasosa (CG) e os polímeros formados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

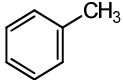
### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes utilizados

Na **Tabela 1** estão apresentados os reagentes utilizados, junto às informações sobre as propriedades químicas como massa molecular, estrutura, pureza ponto de fusão, ponto de ebulição e densidade e procedência.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M. (g/mol)	Estrutura/ Fórmula	Pureza	P.F. (°C)	P.E. (°C)	D (g/mL)	Procedência
Acetato de vinila	86,09		≥99 %	-93	72,7	0,93	Aldrich
Acetonitrila	41,05	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	99,9 %	-45	82	0,79	Aldrich
Álcool metílico (metanol)	32,04	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	ACS	-98	65	0,79	Aldrich
Álcool propílico (n-propanol)	60,10		ACS	-126	97	0,80	Aldrich
Anisol (metoxibenzeno)	108,14		99 %	-37	154	0,99	Aldrich
Azo-bis- isobutironitrila (AIBN)	164,21		0,2 M em tolueno	103	*	0,86	Aldrich
Benzaldeído	106,12		≥99 %	-26	178,1	1,1	Aldrich
Cloreto de cobalto hexahidratado	237,96	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %	735	1049	3,3	Vetec
Dibenzoil	210,23		98 %	95	346*	1,23	Aldrich
Diclorometano	84,93		99,8 %	-96,6	39,6	1,32	Aldrich
Dimetilformamida (DMF)	73,10		99,8 %	-60,5	154	0,94	Vetec
Hexafluorofosfato de potássio	184,06	$\text{KPF}_6$	98 %	575	*	2,75	Aldrich
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF <sub>6</sub> )	387,43		98 %	244	*	*	Aldrich
o-fenilenodiamina	108,14		99,5 %	104	252	1,03	Aldrich
Pentano	72,15		98 %	-130	35,9	0,62	Aldrich

<b>Tolueno</b>	92,14		99,8 %	-93	110	0,87	Aldrich
----------------	-------	---	--------	-----	-----	------	---------

Observação: **M.M.:** massa molecular dos reagentes; **P.F.:** ponto de fusão; **P.E.:** ponto de ebulição; **D:** densidade dos compostos; \*representa os dados não obtidos.

### 3.2. Purificação e secagem dos reagentes

#### 3.2.1. Cloreto de Cobalto

O cloreto de cobalto obtido contém água em sua estrutura, para que essa água não influencie na síntese do complexo o cobalto é seco em estufa a 120 °C por 8 h.

#### 3.2.2. Acetato de vinila

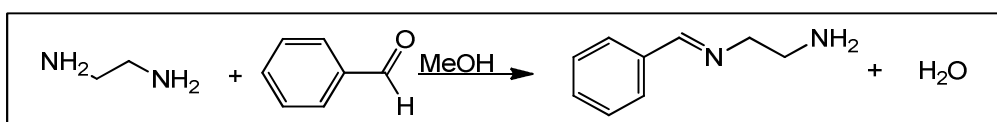
O acetato de vinila (VAc) foi destilado, lavado em solução de hidróxido de sódio 5% m/m (NaOH) por três vezes e em seguida com água destilada por três vezes, deixado sob agitação em sulfato de magnésio anidro (MgSO<sub>4</sub>) por 24 horas e destilado na presença hidreto de cálcio (CaH<sub>2</sub>) após agitação prévia de 16 horas. O VAc obtido através da destilação, foi degaseado com auxílio de (N<sub>2</sub>) e armazenado sob refrigeração.

### 3.3. Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1. Síntese das aminas precursoras

► 1,2 – etanodiamina- N-fenilmetileno (*etiben*)

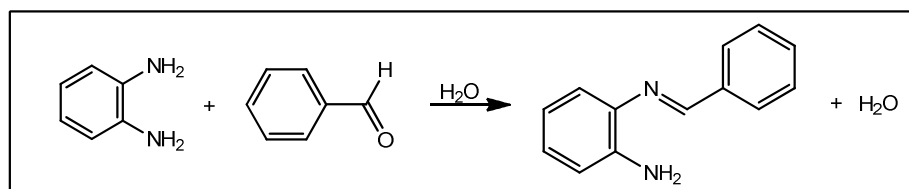
A síntese foi baseada em Gurten e Serindag<sup>56</sup>. Em 10 mL de metanol, adicionou-se 5 mmol de benzaldeído e 5 mmol de etilenodiamina. A Figura 5 demonstra a reação. Após 2 horas de agitação, à temperatura ambiente (~ 25 °C), o produto foi rotaevaporado, resultando em um sólido de coloração levemente amarelada, com rendimento de 86 %.



**Figura 5.** Reação de obtenção da amina *etiben*, a partir da etilenodiamina e do benzaldeído.

► 1,2-benzenodiamina-N-fenilmetileno (*fenben*)

Para esta síntese, reproduziu-se o procedimento desenvolvido em 2010 por Rao, et al<sup>57</sup>. Em um balão, adicionou-se 5 mmol de *o*-fenilenodiamina, juntamente com água destilada e, após a solubilização, adicionou-se 5 mmol de benzaldeído, a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente (~ 25 °C) por 20 minutos (Figura 6). O produto final foi rotaevaporado, obtendo-se um precipitado amarelo forte, com rendimento de 74 %.



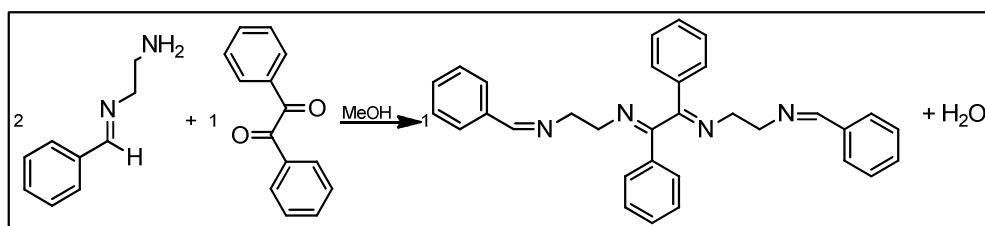
**Figura 6.** Reação de obtenção da amina *fenben*, a partir da *o*-fenilenodiamina e do benzaldeído.

### 3.3.2. Síntese dos ligantes tetraimínicos

Para a síntese destes compostos, várias condições de reação foram testadas, inclusive em água<sup>58</sup>. Por se tratarem de compostos inéditos e com arquitetura diferenciada, as reações foram baseadas em sínteses com proximidade da estrutura desejada, no caso, bases de Schiff macrocíclicas<sup>59</sup>.

➤ *1,2-difeniletano-bis(N<sup>2</sup>-benzilideno-N<sup>1</sup>-metiletano-1,2-diamina)/Beb*

A melhor condição de síntese foi encontrada quando se utilizou 1,3 mmol de *etiben* para reagir com 0,6 mmol de dibenzoil solubilizado em metanol (Figura 7). A reação ficou sob agitação à temperatura ambiente (~ 25 °C) por 6 horas e o produto obtido de coloração amarelada foi filtrado e lavado com metanol gelado (rendimento de 58 %).



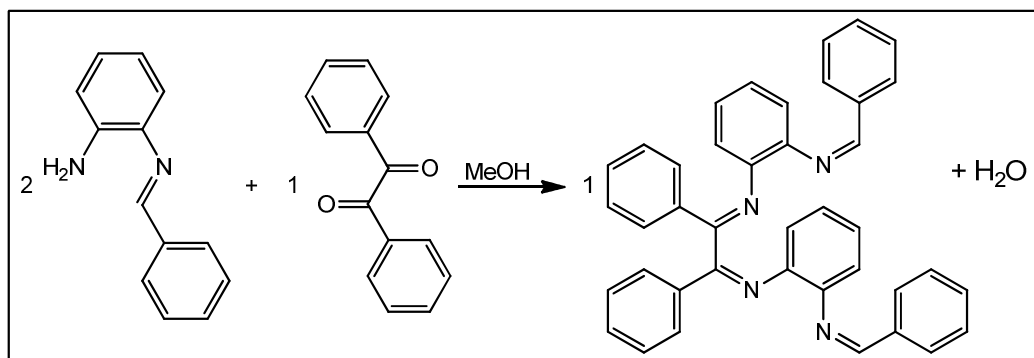
**Figura 7.** Reação de obtenção da tetraimina *beb*.

➤ *1,2-difeniletano-bis(N<sup>2</sup>-benzilideno-N<sup>1</sup>-metilbenzeno-1,2-diamina)/Bfb*

A condição encontrada é similar à do ligante *beb*. Utilizou-se 1,3 mmol de *fenben* para reagir com 0,6 mmol de dibenzoil solubilizado em metanol. A reação ficou sob agitação à temperatura ambiente (~ 25



°C) por 4 horas e o produto obtido, de coloração amarelo-castanho, foi filtrado e lavado com metanol gelado (rendimento de 65 %) (Figura 8).



**Figura 8.** Reação de obtenção da tetraimina *bfb*.

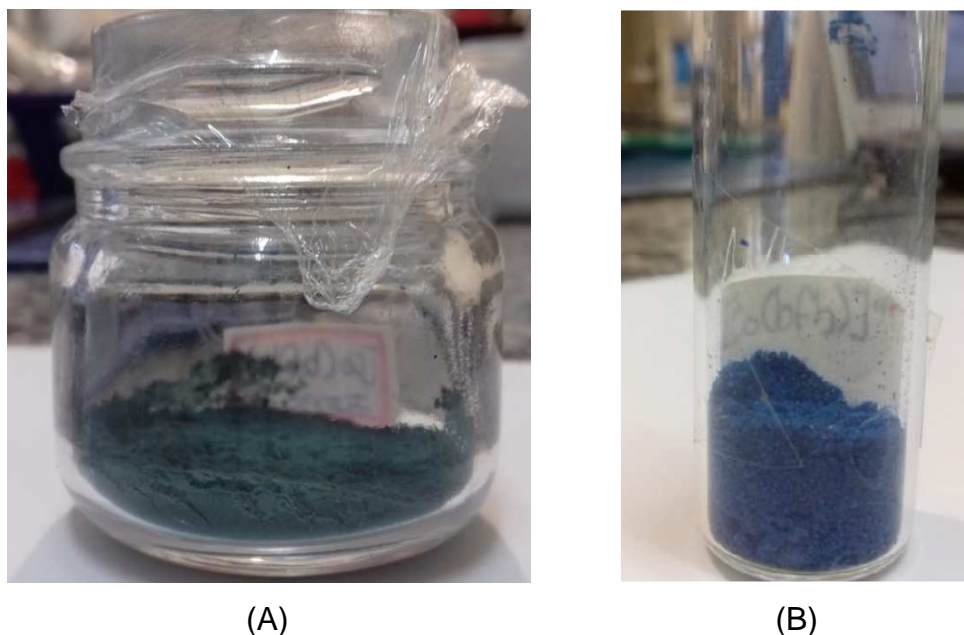
### 3.3.3. Síntese dos complexos tetracoordenados

A síntese dos complexos ocorreu de forma similar para os dois compostos e foi baseada em sínteses de complexos catiônicos<sup>60,61</sup>. Os complexos foram nomeados por siglas pela relação com os reagentes utilizados na síntese do ligante, são eles: [Co(1,2-difeniletano-bis(N<sup>2</sup>-benzilideno-N<sup>1</sup>-metiletano-1,2-diamina))](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, o ([Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) e o [Co(1,2-difeniletano-bis(N<sup>2</sup>-benzilideno-N<sup>1</sup>-metilbenzeno-1,2-diamina))](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, denominado como ([Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>). Deve-se notar a utilização do contra íon hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), que auxiliou na coordenação dos ligantes ao cobalto(II).

#### ► Complexo [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A síntese do complexo ocorreu em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com o uso de técnicas de Schlenk. O precursor CoCl<sub>2</sub> (1mmol) e o hexafluorofosfato de potássio (KPF<sub>6</sub>) (2 mmol) foram solubilizados em metanol e a solução ficou sob agitação por 2 h. Após esse período o





**Figura 11.** Amostra dos complexos sintetizados **(A)**  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  e **(B)**  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ .

#### **3.3.4. Procedimento de polimerização**

O iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, 0,2 mol/L em tolueno) foi adicionado em um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética, este foi vedado e realizado três ciclos de vácuo/ $\text{N}_2$  para que todo o tolueno fosse evaporado e o iniciador se tornasse um sólido branco cristalino. Em seguida, sob fluxo positivo de  $\text{N}_2$ , foram adicionados o complexo, o anisol (padrão interno) e DMF. Após a total solubilização, adicionou-se o monômero acetato de vinila (VAc). As reações de polimerização foram mantidas a  $65^\circ\text{C}$  com o uso de um banho de areia. Alíquotas foram retiradas sucessivamente em vários tempos para a avaliação cinética dos sistemas de polimerização. A conversão foi determinada por cromatografia gasosa (CG) e os polímeros obtidos foram analisados por GPC.

### **3.4. Técnicas instrumentais**

#### ***3.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção 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<sup>®</sup>, equipado com suporte sólido para pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas de acordo com a seguinte diluição 1:100 KBr/amostra e as medidas foram realizadas no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 8  $\text{cm}^{-1}$  e 120 *scans*. A temperatura foi mantida entre 22 e 25 °C.

Os complexos sintetizados também foram caracterizados em um espectrofotômetro Bomem MB-102<sup>®</sup> (Instituto de Química de São Carlos – USP), utilizando pastilhas de iodeto de cério (CsI), de acordo com a seguinte proporção 1:100 CsI/amostra, na região de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***3.4.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H)***

Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400<sup>®</sup>. Para as análises, as amostras foram preparadas usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Os deslocamentos químicos foram relatados em ppm em relação ao padrão TMS. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP.

#### ***3.4.3. Espectroscopia de absorção eletrônica região do ultravioleta-visível (UV-Vis)***

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis (700 a 200 nm). Todas as soluções foram preparadas em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> e as medidas entre 25 a 27 °C.

#### **3.4.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo LC Shimadzu Prominence<sup>®</sup> contendo uma bomba LC-20AD, um degaseador DGU- 20A5, um módulo de comunicação CBM-20A e um detector RID-10A conectado a duas colunas PL gel (5 mm MIXED-C: 30 cm, Ø = 7,5 mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno, usando THF grau HPLC como eluente. As amostras dos polímeros foram solubilizadas em THF e filtradas em filtros descartáveis de teflon (0,45 µm) antes de serem injetadas para a análise. A injeção de 20 µL de amostra é realizada sob o fluxo de 1 mL/min entre a temperatura de 22 a 25 °C.

#### **3.4.5. Cromatografia gasosa (CG)**

Os cromatogramas de GC-FID foram obtidos em um equipamento Shimadzu GC2010<sup>®</sup>, configurado com temperatura de injetor em 250 °C, coluna capilar Rtx- Wax<sup>®</sup> (100% polietilenoglicol, 30 m x 0,25 µm x 0,25 mm) com forno ajustado inicialmente a 40 °C (isoterma de 1 min). O primeiro aquecimento ocorre a uma razão de 10 °C/min até 100 °C (isoterma de 1 min), seguido de um segundo aquecimento a uma razão de 20 °C/min até 180 °C (isoterma de 5 min), a uma velocidade linear de 34 cm/s utilizando como gás de arraste N<sub>2</sub>. O detector (FID) teve temperatura ajustada a 250 °C, utilizando H<sub>2</sub> e ar sintético como gases de queima. Injetou-se 1 µL de amostra previamente diluída de 500 µL em 500 µL de THF e split 1:10.

A cromatografia gasosa permite o cálculo da conversão do monômero VAc em polímero, utilizando-se como padrão interno o anisol, o qual não é consumido durante a polimerização. O cálculo é feito a partir da integração dos picos do monômero e do padrão interno, de acordo com as Equações 3, 4 e 5.

$$R_{t_0} = \frac{\text{Int}_{\text{VAc}_{t_0}}}{\text{Int}_{\text{Anisol}_{t_0}}} \quad (3)$$

$$\% \text{VAc}_{\text{res}} = \frac{R_t \times 100}{R_{t_0}} \quad (4)$$

$$\% \text{ conversão} = 100 - \text{VAc}_{\text{res}} \quad (5)$$

onde  $R_{t_0}$  é a razão inicial do monômero;  $R_t$  é a razão em cada tempo de polimerização.

### 3.3.6. Voltametria cíclica (CV)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204<sup>®</sup>, em que o eletrodo de trabalho era constituído de carbono vítreo, o contra-eletrodo de fio de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3,0 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio (KCl). O equipamento foi operado pelo software Nova 1.10. Realizou-se as medidas sob atmosfera de nitrogênio, em temperatura ambiente (~ 25 °C). A concentração utilizada para o complexo foi de 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Como eletrólito suporte foi utilizado o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF<sub>6</sub>) na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterizações

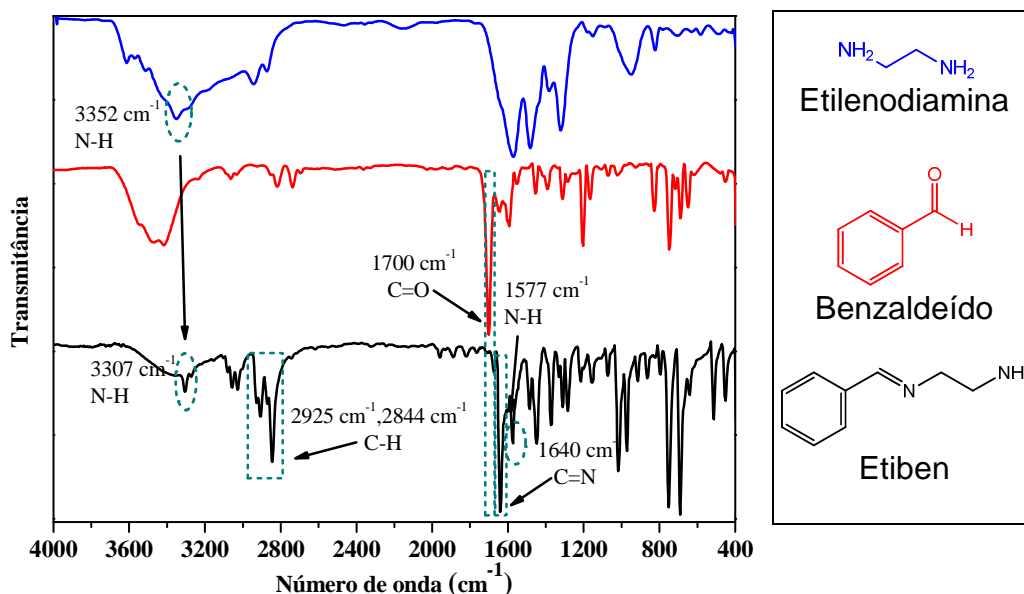
#### 4.1.1. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

##### ► *Etiben*

A Figura 12 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho (IV) da amina *etiben* e dos reagentes iniciais (etilenodiamina e benzaldeído). As frequências vibracionais foram identificadas e caracterizadas, principalmente os estiramentos provenientes da ligação imina (C=N) e da ligação amina (N-H).

Em relação às aminas, observa-se uma banda referente ao  $\nu(\text{N-H})$  em  $3352\text{ cm}^{-1}$  para a etilenodiamina, enquanto o espectro de IV da *etiben*, o estiramento (N-H) está deslocado para  $3307\text{ cm}^{-1}$ . A análise da etilenodiamina realizada em pastilhas de KBr pode prejudicar o reconhecimento de vibrações fundamentais, devido a possível absorção de  $\text{H}_2\text{O}$ . Um dos pontos essenciais na caracterização da diamina é, por exemplo, o ombro originado pela ressonância de Fermi, visualizado próximo a  $3352\text{ cm}^{-1}$ , e também está presente no produto. As aminas primárias apresentam estiramentos referentes à deformação angular da ligação N-H entre  $1640$  a  $1560\text{ cm}^{-1}$ , na *etiben* está presente em  $1576\text{ cm}^{-1}$ .<sup>62,63</sup>

A Figura 12 ainda apresenta a comparação com o espectro do benzaldeído. Observou-se o desaparecimento da carbonila, proveniente do  $\nu(\text{C=O})$ , em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere o consumo do reagente durante a formação da amina. As bases de Schiff têm bandas (C=N) na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>64</sup> para a *etiben* uma banda de absorção foi observada em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , confirmando os indícios da presença da base de Schiff na estrutura da *etiben*.



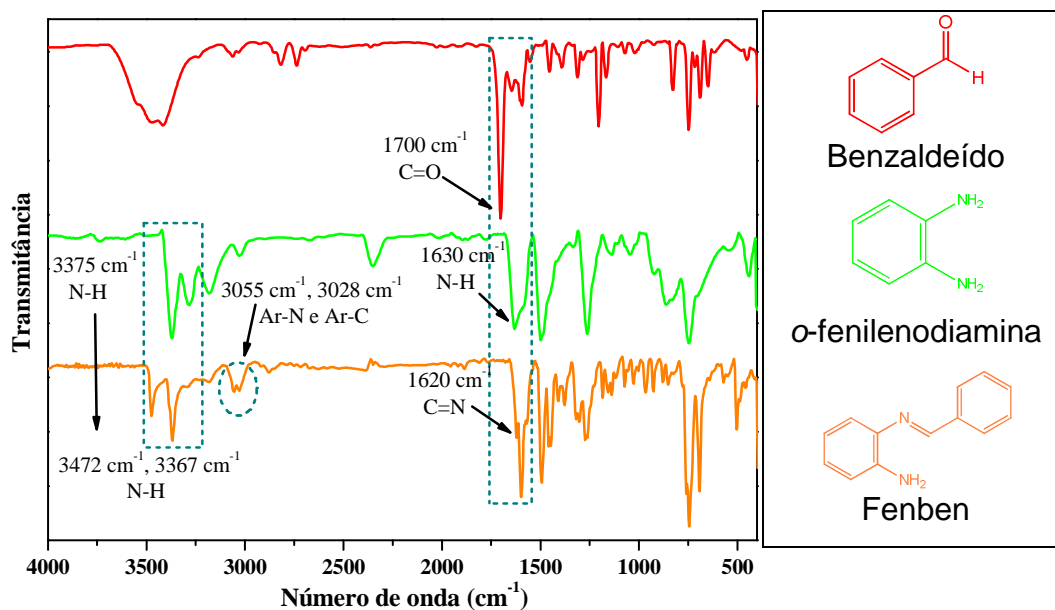
**Figura 12.** Espectro vibracional na região do infravermelho da (—) etilenodiamina, do (—) benzaldeído e da (—) *etiben*.

### ► *Fenben*

Na Figura 13 estão ilustrados os espectros de IV para a amina *fenben*, para a *o*-fenilenodiamina e para o benzaldeído. No espectro da *o*-fenilenodiamina, há uma banda em  $3375\text{ cm}^{-1}$ , essa absorção se refere à ligação N–H e não está mais presente no produto *fenben*.

Em relação à amina formada (*fenben*), o espectro apresentou bandas que foram classificados como estiramentos assimétricos ( $3472\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramentos simétricos ( $3367\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação N–H.<sup>57, 62</sup>





**Figura 13.** Espectro vibracional na região do infravermelho da (—) o-fenilenodiamina, do (—) benzaldeído e do (—) *fenben*.

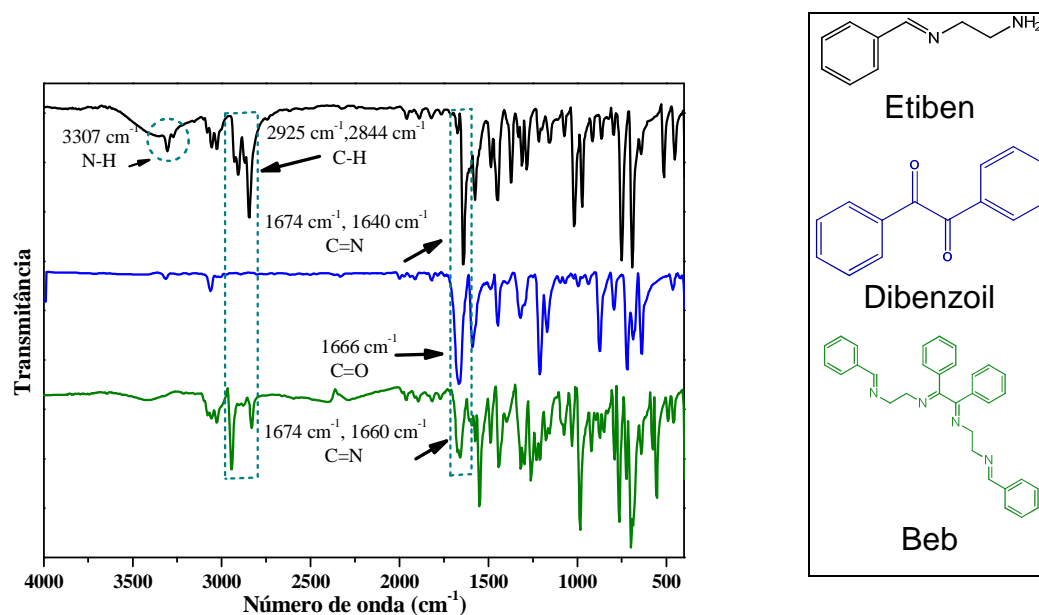
Ainda na análise do espectro de IV do *fenben*, observam-se duas bandas de intensidade fraca ( $3055$  e  $3028\text{ cm}^{-1}$ )<sup>63</sup>, correspondentes às vibrações do anel em relação aos substituintes, Ar-N e Ar-C. A absorção em  $1620\text{ cm}^{-1}$  é referente à formação da base de Schiff (C=N).<sup>57,63</sup>

#### ► *Benetiben (beb)*

A Figura 14 apresenta o espectro de IV da *beb*, do dibenzoil e da *etiben*. Para a tetraimina *beb* observa-se na região dos  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , um estiramento em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , que é referente ao deslocamento da absorção visualizada em  $1640\text{ cm}^{-1}$  para *etiben*. Outra absorção é proveniente da ligação C=N e está em  $1674\text{ cm}^{-1}$ .

Fez-se a comparação em relação à *beb* com o dibenzoil, o estiramento referente à carbonila está em uma região muito próxima a região do estiramento C=N, isso prejudica a identificação.<sup>65,66</sup> Porém,

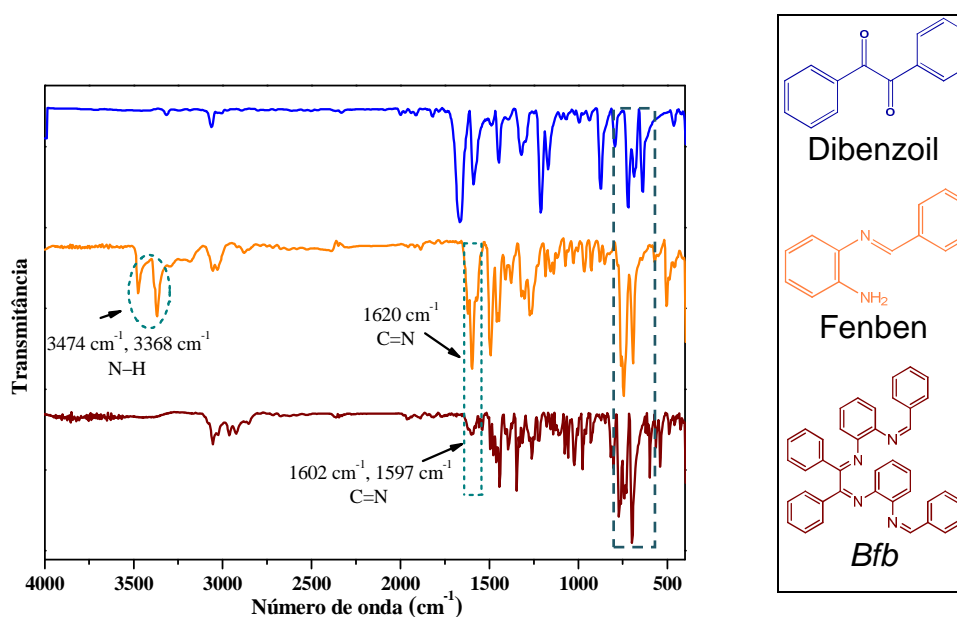
comparando os espectros da etiben com a tetraimina *beb*, interessante destacar o desaparecimento da banda de amina primária N–H em  $3307\text{ cm}^{-1}$ , o que evidencia a condensação da amina com a carbonila.



**Figura 14.** Espectro vibracional na região do infravermelho da (—) *beb*, (—) dibenzoil e (—) *etiben*.

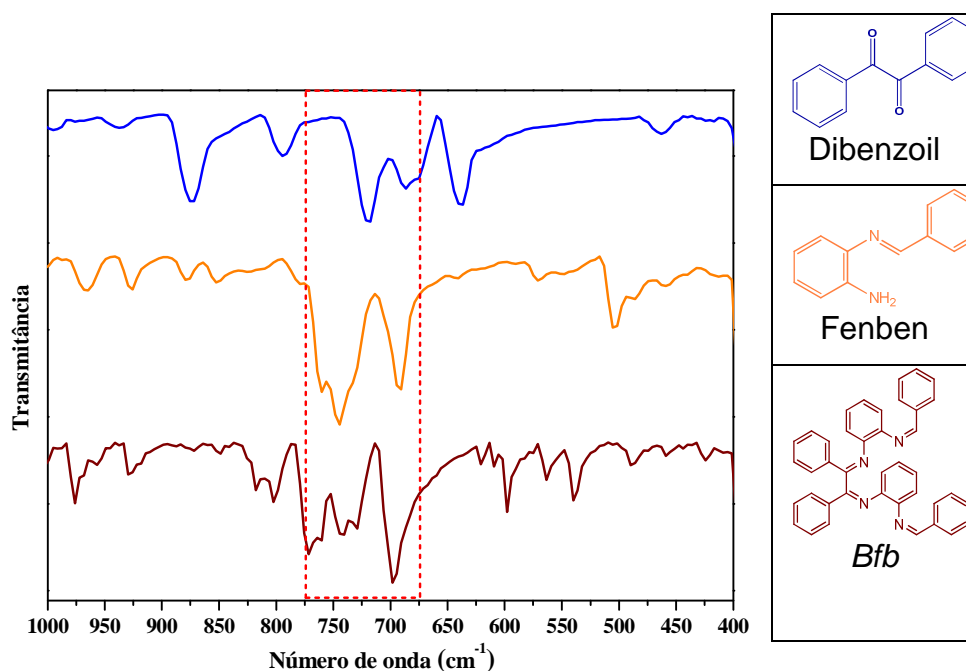
#### ► *Benfenben (bfb)*

A Figura 15 ilustra o espectro de IV para a *bfb*, o *fenben* e o dibenzoil. No espectro da *bfb* observa-se que os estiramentos N–H (entre  $3300$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) não mais aparecem como no *fenben*. A região correspondente às absorções da base de Schiff está em baixa intensidade, porém ainda pode-se visualizar a presença de absorções em  $1602$  e  $1597\text{ cm}^{-1}$ , referentes à formação ligação C=N. De forma complementar há ausência do estiramento C=O, do dibenzoil na *bfb*.



**Figura 15.** Espectro vibracional na região do infravermelho do (—) *bfb*, (—) dibenzoil e (—) *fenben*.

Como intuito de analisar mais detalhadamente o espectro, investigou-se os  $\nu(\text{C-H})$ , provenientes dos anéis aromáticos que compõe a estrutura do *bfb* (Figura 16). Estes estiramentos tem a possibilidade de ajudar a identificar a substituição do anel, neste caso, onde há anéis monossustituídos e dissustituídos com orientação *orto*, aparecem fortes absorções em  $690\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ .<sup>67</sup> Quando se compara as duas regiões para o *fenben* e o *bfb*, observa-se que após reação de formação da tetraimina as bandas foram deslocadas e há maior presença de vibrações harmônicas, contribuindo para caracterização do ligante *bfb*.



**Figura 16.** Espectro vibracional na região do infravermelho do (—) *bfb*, (—) dibenzoil e (—) *fenben*, com ampliação na região entre 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 17 ilustra os espectros do IV dos reagentes e do complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ . Observa-se um aumento da quantidade das bandas na região entre 1590 a 1680  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes dos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{N})$  referentes tetraimina *beb* (Tabela 2).

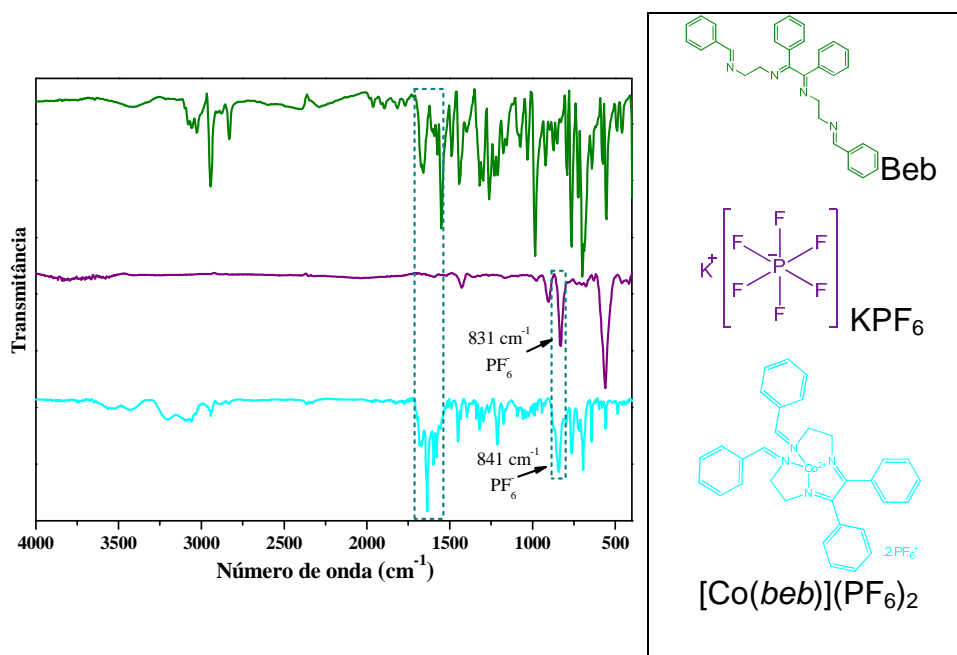
**Tabela 2.** Estiramentos da ligação C=N referente a *beb* e ao  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ .

$\nu(\text{C}=\text{N})$ <i>beb</i>	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$
1674 $\text{cm}^{-1}$	1681 $\text{cm}^{-1}$
	1670 $\text{cm}^{-1}$
1660 $\text{cm}^{-1}$	1635 $\text{cm}^{-1}$

1597 cm<sup>-1</sup>

Um fator observado no espectro de IV é a diminuição da intensidade das vibrações, essa diminuição pode estar relacionada com a ligação  $\pi$  da imina. Conforme a complexação ocorre, a ligação imina é diretamente afetada pela formação das ligações  $\sigma$  Co–N, a conformação do ligante se altera, uma maior rigidez é gerada por tais mudanças, isso resultará na alteração da vibração dos grupos C=N.<sup>68</sup>

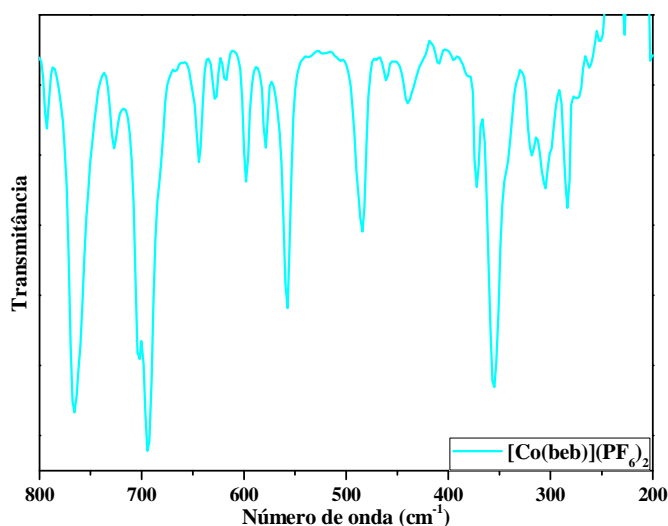
Destaca-se também o deslocamento da vibração de algumas bandas do contra íon  $\text{PF}_6^-$ , ânions utilizados dessa forma são denominados ânions não coordenantes. A presença do contra íon na estrutura do complexo amparou-se no espectro de IV, já que sua vibração característica encontra-se próximo de 830 cm<sup>-1</sup>.<sup>69</sup>



**Figura 17.** Espectro vibracional na região do infravermelho do (—) *beb*, (—)  $\text{KPF}_6$  e (—)  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ .

Para complementar as análises de espectroscopia de Infravermelho, a Figura 18 apresenta o espectro do complexo

$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , na região de 800 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , realizada em iodeto de céσιο (Csl). Comumente os  $\nu(\text{Co}-\text{N})$  estão na região entre 440 a 515  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>70,71</sup> e tem intensidade média, e  $\nu(\text{Co}-\text{Cl})$  estão entre 255 a 290  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>72</sup> no espectro abaixo, visualiza-se bandas nas duas regiões. Com isso temos indicio sobre a formação do complexo, porém com possibilidade de uma mistura de produtos, ou a não total saída dos cloretos da esfera de coordenação do cobalto(II).<sup>73,74</sup>

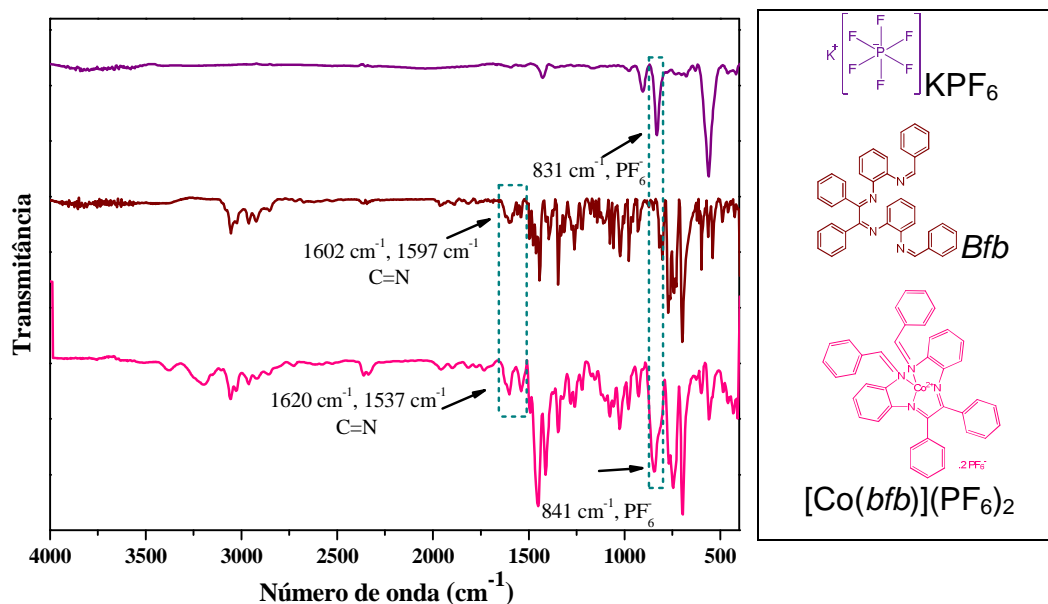


**Figura 18.** Espectro vibracional na região do infravermelho (800 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) do  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  em pastilhas de Csl.

➤  $[\text{Co}(\text{fbf})](\text{PF}_6)_2$

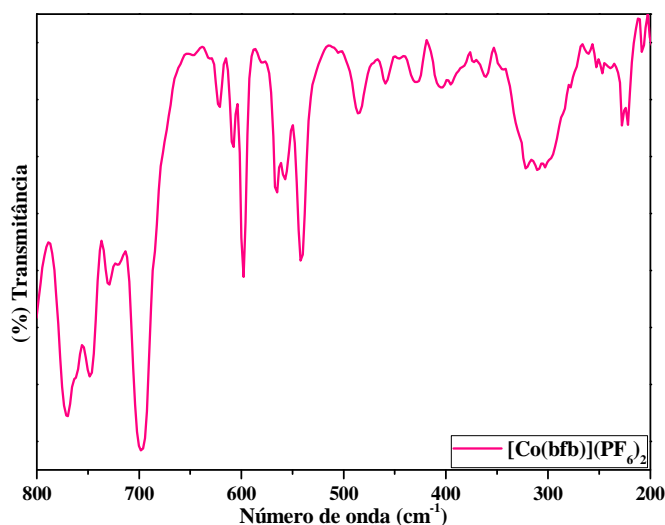
O complexo  $[\text{Co}(\text{fbf})](\text{PF}_6)_2$  juntamente com o *fbf* e o  $\text{KPF}_6$ , tem seus espectros de infravermelhos comparados na Figura 19. O estiramento do contra íon é observado 831  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{KPF}_6$  e em 841  $\text{cm}^{-1}$  no complexo  $[\text{Co}(\text{fbf})](\text{PF}_6)_2$ , indicando a coordenação à estrutura.<sup>69</sup> Outro comportamento observado foi o deslocamento das bandas referentes aos estiramentos C=N do ligante (1602  $\text{cm}^{-1}$ , 1597  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1)</sup> para o complexo ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1537\text{ cm}^{-1}$ ) apesar de ainda serem de fraca intensidade. A fraca intensidade dessas absorções C=N pode ser justificada pela ressonância, compostos com estrutura similar também apresentam esse comportamento.<sup>63</sup>



**Figura 19.** Espectro vibracional na região do infravermelho do (—) *benfenben*, (—)  $\text{KPF}_6$  e (—)  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ .

A fim de complementar a análise também foi realizado o espectro de IV em Csl para o complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , a Figura 20 está na região de  $800$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se que as há a presença de bandas na região de  $300$  a  $330\text{ cm}^{-1}$ , essas bandas sugerem que uma mistura de produtos aconteceu, pois os  $\nu(\text{Co-N})$  acontecem com menor intensidade na região entre  $440$  a  $515\text{ cm}^{-1}$ , e prováveis  $\nu(\text{Co-Cl})$  estão entre  $255$  a  $290\text{ cm}^{-1}$ .<sup>72,70</sup>



**Figura 20.** Espectro vibracional na região do infravermelho (800 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) do  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  em pastilhas de Csl.

#### 4.1.2. Caracterização por Espectroscopia no UV-Vis

##### ► $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$

A Figura 21 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis para os compostos sintetizados *etiben*, *benetiben* e  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ . O  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foi utilizado como solvente devido ao fato de não ser coordenante, e pela boa solubilidade com a amina precursora, tetraimina e complexo na concentração utilizada para obtenção dos espectros.

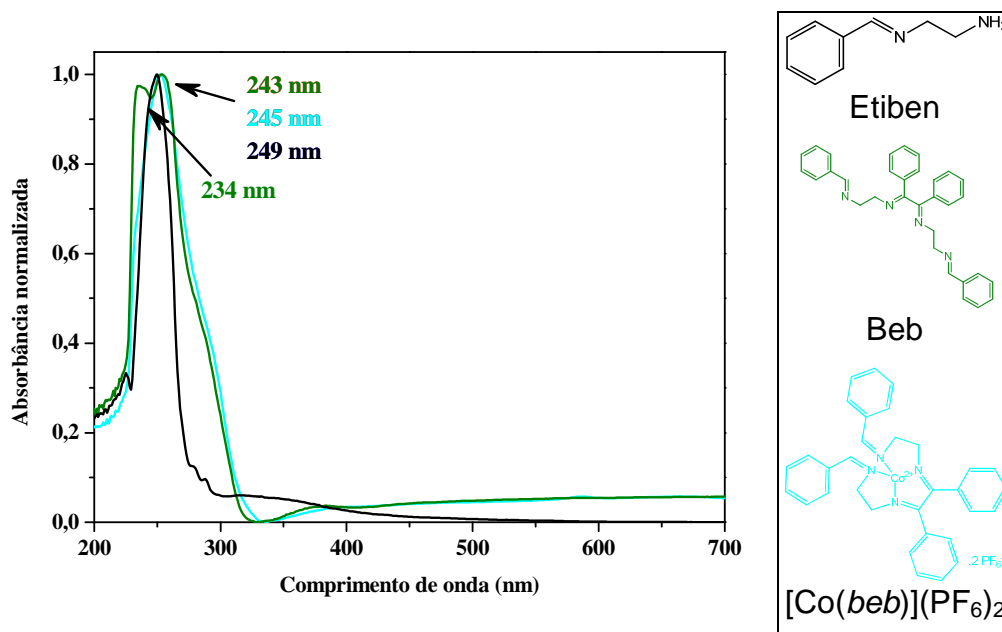
Para a *etiben*, a banda de máxima absorção se encontra em 249 nm e pode ser atribuída a transições internas do ligante<sup>75</sup> do tipo  $\pi-\pi^*$ , devido ao grupo imina.

Em relação ao ligante *benetiben*, existem absorções em 234 nm e 243 nm, que também estão relacionadas com as transições internas  $\pi-\pi^*$ <sup>76</sup>. Pode-se dizer que na transição em 243 nm existe um



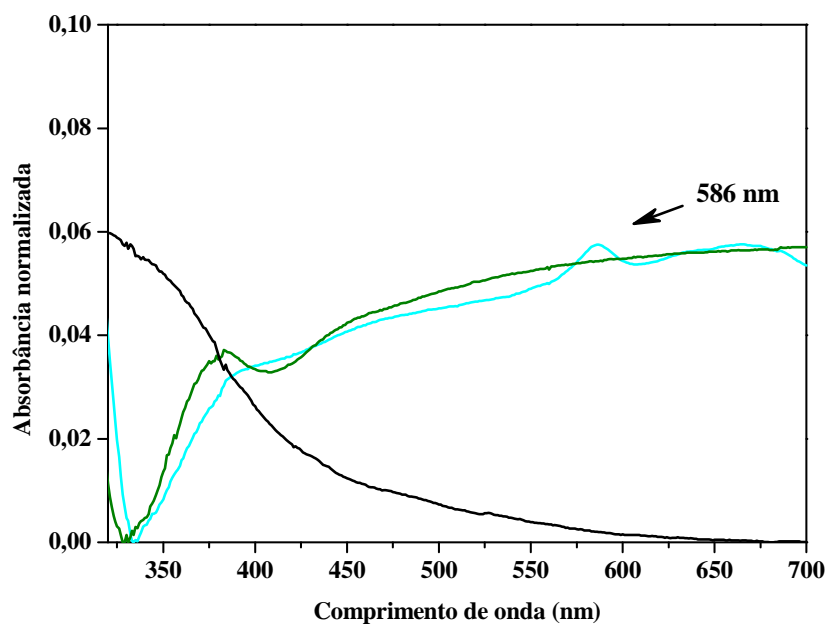
deslocamento hipsocrômico, ou seja, para região de maior energia, em relação da ligação imina no etiben para quando a tetraimina é formada.<sup>67</sup>

Para o espectro UV-Vis do complexo, as transições  $n-\pi^*$  e  $\pi-\pi^*$  sofrem deslocamento batocrômico, ou seja, após o complexo formado, há um deslocamento para uma região de menor energia, cuja justificativa é o efeito da conjugação, pois há um sistema que aumenta a extensão da conjugação das ligações duplas, os níveis eletrônicos ficam mais próximos, conseqüentemente a energia necessária para promover a transição diminui e o comprimento de onda aumenta.<sup>67</sup>



**Figura 21.** Espectros de UV-Vis do (—) *etiben*, (—) *beb* e (—)  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , obtidos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entre 25 a 27 °C.

A Figura 22 ilustra o espectro de absorção com ampliação entre 320 a 700 nm. Em 586 nm uma absorção com intensidade fraca, é visualizada e é referente às transições  $d-d$  do metal.<sup>77,78</sup>



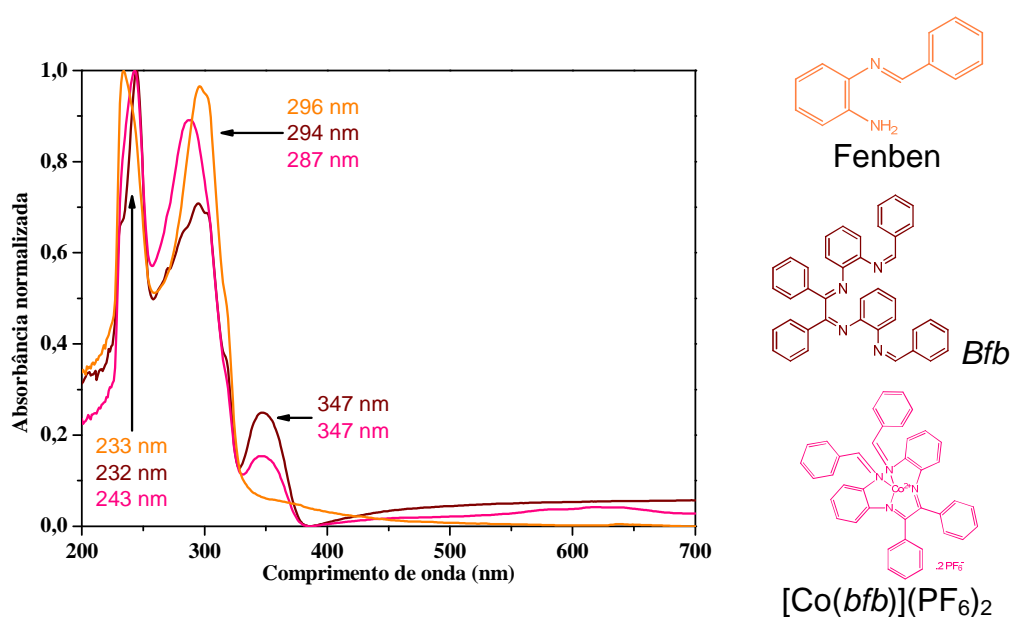
**Figura 22.** Espectros de UV-Vis do (—) *etiben*, (—) *beb* e (—)  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  com ampliação entre 320 a 700 nm.

►  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$

A Figura 23 apresenta os espectros eletrônicos relativos ao complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , ao ligante *bfb* e a amina *fenben*. Para a amina *fenben* as absorções são observadas em 233 nm e 296 nm. Esses valores são característicos as transições  $n-\pi^*$  e  $\pi-\pi^*$ , respectivamente, e essas bandas de absorção ocorrem devido aos elétrons  $\pi$  da imina e do anel aromático da amina. No espectro da tetraimina *bfb* observa-se uma nova banda de absorção a 347 nm, devido às novas ligações formadas com a síntese do tetraimina (novos anéis aromáticos e duas novas ligações C=N na estrutura).

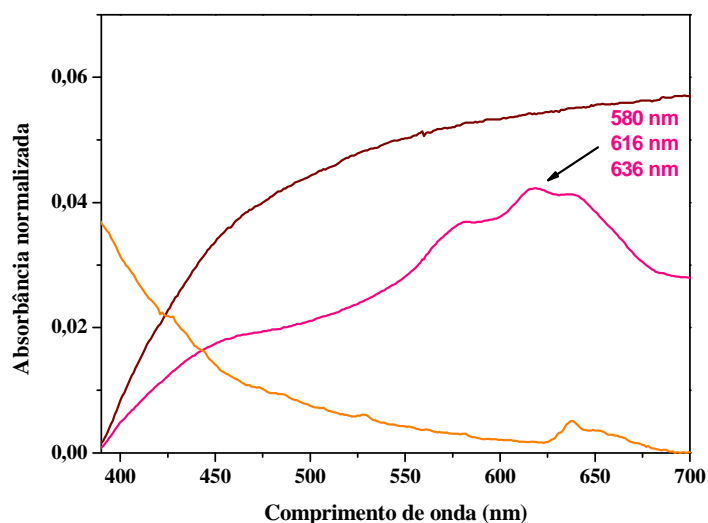
Com a síntese do complexo, o cobalto aumenta a intensidade da absorção na região de 294 nm, se tornando um auxocromo. As transições do complexo, quando comparadas ao ligante *bfb*, estão alteradas em relação à intensidade e deslocamento. O deslocamento batocrômico da banda 232 nm do ligante *bfb* para 243 nm para o

$[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  é similar ao que ocorreu no  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$  e deve à menor energia necessária para promover as transições eletrônicas, por causa do aumento dos elétrons  $\pi$  e a aproximação dos níveis de energia.



**Figura 23.** Espectros no UV-Vis do (—) *fenben*, (—) *benfenben* e (—)  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$ , obtidos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entre 25 a 27 °C.

A **Figura 24** detalha as transições d-d do complexo  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  que aparecem a partir de 580 nm, em três bandas somente no complexo.<sup>77,78</sup>



**Figura 24.** Espectros no UV-Vis do (—) *fenben*, (—) *benfenben* e (—)  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  com ampliação entre 320 a 700 nm.

A **Tabela 3** resume os dados obtidos através das técnicas de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível, até aqui podemos dizer que as alterações dos espectros vibracionais e de absorção das moléculas sintetizadas, mostram novos produtos, porém são informações sobre a existência de espécies eletronicamente distintas, sendo a informação estrutural relegada às técnicas mais elaboradas como a difração de raios X de monocristais.

**Tabela 3.** Resumo dos dados de IV e UV dos ligantes e complexos

Ligante/complexo	IV ( $\text{cm}^{-1}$ )			UV-Vis (nm)	
	(C=N)	(N-H)	$\text{PF}_6^-$	$\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$	d-d
<i>Etiben</i>	1674 1640	3307	--	254	--
<i>Beb</i>	1674 1660	--	--	243	--
$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$	1681 1670 1635	--	841	245	586
<i>Fenben</i>	1597 1620	3472	--	233	--

		3367		296	
<b>Bfb</b>	1602			232	
		--	--	244	
	1597			294	--
				347	
<b>[Co(<i>bfb</i>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>	1620			243	580
	1537	--	841	287	616
				347	636

#### 4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H)

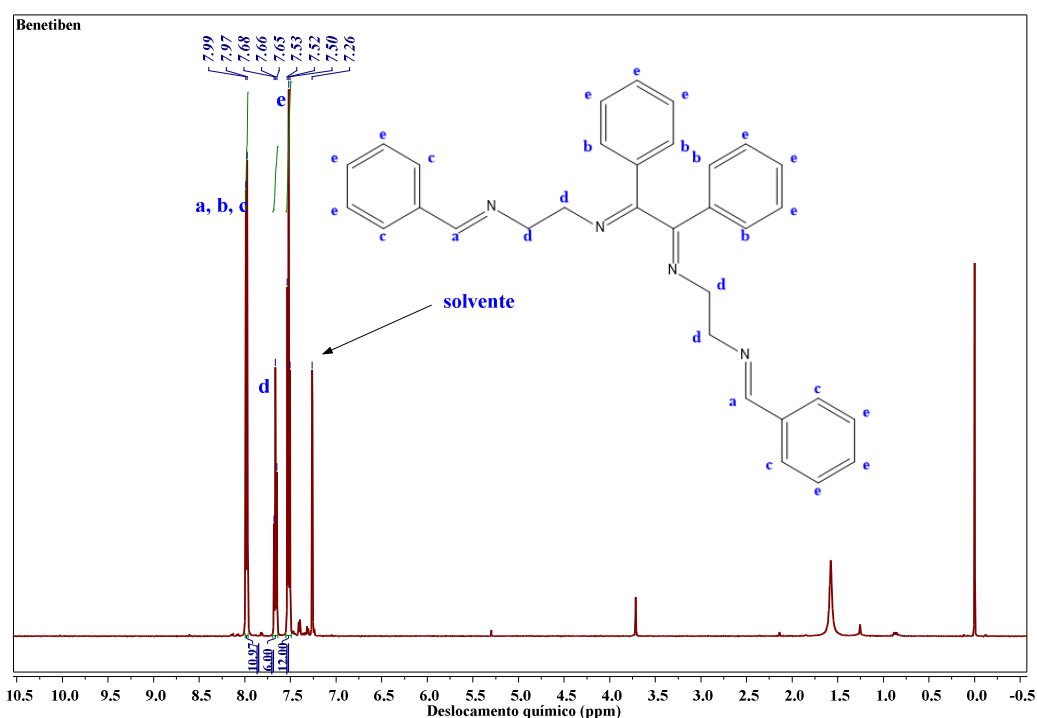
A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado, quando se analisa os núcleos de hidrogênio (prótons), é possível determinar o número cada um dos diferentes tipos de prótons não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente imediato de cada tipo.<sup>67</sup>

As análises de RMN exigiram uma atenção especial, pois houve a necessidade de purificar as amostras diversas vezes, através de recristalização do produto. Devido a uma rota de síntese não conhecida para as aminas e os ligantes tetraimínicos, há uma maior dificuldade na confirmação da estrutura das moléculas, havendo possibilidade da presença de impurezas.

O primeiro espectro a ser analisado foi o da tetraimina *beb*, apresentado na Figura 25, utilizou-se algumas previsões dos espectros com auxílio dos softwares ChemDraw Ultra 12.0 e MestReNova 6.0, antes de se atribuir todos os prótons na estrutura. Observa-se a blindagem, quanto maior o deslocamento químico, menor a blindagem, maior tendência ácida.<sup>67</sup>

A maioria dos deslocamentos presentes estão na região de entre 7 e 8 ppm, essa região é característica por prótons que estejam

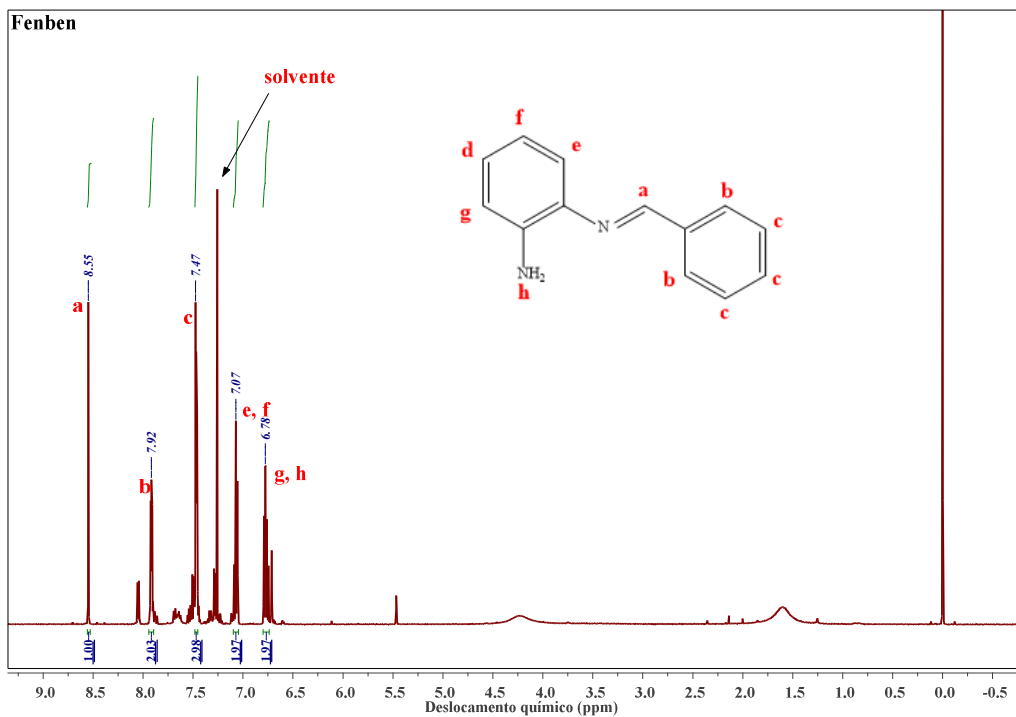
ligados ao anel aromático. Porém os prótons a e d não são aromáticos e estão presentes na mesma região devido à anisotropia magnética, onde devido a grande quantidade de elétrons  $\pi$  da molécula e os efeitos de ressonância deixam os prótons menos blindados, obtendo assim maiores valores de deslocamento químico.



**Figura 25.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante *beb*.

Esse efeito estará presente em todos os espectros. De um modo geral, os ligantes foram caracterizados conforme as integrações principalmente dos anéis aromáticos.

A Figura 26 ilustra o espectro de RMN- $^1\text{H}$  para a amina fenben, neste espectro observa-se que os deslocamentos não estão somente entre 7-8 ppm, porém para os prótons ligados as aminas esse deslocamento deveria ter um menor valor, novamente a anisotropia magnética pode estar presente.



**Figura 26.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amina *fenben*.

Na Figura 27 é possível visualizar que os deslocamentos estão na região entre 7 a 8,5 ppm, sendo a maioria correspondentes aos prótons aromáticos. É interessante destacar que os deslocamentos referentes à amina *fenben*, que ficavam entre 6,5 – 7 ppm, não mais aparecem quando a tetraimina *bfb* está sintetizada.

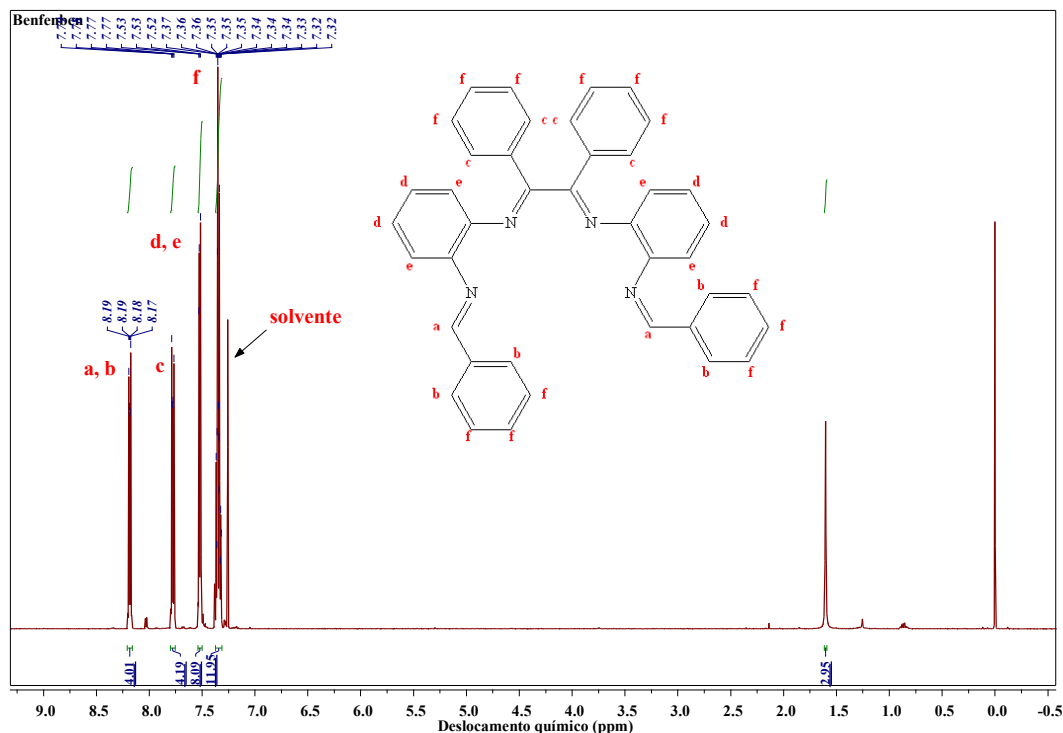


Figura 27. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante *bfb*.

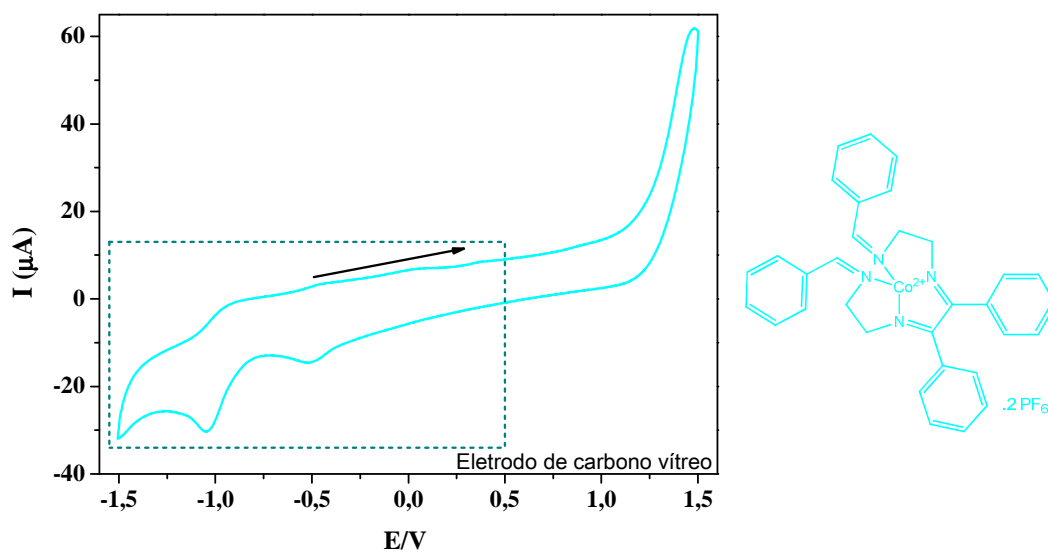
#### 4.1.4. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada a fim de se observar a reversibilidade dos processos redox relacionada às características eletroquímicas do complexo. A intenção é relacionar o equilíbrio redox que o complexo de Co(II) sofre ao passar para o estado de oxidação Co(III) quando a espécie dormente é formada na polimerização.

Uma célula eletroquímica provida de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, prata como eletrodo de referência e platina como contra-eletrodo, foi utilizada na aquisição dos dados de voltametria cíclica.

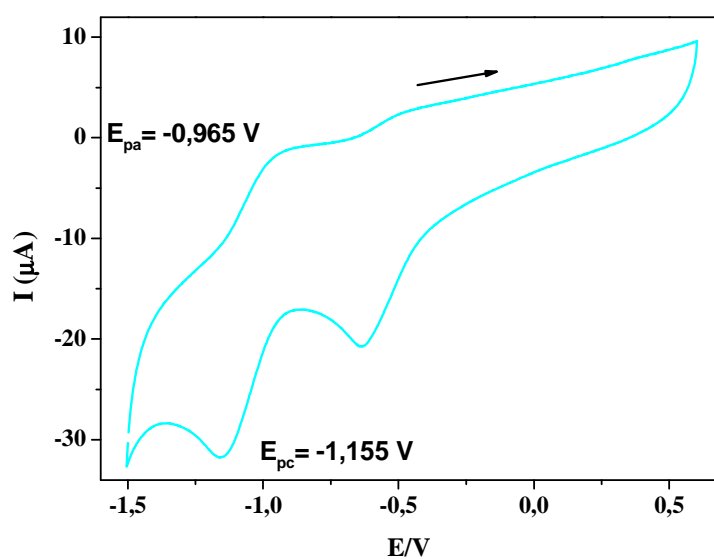
Para o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  o procedimento foi realizado em acetonitrila, a Figura 28 ilustra o voltamograma cíclico, a parte em destaque se refere a região onde a janela potencial foi reduzida para melhor visualização do processo redox.





**Figura 28.** Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$  1 mmol/L, velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A Figura 29 apresenta o voltamograma com os valores de potencial para o pico anódico e pico catódico.



**Figura 29.** Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  com a

janela de potencial reduzida (-1,5 a 0,5), análise em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$

Através do cálculo da variação de energia potencial ( $\Delta E_p$ ), verifica-se a possibilidade da reversibilidade do processo. O valor da  $\Delta E_p$  esperado era de 0,0592 para um processo reversível de um elétron

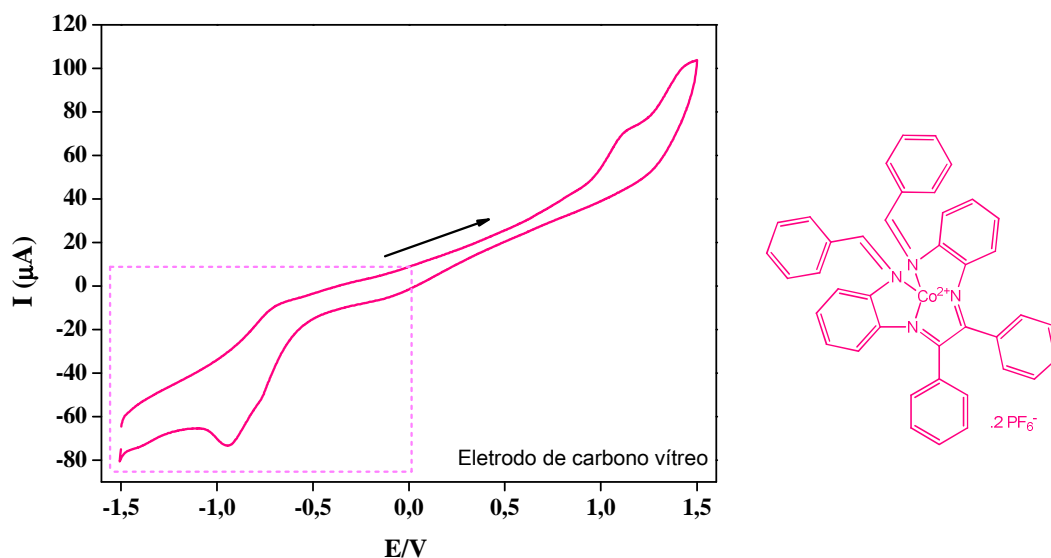
A variação de energia potencial do processo foi calculada através da Equação 6. O valor ideal é estipulado devido o processo redox analisado (Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>) envolver somente um elétron.

$$|\Delta E| = |E_{p_a} - E_{p_c}| = \frac{0,059}{n_{e^-}} \quad \text{(6)}$$

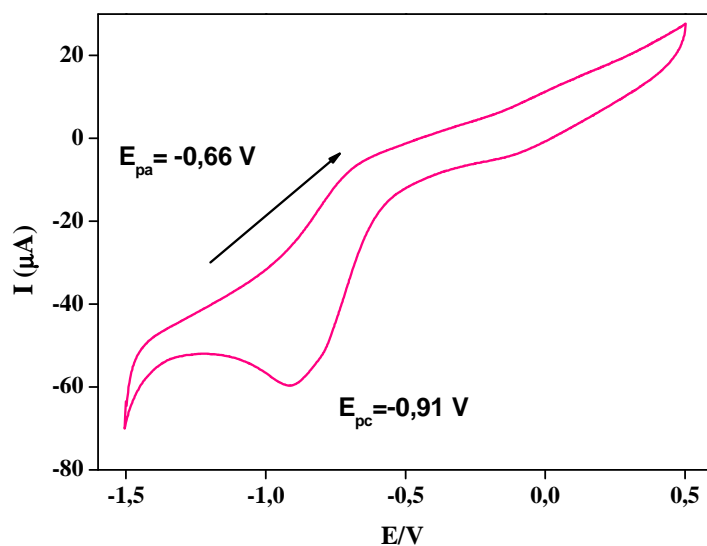
Processo ideal (reversível):  $|\Delta E|_{\text{ideal}} = 0,059$

Processo não reversível:  $|\Delta E|_{\text{obtido}} = 0,19$

A Figura 30 e a Figura 31 representam os voltamogramas para o [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, com os valores de pico obtidos a  $\Delta E_p$  foi calculada, resultando em 0,25 V, o que é caracterizado como um processo irreversível também.



**Figura 30.** Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo com eletrólito suporte  $\text{TBAPF}_6$  1 mmol/L, velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



**Figura 31.** Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  com a janela de potencial reduzida (-1,5 a 0,5) em acetonitrila ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L), utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrólito suporte

TBAPF<sub>6</sub> 1 mmol/L, velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>

Para os dois complexos o processo redox mostrou-se irreversível. É conhecida a irreversibilidade para complexos de cobalto,<sup>77</sup> a alteração do estado de oxidação do metal através da aplicação do potencial pode alterar a conformação dos ligantes na esfera de coordenação, prejudicando a reversibilidade do processo.

Além da possibilidade de mudança estrutural, pela alteração do estado de oxidação, outro fator a ser considerado é o solvente, há a possibilidade de coordenação com o cobalto, alterando a estrutura do complexo e aumentando a chance de reações químicas induzidas pela transferência eletrônica.

#### 4.2. Polimerizações

Com o intuito de entender a ação dos complexos de cobalto(II) na polimerização radicalar controlada do acetato de vinila realizou-se polimerizações em diferentes condições para os dois complexos, sendo um fator comum a utilização do solvente dimetilformamida (DMF), seu uso se deve a necessidade de solubilizar os complexos no acetato de vinila.

As diferenças entre as polimerizações envolveu a variação dos volumes do solvente na polimerização usando o [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, pois encontra-se maior dificuldade de solubilização no meio reacional. Para o [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> fixou-se a quantidade do solvente e variou-se a razão da polimerização nas duas melhores condições encontradas nos trabalhos do grupo já realizados anteriormente com o iniciador AIBN. Para efeito de comparação realizou-se polimerizações sem complexo.

Os resultados estão mostrados de uma forma geral na Tabela 4, exceto uma polimerização realizada sem complexo, na razão molar 542/3,25 ([VAc]/[AIBN]) com 3 mL de solvente (DMF), pois não houve

formação de polímero durante o acompanhamento da cinética (4 horas de reação).

**Tabela 4.** Resultados de conversão,  $M_n$  e  $\bar{D}$  das polymerizações realizadas.

Complexo	([VAc]/[AIBN]/[Co])	DMF		Conversão (%)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
		(mL)	(h)			
[Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	542/3,25/1	1	4	12	10600	1,28
			6	22	19800	1,21
			8	32	24500	1,20
			10	37	32100	1,10
[Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	542/3,25/1	3	6	40	6700	2,20
			8	49	6900	1,70
			10	67	7200	1,60
[Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1084/3,25/1	3	6	28	18200	1,30
			8	31	26000	1,50
			10	35	26000	1,40
[Co( <i>beb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	542/3,25/1	5	6	53	4700	1,10
			8	63	4900	1,10
			10	75	5000	1,07
[Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	542/3,25/1	1	6	51	54300	1,20
			8	62	54400	1,10
			10	73	55600	1,10
[Co( <i>bfb</i> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1084/3,25/1	1	6	24	65000	1,30
			8	31	71400	1,30
			10	40	72900	1,20
-	542/3,25/-	1	0,7	51	64200	2,0
			1	61	103000	1,6
			1,4	71	102000	1,7

\*A temperatura para todas as cinéticas foi 65 °C.

### 4.2.1. Comparações

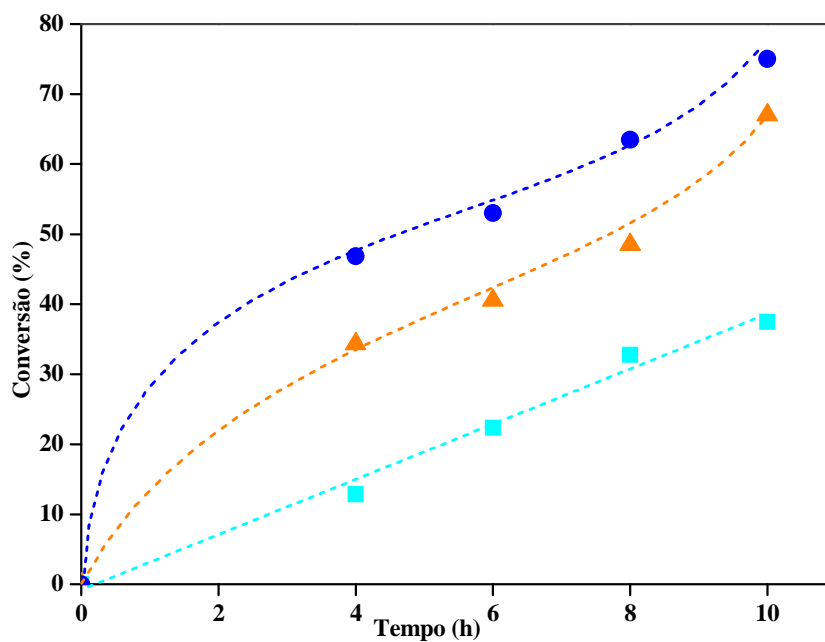
#### ►Complexo $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ em diferentes volumes de DMF

A primeira comparação é mostrada na Tabela 5 e ilustra a variação do volume de DMF mantendo-se constante a razão molar ( $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ ).

**Tabela 5.** Polimerizações do complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , variando-se o volume do solvente DMF.

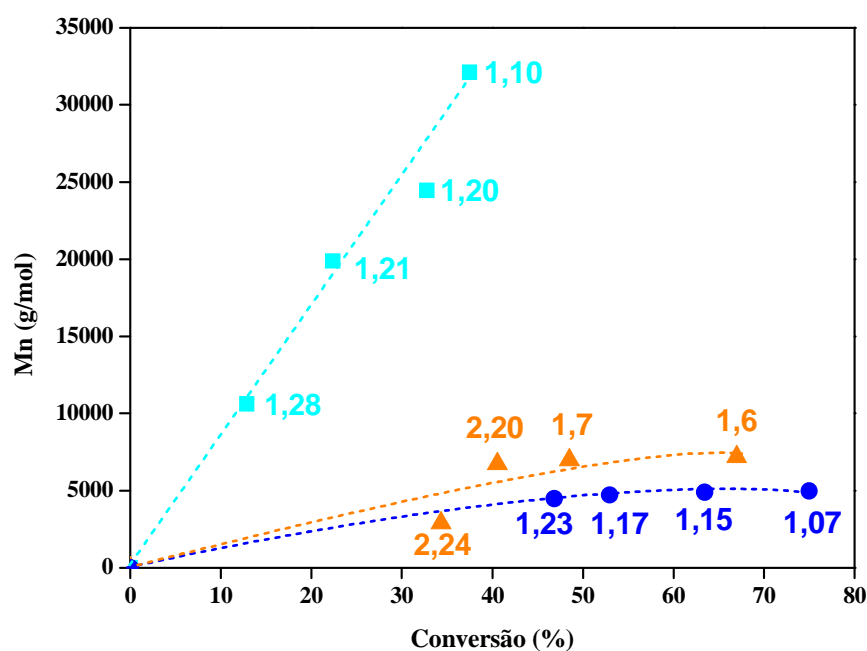
Complexo	$[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$	DMF (mL)	Tempo (h)	Conversão	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	1	4	12	10600	1,28
			6	22	19800	1,21
			8	32	24500	1,20
			10	37	32100	1,10
$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	3	6	40	6700	2,20
			8	49	6900	1,70
			10	67	7200	1,60
$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	5	6	53	4700	1,10
			8	63	4900	1,10
			10	75	5000	1,07

A Figura 32 ilustra o gráfico com os valores de conversão do monômero VAc em polímero utilizando como mediador o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  em diferentes volumes de DMF. Observa-se que as três condições apresentam valores de conversão crescentes com o tempo total de polimerização de 10 horas.



**Figura 32.** Valores de conversão em função do tempo para o complexo mediador  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  em diferentes volumes de DMF, onde (■) 1 mL, (▲) 3 mL e (●) 5 mL; razão molar 542/3,25/1 ( $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ ); temperatura de 65 °C.

A Figura 33 ilustra os dados de  $\bar{M}_n$  x conversão obtidos na comparação para o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , estão presentes os valores de  $M_n$ , conversão e  $\bar{D}$  para cada variação e observa-se uma grande diferença entre a polimerização com 1 mL e de 3 e 5 mL de DMF.



**Figura 33.** Valores de conversão  $\times \bar{M}_n$ , do complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  em diferentes volumes de DMF onde (■) 1 mL, (▲) 3 mL e (●) 5 mL; razão molar 542/3,25/1 ( $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ ); temperatura de 65 °C.

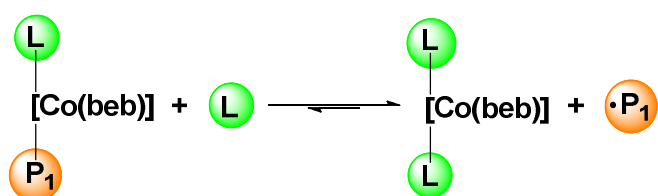
Quando se compara as três polimerizações, analisando as Figuras 32 e 33, defini-se como melhor condição aquela que utiliza 1 mL de DMF. Quando se utilizou 3 e 5 mL de DMF, os valores de  $\bar{D}$  são satisfatórios, porém os valores de  $\bar{M}_n$  são baixos. O mecanismo de trocas radicalares pode influenciar neste processo.

Como já mencionado anteriormente a CMRP pode ocorrer por dois diferentes mecanismos: transferência degenerativa (DT) e terminação reversível (RT). Apesar de ser um solvente coordenante, o DMF pode ser utilizado na polimerização radicalar controlada. Em 2015 Poli demonstrou um mecanismo com aditivos coordenantes junto a CMRP utilizando-se o  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Devido ao uso de solvente que se coordena ao



complexo, uma ideia que se tem é que apenas um mecanismo ocorra, o mecanismo de terminação reversível.<sup>38</sup>

Estudos similares de variação do solvente já foram realizados com acrilatos.<sup>37,79</sup> Devido a capacidade de coordenação do DMF ao complexo, conforme há um aumento na quantidade do solvente, aumenta o número de moléculas disponíveis para a coordenação e o equilíbrio tende a ficar deslocado no sentido da coordenação, provocando uma menor formação de radicais o que resulta em uma menor formação de cadeias poliméricas (Esquema 6).<sup>10,37</sup> Este efeito pode justificar os baixos valores de  $\bar{M}_n$  conforme a quantidade de solvente aumenta.



**Esquema 6.** Desativação do complexo pela coordenação com o solvente DMF (L), pelo mecanismo RT. Adaptado de Poli.<sup>10</sup>

►Complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  na presença de 1 mL de DMF

A segunda comparação foi em relação aos dois complexos, mantendo-se a mesma razão molar  $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$  (Tabela 6). Avaliou-se então a eficiência de cada um, levando-se em consideração os efeitos estéricos e de ressonância. Para tal comparação realizou-se uma polimerização na ausência de complexo utilizando como iniciador o AIBN.

Observou-se os dados obtidos na Tabela 6, a polimerização sem complexo é realizada para avaliar a possibilidade dos complexos mediar a reação. Apesar dos resultados de conversão e  $\bar{M}_n$  serem altos, a polimerização tem  $\bar{D}$  alta, o que não contribui para o controle.

Relacionando com a parte experimental, a reação de polimerização na ausência de mediador ocorreu rapidamente, houve a geleificação do meio. Há uma alta polidispersidade das cadeias poliméricas, durante os 84 minutos em que essa reação foi acompanhada. A polimerização sem complexo ocorre via mecanismo radicalar tradicional<sup>2</sup>, com etapa de iniciação lenta, mas as etapas de propagação e terminação são rápidas, aumentando de forma rápida a viscosidade do meio.

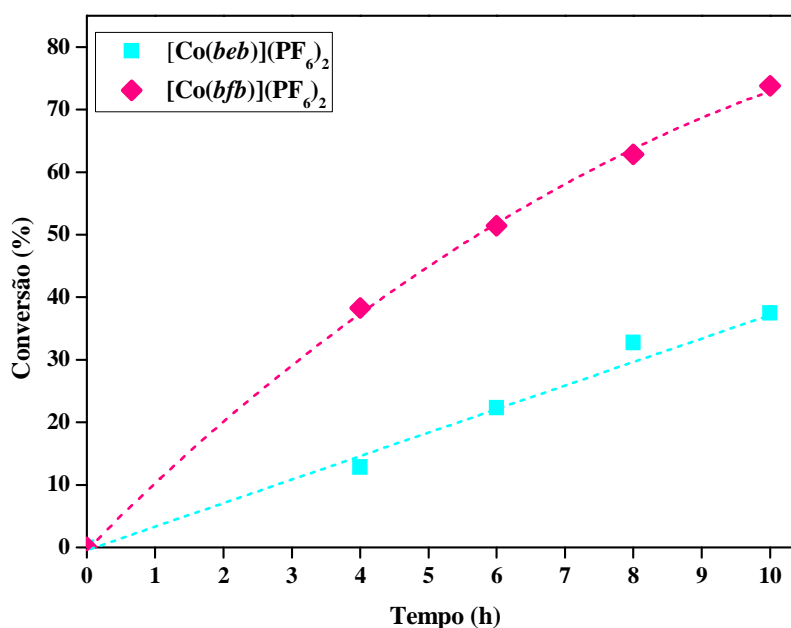
**Tabela 6.** Comparativo entre o  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  e ausência de complexo nas mesmas condições.

Complexo	([VAc]/[AIBN]/[Co])	DMF (mL)	Tempo (h)	Conversão (%)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
$[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	1	4	12	10600	1,28
			6	22	19800	1,21
			8	32	24500	1,20
			10	37	32100	1,10
$[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	1	6	51	54300	1,20
			8	62	54400	1,10
			10	73	55600	1,10
-	542/3,25/-	1	0,7	51	64200	2,0
			1	61	103000	1,6
			1,4	71	102000	1,7

A Figura 34 ilustra o gráfico de conversão para os dois complexos na presença de 1 mL de DMF. Comparando os dois complexos em condições semelhantes, é possível observar que a reação de polimerização para  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  tem valores menores de conversão em relação ao  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ .

Um dos fatores que pode estar associado é a solubilidade dos mediadores no meio reacional, o complexo  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  é menos

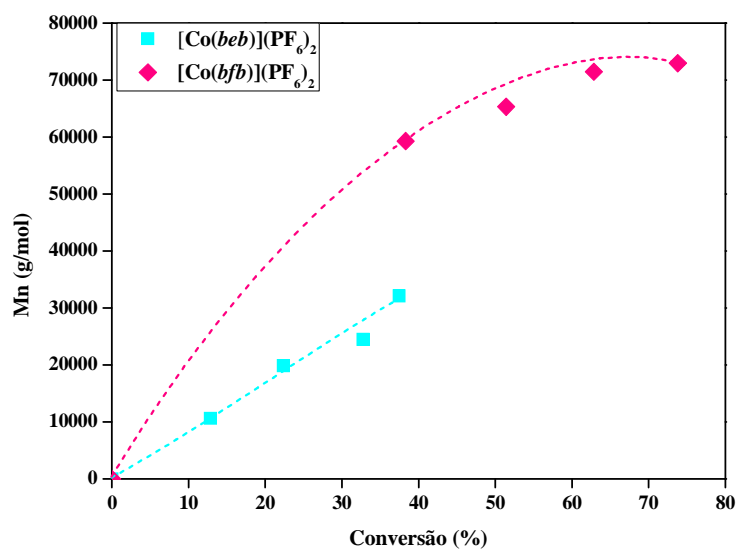
solúvel no acetato de vinila, portanto leva um tempo maior para a formação dos radicais poliméricos.



**Figura 34.** Valores de conversão em função do tempo para o complexo mediador [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (■) e [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (◆) em 1 mL de DMF, onde; razão molar 542/3,25/1 ([VAc]/[AIBN]/[Co]); temperatura de 65 °C.

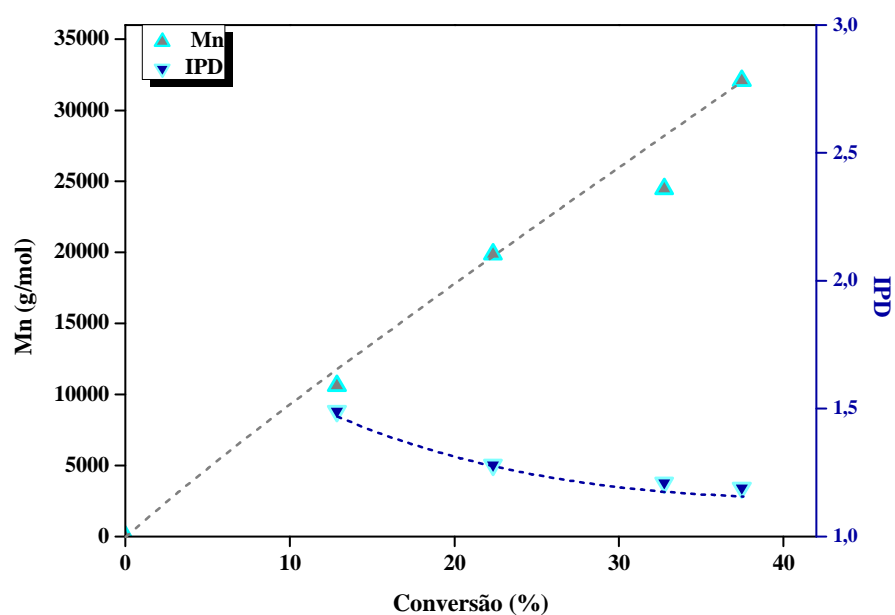
Pode-se dizer que esse fator não é um grande obstáculo para mediar à reação, já que com 4 h de polimerização já se tem valores de conversão, porém existe a possibilidade de se trabalhar com outros solventes (DMSO, acetonitrila, piridina, entre outros).<sup>10,49</sup>

A Figura 35 ilustra os valores de  $\bar{M}_n$  para os dois complexos. O complexo [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> possui maior e mais rápida conversão, então ao final de 10 h, os valores de conversão devem atingir um patamar de saturação. O complexo [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> apresenta os menores valores de  $\bar{M}_n$ , mas não indica que ao final das 10 h a polimerização irá cessar.<sup>80</sup>



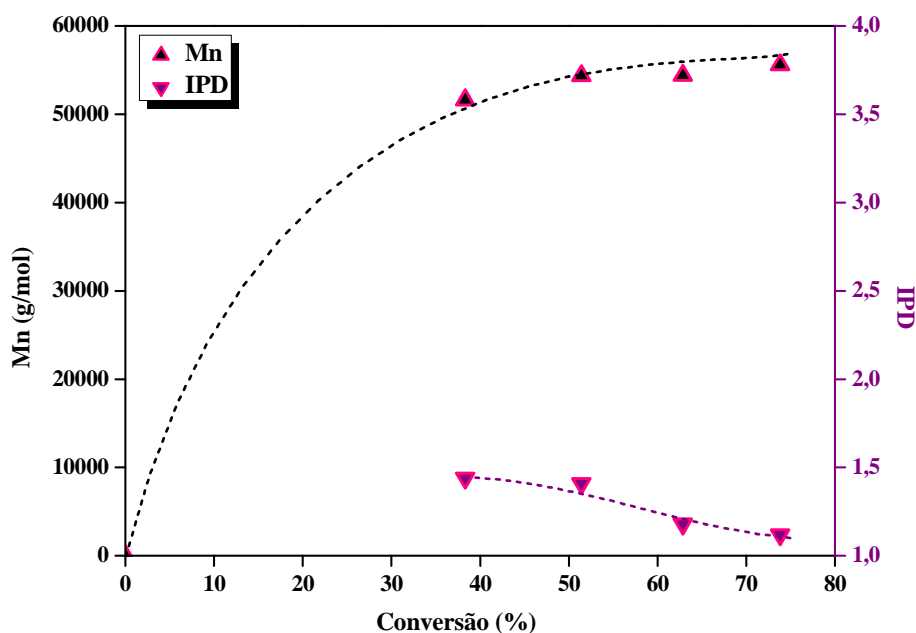
**Figura 35.** Valores de conversão  $\times \bar{M}_n$ , do complexo [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (■) e [Co(*bfb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (◆) em 1 mL de DMF, onde; razão molar 542/3,25/1 ([VAc]/[AIBN]/[Co]); temperatura de 65 °C.

O melhor resultado de polimerização do [Co(*beb*)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, foi com 1 mL de DMF e é apresentado na Figura 36, onde é possível verificar que a conversão aumenta de forma quase linear com o aumento de  $\bar{M}_n$  e os valores de  $\bar{D}$  diminuem com o avanço da polimerização.



**Figura 36.** Dados de conversão,  $\bar{M}_n$  e IPD para o  $[\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$  na razão 542/3,25/1, com 1 mL de DMF.

Já a Figura 37 traz os mesmos dados para o  $\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , observa-se que apesar dos valores de conversão serem altos, a conversão a partir de 4 h já atinge uma estabilidade, indicando menor possibilidade da conversão continuar aumentando com o tempo.



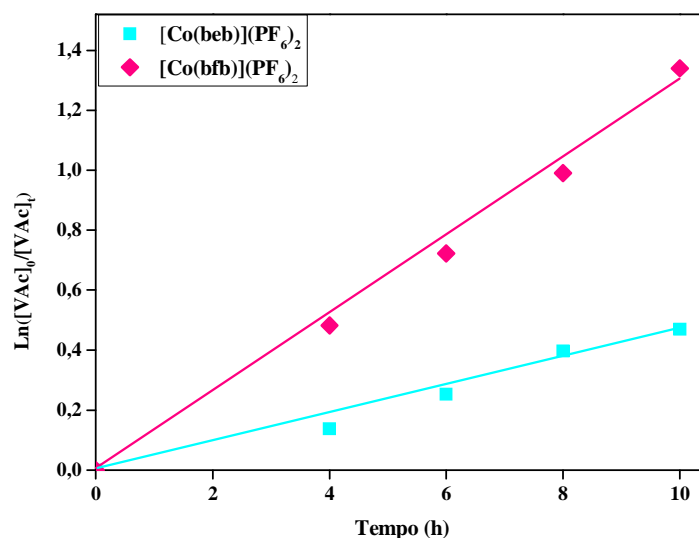
**Figura 37.** Dados de conversão,  $\bar{M}_n$  e IPD para o  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  na razão 542/3,25/1, com 1 mL de DMF.

Analisa-se as cinéticas de polimerização quanto aos valores de variação na quantidade de monômero  $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$  em relação ao tempo (Figura 38). Neste caso selecionou-se somente a cinética com 1 mL devido aos melhores resultados obtidos quanto ao  $\bar{M}_n$ , quando relacionada a conversão e ao  $\bar{D}$ . Para o complexo  $\text{Co}(\text{beb})](\text{PF}_6)_2$ , apesar das cinéticas com 3 e 5 mL também apresentarem bons valores de conversão e  $\bar{D}$ , o efeito do DMF pode ter influenciado nos valores de massa molecular, obtendo assim uma maior ocorrência de oligômeros do que de cadeias poliméricas.

No caso do  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  também foi selecionada a polimerização com 1 mL de DMF na razão de 542/3,25/1, o motivo é em relação ao menor  $\bar{D}$ .

A necessidade é que a reação satisfaça a condição de seguir a cinética de uma reação de primeira ordem, ou, como aqui considerada pseudo primeira ordem, porque a concentração do monômero pode ser considerada como constante, de modo que a velocidade da reação irá depender das espécies radicalares, nesse caso, o ideal é existir uma linearidade entre o consumo do monômero VAc e o tempo de polimerização.

Neste caso observa-se que as polimerizações seguiram uma cinética de primeira ordem e foram calculados os valores de constante observada para cada complexo. Para o  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  o valor encontrado de  $k_{\text{obs}}$  foi 0,131 e para o  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$  0,048. Relacionando com os valores de  $\bar{M}_n$ , pode justificar o fato do  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  ter maior valor quando comparado com o  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$ .



**Figura 38.** Dependência do  $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$  com a variação de tempo para a CMRP do VAc com os complexos:  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$  (■) e  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  (◆), 1 mL de DMF; razão molar 542/3,25/1 ( $[VAc]/[AIBN]/[Co]$ ); temperatura de 65 °C.

►Complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  variando-se a razão molar do VAc

A última comparação da série está presente na Tabela 7 e mostra o  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ , em uma variação da razão molar do monômero VAc, a qual foi realizada na tentativa de otimizar a condição de polimerização do acetato de vinila para o  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ .

**Tabela 7.** Comparação entre as razões de monômero para a polimerização do VAc utilizando como mediador o  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$ .

Complexo	([VAc]/[AIBN]/[Co])	DMF (mL)	Tempo		Conversão	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
			(h)				
$[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$	542/3,25/1	1		6	51	54300	1,20
				8	62	54400	1,10
				10	73	55600	1,10
$[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$	1084/3,25/1	1		6	24	65000	1,30
				8	31	71400	1,30
				10	40	72900	1,20

A Figura 39 mostra as alíquotas da polimerização do complexo  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  na razão molar de 542/3,25/1 [VAc]/[AIBN]/[Co].

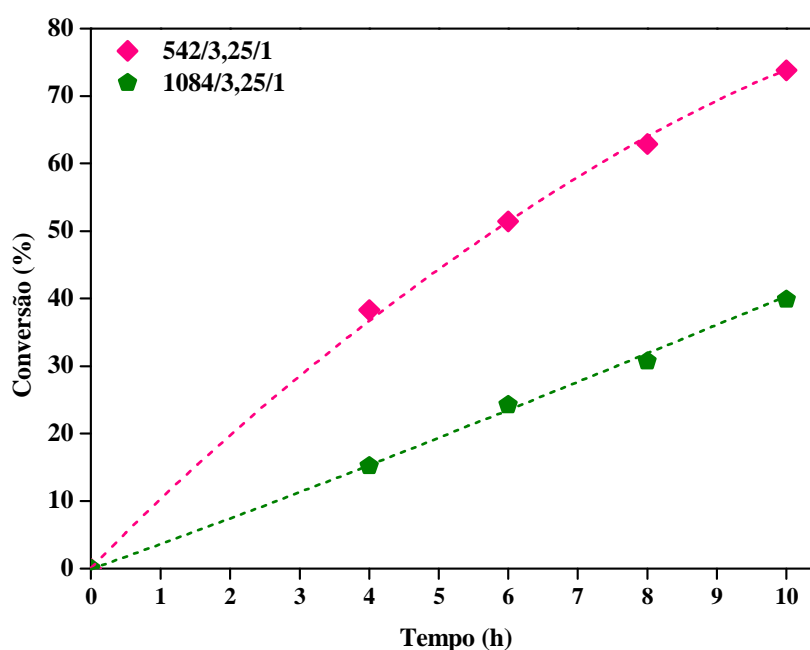


**Figura 39.** Polimerização do VAc mediada por  $[\text{Co}(\text{bfb})](\text{PF}_6)_2$  na razão



molar 542/3,25/1 para [VAc]/[AIBN]/[Co], em função do tempo.

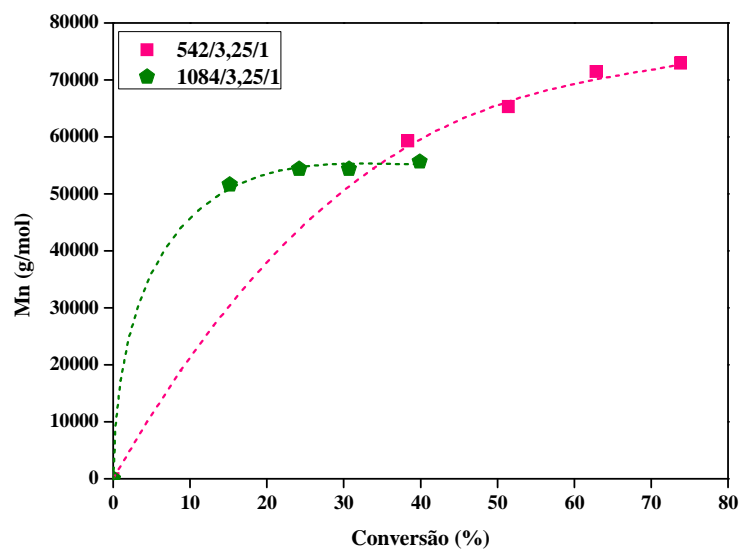
Já a Figura 40 ilustra os dados de conversão para cada razão molar [VAc]/[AIBN]/[Co]. Verifica-se que apesar de mais monômero estar disponível, o valor de conversão diminui, contudo, a razão 1084/3,25/1 [VAc]/[AIBN]/[Co] segue com valores de conversão crescentes com o tempo.



**Figura 40.** Comparação da conversão do  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  em duas diferentes razões molares [VAc]/[AIBN]/[Co]:

A Figura 41 ilustra os valores de  $\bar{M}_n$  para as duas variações do complexo. A razão molar 542/3,25/1 apresenta maiores valores de  $\bar{M}_n$ , mas não se aproxima da estabilidade. Já a razão molar 1084/3,25/1 possui menores valores de  $\bar{M}_n$  e atinge um patamar onde tende a seguir uma linearidade.

Desta comparação pode-se concluir que nestas condições, a razão 542/3,25/1 [VAc]/[AIBN]/[Co] utilizada na polimerização, possibilita o melhor controle.



**Figura 41.** Análise da conversão  $\times \bar{M}_n$  do  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  em duas diferentes razões de [VAc]/[AIBN]/[Co].

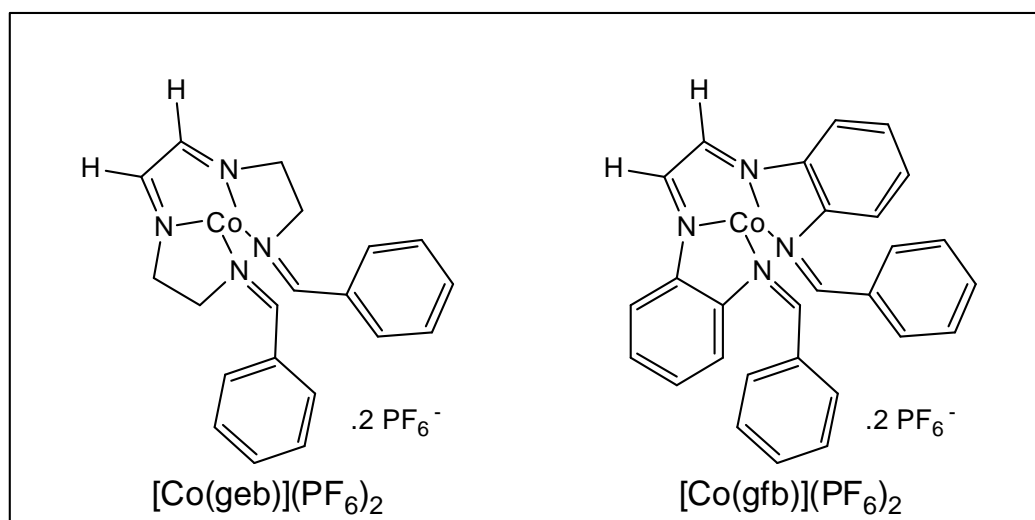
## 5. CONCLUSÕES

A polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP) do acetato de vinila foi satisfatoriamente realizada com os complexos mediadores  $[\text{Co}(bfb)](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$  utilizando como iniciador o AIBN. Os polímeros PVAc foram obtidos com baixos valores de polidispersidade (1,1-1,4) e valores relativamente altos de massa molecular (entre  $30000 \text{ g mol}^{-1}$  e  $80000 \text{ g mol}^{-1}$ ). O desenvolvimento desses complexos mediadores permitiu o controle das reações de polimerização nas condições realizadas incluindo o uso de DMF como solvente. O complexo  $[\text{Co}(beb)](\text{PF}_6)_2$  apresentou-se como um melhor mediador da CMRP pois, em um mesmo tempo de polimerização, resultou em baixos valores de polidispersidade e aumento linear do  $\bar{M}_n$  atingindo um máximo de  $32000 \text{ g mol}^{-1}$ , isso pode ser justificado pelo fato dos complexos possuírem uma possível geometria planar o que facilitaria o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Em virtude dos resultados obtidos neste período, espera-se uma melhor caracterização dos complexos com análise elementar, EPR e cálculos DFT para submissão do artigo. Também há a possibilidade de se complementar o trabalho com outras polimerizações.

Espera-se também poder trabalhar com outros dois complexos, já caracterizados, estes são complexos de cobalto(II) tetraimínicos e tem uma estrutura similar aos dois sintetizados até agora (Figura 42).



**Figura 42.** Novos complexos de cobalto(II) sintetizados.

Em relação às polimerizações dos dois novos complexos sintetizados, espera-se variar outras condições como temperatura, razão molar do iniciador e solvente.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> FANTONI, R. F. Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida 66. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol. 22, n. 1, p. 1-6, 2012.
- <sup>2</sup> BRAUN, D. Origins and development of initiation of free radical polymerization processes. **International Journal of Polymer Science**, London, vol. 2009, ID 893234, 10 páginas, 2009.
- <sup>3</sup> YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. Florida: CRC Press, 1991.
- <sup>4</sup> GRISHIN, D. F.; GRISHIN, I. D. Controlled radical polymerization: prospects for application for industrial synthesis of polymers. **Russian Journal of Applied Chemistry**, St. Petersburg, vol. 84, n. 12, p. 2021-2028, 2011.
- <sup>5</sup> QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. **Progress in Polymer Science**, London, vol. 26, n. 10, p. 2083-2134, 2001.
- <sup>6</sup> COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, London, vol. 22, n. 8, p. 1649-1720, 1997.
- <sup>7</sup> SZWARC, M. Shelftime of living polymers: some comments on living cationic polymerization of vinyl monomers. **Die Makromolekulare Chemie**, Basel, vol. 13, n. 3, p. 141-145, 1992.
- <sup>8</sup> VARSHNEY, S. K. et al. Anionic polymerization of acrylic monomers: 6 synthesis, characterization, and modification of poly(methyl methacrylate)-poly(tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers. **Macromolecules**, Washington, vol. 24, n. 18, p. 4997-5000, 1991.
- <sup>9</sup> KENNEDY, J. P.; IVÁN, B. **Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice**. Munich: University Press, 1992.
- <sup>10</sup> POLI, R. New phenomena in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP) and perspectives for control of less active monomers. **Chemistry a European Journal**, Weinheim, vol. 21, n. 19, p. 6988-7001, 2015.
- <sup>11</sup> WANG, J-S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of American Chemical Society**, Washington, vol. 117, n. 20, p. 5614-5615, 1995.

- <sup>12</sup> KATO, M. et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. **Macromolecules**, Washington, vol. 28, n. 5, p. 1721–1723, 1995.
- <sup>13</sup> LAI, J. T.; FILLA, D.; SHEA, R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents. **Macromolecules**, Washington, vol. 35, n. 18, p. 6754–6756, 2002
- <sup>14</sup> PERRIER, S.; TAKOLPUCKDEE, P.; MARS, C. A. Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization: end group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery. **Macromolecules**, Washington, vol. 38, n. 6, p. 2033–2036, 2005.
- <sup>15</sup> DESTARAC, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. **Macromolecular Reaction Engineering**, Weinheim, vol. 4, n. 3, p. 165–179, 2010.
- <sup>16</sup> ALLAOUA, I. et al. (Co)Polymerization of vinyl levulinate by cobalt-mediated radical polymerization and functionalization by ketoxime click chemistry. **Polymer Chemistry**, vol. 5, n. 8, p. 2973–2979, 2014.
- <sup>17</sup> HAWKER, C.J.; WOOLEY, K.L. The convergence of synthetic organic and polymer chemistries. **Science**, Washington, vol. 309, n. 5738, p. 1200–1205, 2005.
- <sup>18</sup> LUTZ, J.-F. 1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes: a universal ligation tool in polymer and materials science. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, vol. 46, n.7, p. 1018–1025, 2007.
- <sup>19</sup> CORDELLA, D. et al One-Pot Synthesis of Double Poly(Ionic Liquid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-Induced Self-Assembly (CMR-PISA) in Water. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, vol.37, n. 14, p. 1181–1187, 2016.
- <sup>20</sup> WAYLAND, B. B. et al. Living Radical Polymerization of Acrylates Initiated and Controlled by Organocobalt Porphyrin Complexes. **Macromolecules**, Washington, vol. 30, n. 26, p. 8109–8112, 1997.
- <sup>21</sup> BRAUNECKER, W.A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, London, vol. 32, n. 1, p. 93–146, 2007.

- <sup>22</sup> GOTO, A.; FUKUDA, T. Kinetics of living radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, London, vol. 29, n. 4, p. 329–385, 2004.
- <sup>23</sup> BONILHA, J.; et al. Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. **Polymer Reaction Engineering**, London, vol. 10, n. 4, p. 227–263, 2002.
- <sup>24</sup> WAYLAND, B. B.; et al. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, vol. 116, n. 17, p. 7943-7944, 1994.
- <sup>25</sup> BAO, F. et al. New cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of methyl methacrylate initiated by two single component dinuclear  $\beta$ -diketone cobalt(II) catalysts. **PLoS ONE**, San Francisco, vol. 5, n. 10, e13629, 2010.
- <sup>26</sup> ARVANITOPOULOS, L. D.; GREUEL, M. P.; HARWOOD, H.J. “Living” free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. **Polymer Preprints**, Washington, vol. 35, n. 2, p. 549–550, 1994.
- <sup>27</sup> PENG, C. H.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B. Organocobalt mediated radical polymerization of acrylic acid in water. **Macromolecules**, Washington, vol. 40, n. 19, p. 6814-6819, 2007.
- <sup>28</sup> PENG, C. H. et al. Organo-cobalt mediated living radical polymerization of vinyl acetate. **Macromolecules**, Washington, vol. 41, n. 7, p. 2368-2373, 2008.
- <sup>29</sup> FISCHER, H. Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, vol. 108, n. 14, p. 3925-3927, 1986.
- <sup>30</sup> FISCHER, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. **Chemical Reviews**, Washington, vol. 101, n. 12, p. 3581–3610, 2001.
- <sup>31</sup> STUDER, A. The persistent radical effect in organic synthesis. **Chemical European Journal**, Weinheim, vol. 7, n. 6, p. 1159-1164, 2001.
- <sup>32</sup> PATTENDEN, G. Cobalt-mediated radical reactions in organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, Philadelphia, vol. 17, p. 361-382, 1988.
- <sup>33</sup> GHOSEZ, A.; GÖBEL, T.; GIESE, B. Syntheses and reactions of glycosylcobaloximes. **Chemische Berichte**, Weinheim, vol. 121, n. 10, p. 1807-1811, 1988.

- <sup>34</sup> BRANCHAUD, B. P.; MEIER, M. S.; CHOI, Y. Alkyl-alkenyl cross coupling via alkyl cobaloxime radical chemistry. An alkyl equivalent to the heck reaction compatible with common organic functional groups. **Tetrahedron Letters**, New York, vol. 29, n. 2, p. 167–170, 1988.
- <sup>35</sup> BRANCHAUD, B. P.; CHOI, Y. L. Effect of a remote ligand substituent on premature  $\beta$ -H elimination in a cobaloxime-mediated radical alkyl-alkenyl cross coupling. **Tetrahedron Letters**, New York, vol. 29, n. 47, p. 6037–6038, 1988.
- <sup>36</sup> PENG, C. H. et al. Reversible deactivation radical polymerization mediated by cobalt complexes: recent progress and perspectives. **Organic & biomolecular chemistry**, London, vol. 12, n. 43, p. 8580-8587, 2014.
- <sup>37</sup> BUCHMEISER, M. R.; MARINO, M. G. Co(acac)<sub>2</sub>-mediated radical polymerization of acrylonitrile: control over molecular weights and copolymerization with methyl methacrylate. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, vol. 297, n. 9, p. 894–901, 2012.
- <sup>38</sup> WANG, F. S.; et al. The mechanism and thermodynamic studies of CMRP: different control mechanisms demonstrated by Co<sup>II</sup>(tmp), Co<sup>II</sup>(salen\*), and Co<sup>II</sup>(acac)<sub>2</sub> mediated polymerization, and the correlation of reduction potential, equilibrium constant, and control mechanism. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, vol. 217, n. 3 p. 422–432, 2016.
- <sup>39</sup> LI, S. et al. Exchange of organic radicals with organo-cobalt complexes formed in the living radical polymerization of vinyl acetate. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, vol. 130, n. 40, p. 13373–13381, 2008.
- <sup>40</sup> MIAO, X. et al. Photo-induced cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Polymer Chemistry**, London, vol. 5, n. 2, p. 551-557, 2014.
- <sup>41</sup> CHIANG, L. et al. Tuning ligand electronics and peripheral substitution on cobalt salen complexes: structure and polymerisation activity. **Dalton Transactions**, London, vol. 43, n. 11, p. 4295-4304, 2014.
- <sup>42</sup> DEBUIGNE, A. et al. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. **Progress in Polymer Science**, London, vol. 34, n. 3, p. 211–239, 2009.



- <sup>43</sup> KERAGORET, A. et al. Cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate and acrylonitrile in supercritical carbon dioxide. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, vol.37, n. 6, p. 539-544, 2016.
- <sup>44</sup> HURGEN, M. et al. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. **Polymer Reviews**, vol. 51, n. 2, p. 188-213, 2011.
- <sup>45</sup> WAYLAND, B. B. et al. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins. **Macromolecules**, Washington, vol. 39, n. 24, p. 8219-8222, 2006.
- <sup>46</sup> DEBUIGNE, A.; CAILLE, J. R.; JÉRÔME, R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, vol. 44, n. 7, p. 1101-1104, 2005.
- <sup>47</sup> LU, Z.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B. New life for living radical polymerization mediated by cobalt(II) metalloradicals. **Macromolecules**, Washington, vol. 37, n. 8, p. 2686-2687, 2004.
- <sup>48</sup> DING, D. et al. A degradable copolymer of 2-methylene-1,3-dioxepane and vinyl acetate by photo-induced cobalt-mediated radical polymerization. **Polymer Chemistry**, vol. 7, n. 33, p. 5258-5264, 2016.
- <sup>49</sup> DEBUIGNE, A. et al. Effective cobalt-mediated radical coupling (CMRC) of poly(vinyl acetate) and poly(*N*-vinylpyrrolidone) (co)polymer precursors. **Macromolecules**, Washington, vol. 43, n. 6, p. 2801-2813, 2010.
- <sup>50</sup> DEBUIGNE, A. et al. Mechanistic insights into the cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate with cobalt(III) adducts as initiators. **Chemistry a European Journal**, vol. 14, n. 13, p. 4046-4059, 2008.
- <sup>51</sup> COZZI, P. Metal–salen schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, vol. 33, n. 7, p. 410-421, 2004.
- <sup>52</sup> VIGATO, P. A.; TAMBURINI, S. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives. **Coordination chemistry reviews**, vol. 248, n. 17, p. 1717-2128, 2004.
- <sup>53</sup> NICHOLLS, D. Cobalt. In: BAILAR JR., J. C. et al. **Comprehensive Inorganic Chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1973, p. 1053-1107.

- <sup>54</sup> KIM, J. H.; GIBB, H. J.; HOWE, P. D. **Concise International Chemical Assessment Document 69: Cobalt And Inorganic Cobalt Compounds**. Geneva: World Health Organization, 2006.
- <sup>55</sup> CIBIAN, M.; HANAN, G. S. Geometry and spin change at the heart of a cobalt(II) complex: a special case of solvatomorphism. **Chemistry a European Journal**, vol. 21, n. 26, p. 9474-9481, 2015.
- <sup>56</sup> GURTEN, T.; SERINDAG, O. Synthesis of immobilized schiff base complexes as ligand exchange matrix. **Acta Physico-Chimica Sinica**, vol. 25, n. 11, p. 2218-2224, 2009.
- <sup>57</sup> RAO, V. K. et al. Synthesis of schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. **Green Chemistry Letters and Reviews**, vol. 3, n. 3, p. 217-223, 2010.
- <sup>58</sup> GODOY-ALCÁNTAR, C.; YATSIMIRSKY, A. K.; LEHN, J. M., Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. **Journal of physical organic chemistry**, vol. 18, n. 10, p. 979-985, 2005.
- <sup>59</sup> BORISOVA, N. E.; RESHETOVA, M. D.; USTYNYUK, Y. A. Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic schiff bases. **Chemical reviews**, vol. 107, n.1, p. 46-79, 2007.
- <sup>60</sup> KAPOOR, R. et al. Studies on cobalt(II) complexes with N, N, N', N'-tetraethylpyridine-2,6-dicarboxamide(L<sup>1</sup>) containing PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions: X-ray crystal structures of [Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and [Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](X)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). **Polyhedron**, New York, vol. 25, n. 1, p. 31-38, 2006.
- <sup>61</sup> MECHRIA, A.; DRIDI, S.; MSADDEK, M. Synthesis, characterization and crystal structure of cationic bis(pyridinylimine)cobalt(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 427, n. 1, p. 173-177, 2015.
- <sup>62</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- <sup>63</sup> COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. San Diego: Academic Press, INC, 1990
- <sup>64</sup> PUI, A.; POLICAR, C.; MAHY, J. P. Electronic and steric effects in cobalt Schiff bases complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity of some cobalt(II) tetra-halogen-dimethyl salen complexes. **Inorganica chimica acta**, vol. 360, n. 6, p. 2139-2144, 2007.

- <sup>65</sup> SINGH, D. P.; KUMAR, R.; TYAGI, P. Template synthesis, spectroscopic studies and biological screening of macrocyclic complexes derived from thiocarbohydrazide and benzil. **Transition Metal Chemistry**, vol. 31, n. 7, p. 970–973, 2006.
- <sup>66</sup> EMARA, A. A. A. Structural, spectral and biological studies of binuclear tetradentate metal complexes of N<sub>3</sub>O Schiff base ligand synthesized from 4,6-diacetylresorcinol and diethylenetriamine. **Spectrochimica Acta Part A**, New York, vol. 77, n. 1, p. 117–125, 2010.
- <sup>67</sup> PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.
- <sup>68</sup> XIANGYU, J. et al. Highly active and *cis*-1,4 selective polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by cobalt(II) complexes bearing  $\alpha$ -diimine ligands. **Chinese Journal of Catalysis**, vol. 34, n. 8, p. 1560–1569, 2013.
- <sup>69</sup> CORMA, A. et al. Optically active complexes of transition metals (Rh<sup>I</sup>, Ru<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup>) with 2-aminocarbonylpyrrolidine ligands: selective catalysts for hydrogenation of prochiral olefins. **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 431, n. 2, p. 233-246, 1992.
- <sup>70</sup> FIRDAUS, F. et al. Template synthesis and physico-chemical characterization of 14-membered tetraimine macrocyclic complexes, [MLX<sub>2</sub>] [M = Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)]. DNA binding study on [CoLCl<sub>2</sub>] complex. **Spectrochimica Acta Part A**, New York, vol. 72, n. 3, p. 591–596, 2009.
- <sup>71</sup> GEETA, B. et al. Binuclear cobalt(II), nickel(II), copper(II) and palladium(II) complexes of a new schiff-base as ligand: synthesis, structural characterization, and antibacterial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 77, n. 4, p. 911-915, 2010.
- <sup>72</sup> SHAKIR, M. et al. Synthesis and spectroscopic studies on complexes of N,N'-bis-(2-pyridinecarboxaldimine)-1,8-diaminonaphthalene (L); DNA binding studies on Cu(II) complex. **Spectrochimica Acta Part A**, New York, vol. 71, n. 5, p. 1851–1856, 2009.
- <sup>73</sup> SINGH, K. BARWA, M. S.; TYAGI, P. Synthesis and characterization of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1,2,4-triazine. **European Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 42, n. 3, p. 394-402, 2007.
- <sup>74</sup> BALDWIN, D. A.; LEVER, A. B. P.; PARISH, R. V. Complexes of 2,2'-azopyridine with iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(I), and copper(II). **Inorganic Chemistry**, Washington vol. 8, n. 1, p. 107-115, 1969.

- <sup>75</sup> INDUMATHY, R. et al. Bibenzimidazole containing mixed ligand cobalt(III) complex as a selective receptor for iodide. **Polyhedron**, New York, vol. 75, n.1, p. 22–29, 2014.
- <sup>76</sup> AL-JIBOURI, M. N.; HAFIDH, F. R.; RASHEED, A. M. Synthesis and characterization of some transition metal complexes with tridentate N3 donor Schiff base derived from 2-aminothiazole. **European chemical bulletin**, vol. 3, n. 6, p. 559-562, 2014.
- <sup>77</sup> KRASNOVSKAYA, O.O. et al. Novel 2-aminoimidazole-4-one complexes of copper(II) and cobalt(II): synthesis, structural characterization and cytotoxicity. **Arabian Journal of Chemistry**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.013>, 2016.
- <sup>78</sup> SHARBATDARAN, M. et al. Synthesis, characterization, DFT studies, and immobilization of cobalt(II) complex with N,N',N"-tris(2-pyrimidinyl)dimethylentriamine on modified iron oxide as oxidation catalyst. **Polyhedron**, New York, vol. 115, n. 1, p. 264–275, 2016.
- <sup>79</sup> DEBUIGNE, A. et al. Cobalt-mediated radical polymerization of acrylonitrile: kinetics investigations and DFT calculations. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, vol. 14, n. 25, p. 7623–7637, 2008.
- <sup>80</sup> KANEYOSHI, H.; MATYJASZEWSKI, K. Effect of Ligand and n-Butyl Acrylate on Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. **Macromolecules**, Washington, vol. 38, n. 20, p. 8163-8169, 2005.