

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo desta  
dissertação será  
disponibilizado somente a  
partir de 15/06/2020.



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

Patrícia Kazuyo Hashimoto

Complexos de Mn(II) e Fe(II) Coordenados à Bases de Schiff Bidentadas  
Derivadas de Cicloalquilaminas como Mediadores da OMRP de Acetato de  
Vinila

Presidente Prudente  
2018

Patrícia Kazuyo Hashimoto

Complexos de Mn(II) e Fe(II) Coordenados à Bases de Schiff Bidentadas  
Derivadas de Cicloalquilaminas como Mediadores da OMRP de Acetato de  
Vinila

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

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Beatriz Eleutério Goi  
Co-Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de  
Carvalho Júnior

Presidente Prudente  
2018

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação - UNESP, Campus de Presidente Prudente

H279c Hashimoto, Patrícia.  
Complexos de Mn(II) e Fe(II) coordenados a bases de Schiff Bidentadas derivadas de cicloalquilaminas como mediadores da OMRP de acetato de vinila / Patrícia Kazuyo Hashimoto. - 2018  
99 f. : il., tabs.

Orientador: Beatriz Eleutério Goi  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2018.

1. Ligantes bases de Schiff. 2. Complexos de manganês(II) e ferro(II). 3. Polimerização radicalar mediada por organometálicos. 4. Acetato de vinila. I. Hashimoto, Patrícia. II. Goi, Beatriz Eleutério. III. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. IV. Título.

Claudia Adriana Spindola  
CRB-8ª/5790

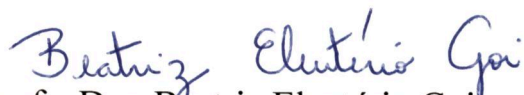
Complexos de Mn(II) e Fe(II) Coordenados à Bases de Schiff Bidentadas  
Derivadas de Cicloalquilaminas como Mediadores da OMRP de Acetato de  
Vinila

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

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

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

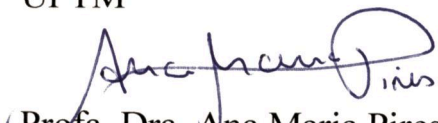
Comissão Examinadora



Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi – orientadora  
UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente



Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia  
UFTM



Profa. Dra. Ana Maria Pires  
UNESP/ SJRP

Presidente Prudente  
2018

## RESUMO

Nas últimas décadas, a polimerização radicalar controlada (CRP) tem se tornado muito importante, pois permite a síntese de macromoléculas de arquiteturas específicas com um controle sobre as propriedades químicas e físicas. Sendo assim, este trabalho apresenta a síntese de novos complexos de Mn(II) e Fe(II) coordenados à ligantes bases de Schiff bidentados, que são resultantes da condensação do salicilaldeído com as seguintes cicloalquilaminas: (1) Ciclopentilamina, (2) Cicloexilamina, (3) Cicloetilamina e (4) Ciclooctilamina, de forma que estes possam ser utilizados como mediadores da polimerização radicalar mediada por organometálicos. Os ligantes foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). Já os complexos de Mn(II) e Fe(II) foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica (VC) e ponto de fusão (p.f.). Os estudos cinéticos de polimerização foram realizados para os complexos de manganês e ferro. O complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{bis}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})]$ ,  $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$ , apresentou um melhor controle na polimerização do acetato de vinila com menores valores de polidispersidade e a curva de massa molecular ( $M_n$ ) mais próxima aos valores da curva teórica. Já os complexos de ferro mediadores apresentaram um comportamento mais similar, não havendo muita diferença nas curvas cinéticas.

**Palavras-Chaves:** *complexos de Mn(II) e Fe(II), ligantes bases de Schiff, polimerização radicalar mediada por organometálicos, acetato de vinila.*

## **ABSTRACT**

*In the last decades, controlled radical polymerization (CRP) has become very important, since it facilitates the synthesis of macromolecules of specific architectures with excellent control over the chemical and physical properties. Thus, this work presents the synthesis of new Mn(II) and Fe(II) complexes coordinated with the bidentate Schiff bases ligands, which are the result of the condensation of salicylaldehyde with cycloalkylamines: (1) cyclopentylamine, (2) cyclohexylamine, (3) cycloheptylamine and (4) cyclooctylamine, so that they can be used as mediators of radical polymerization mediated by organometallic (OMRP). The ligands synthesized were characterized by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The synthesized Mn(II) and Fe(II) complexes were studied by FTIR, UV-Vis, cyclic voltammetry (CV) and melting point (m.p.). Kinetic polymerization studies were performed for the manganese and iron complexes. The [Mn<sup>II</sup>bis (N-Salicylidene-Cyclopentylamine)], Mn(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, complex showed a better control in the polymerization of vinyl acetate with lower values of polydispersity and the molecular mass curve (M<sub>n</sub>) closer to the values of the theoretical curve. However, the iron mediator complexes presented a more similar behavior, not having much difference in the kinetic curves.*

**Keywords:** *Mn(II) and Fe(II) complexes, Schiff base ligands, radical polymerization mediated by organometallic, vinyl acetate.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral para a reação de formação de base de Schiff.....	20
Figura 2. Bases de Schiff com variedade no número de grupo doadores em um único ligante .....	20
Figura 3. Exemplos de complexos utilizados na OMRP. (a) Complexo Fe <i>salen</i> . (b) Complexo de Fe $\alpha$ -Diimina, (c) Complexo dinuclear de manganês dicarbonílico, (d) Complexo de Mn com $\pi$ -olefina.....	24
Figura 4. Equilíbrio entre as espécies dormente e ativa. ....	25
Figura 5. Mecanismo OMRP por desativação reversível. (i) Etapa da propagação. (ii) Formação das espécies dormentes na etapa da desativação. (iii) Clivagem das ligações metal-carbono para o rendimento da cadeia polimérica com grupos de terminação saturados. ....	25
Figura 6. Mecanismo OMRP por transferência degenerativa (DT). (i) Formação da cadeia radicalar propagante pelo monômero. (ii) Troca associativa com um radical ativo substituindo a ligação metal-carbono das espécies dormentes. (iii) Conversão das espécies organometálicas. ....	26
Figura 7. Transferência catalítica de cadeia (CCT).....	27
Figura 8. Esquema do procedimento de síntese dos ligantes <i>N</i> -Salicilideno-Cicloalquilamina.....	31
Figura 9. Esquema de síntese para os complexos [Mn <sup>II</sup> <i>bis</i> ( <i>N</i> -Salicilideno-Cicloalquilamina)]......	33
Figura 10. Sistema de síntese para os complexos [Fe <sup>II</sup> <i>bis</i> ( <i>N</i> -Salicilideno – Cicloalquilamina)]......	34
Figura 11. Esquema geral do acompanhamento cinético para os complexos de Mn(II) e Fe(II).....	35
Figura 12. Mecanismo da reação de adição nucleofílica para a síntese dos ligantes (L <sub>1-4</sub> ). .....	41
Figura 13. Ligantes (a) L <sub>1</sub> . (b) L <sub>2</sub> , (c) L <sub>3</sub> e (d) L <sub>4</sub> . ....	43
Figura 14. Complexos de Manganês(II). (a) Mn(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (b) Mn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (c) Mn(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (d) Mn(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . .....	44



Figura 15. Complexos de Fe(II). (a) Fe(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (b) Fe(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (c) Fe(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (d) Fe(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	45
Figura 16. Representação geral da reação para a síntese dos complexos de Mn(II) e Fe(II). .....	46
Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclopentilamina e o ligante (L <sub>1</sub> ). .....	50
Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloexilamina e o ligante (L <sub>2</sub> ). .....	51
Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloeptilamina e o ligante (L <sub>3</sub> ). .....	51
Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclooctilamina e o ligante (L <sub>4</sub> ). .....	52
Figura 21. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Ciclopentilamina, (L <sub>1</sub> ). .....	54
Figura 22. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Cicloexilamina, (L <sub>2</sub> ). .....	54
Figura 23. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Cicloeptilamina, (L <sub>3</sub> ). .....	55
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Ciclooctilamina, (L <sub>4</sub> ). .....	55
Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>1</sub> e Mn(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> . .....	59
Figura 26. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>2</sub> e Mn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . .....	59
Figura 27. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>3</sub> e Mn(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .....	60
Figura 28. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>4</sub> e Mn(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . .....	60
Figura 29. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>1</sub> e Fe(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> . .....	61
Figura 30. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L <sub>2</sub> e Fe(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . .....	61

Figura 31. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos $L_3$ e $Fe(L_3)_2$ . .....	62
Figura 32. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos $L_4$ e $Fe(L_4)_2$ . .....	62
Figura 33. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_1$ e $Mn(L_1)_2$ . .....	66
Figura 34. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_2$ e $Mn(L_2)_2$ . .....	66
Figura 35. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_3$ e $Mn(L_3)_2$ . .....	67
Figura 36. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_4$ e $Mn(L_4)_2$ . .....	67
Figura 37. Comparação das bandas transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$ ..... .....	68
Figura 38. Comparação das bandas de transferência de carga metal-ligante (TCML) dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$ . ... .....	68
Figura 39. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_1$ e $Fe(L_1)_2$ . .....	69
Figura 40. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_2$ e $Fe(L_2)_2$ . .....	70
Figura 41. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_3$ e $Fe(L_3)_2$ . .....	70
Figura 42. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos $L_4$ e $Fe(L_4)_2$ . .....	71
Figura 43. Comparação das bandas transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $Fe(L_{1-4})_2$ . .....	72
Figura 44. Comparação das bandas transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $Fe(L_{1-4})_2$ . .....	72
Figura 45. Relação entre a variação de potencial e reversibilidade. .....	75

Figura 46. Voltamograma cíclico para o complexo Fe(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (5mM) em solução de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de <i>n</i> - Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . Velocidade de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	76
Figura 47. Voltamograma cíclico para o complexo Fe(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (5mM) em solução de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de <i>n</i> - Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . Velocidade de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	77
Figura 48. Voltamograma cíclico para o complexo Fe(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5mM) em solução de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de <i>n</i> - u <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . Velocidade de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	77
Figura 49. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos Mn(L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> .....	85
Figura 50. Dependência do ln([VAc] <sub>0</sub> /[VAc] <sub>t</sub> ) no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos Mn(L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> ; [Mn <sup>II</sup> ]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542. ....	86
Figura 51. Dependência do M <sub>n</sub> e Đ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos Mn(L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> .....	87
Figura 52. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos Fe (L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	90
Figura 53. Dependência do ln([VAc] <sub>0</sub> /[VAc] <sub>t</sub> ) no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos Fe(L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> ; [Fe <sup>II</sup> ]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542. ....	91
Figura 54. Dependência do M <sub>n</sub> e Đ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos Fe(L <sub>1-3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau de pureza (%) dos reagentes utilizados para as sínteses dos ligantes e dos complexos.....	30
Tabela 2. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$ .....	36
Tabela 3. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de $Fe(II) Fe(L_{1-4})_2$ . .....	36
Tabela 4. Rendimento dos ligantes <i>N</i> -Salicilideno-Cicloalquilamina.....	43
Tabela 5. Rendimento dos complexos $[Mn^{II} bis(N\text{-Salicilideno-Cicloalquilamina})]$ .....	43
Tabela 6. Rendimento dos complexos de $[Fe^{II} bis(N\text{-Salicilideno-Cicloalquilamina})]$ ..	45
Tabela 7. Teste de solubilidade dos complexos de $Mn(II)$ e complexos de $Fe(II)$ com alguns solventes orgânicos. ....	47
Tabela 8. Valores das bandas características dos espectros no infravermelho das cicloalquilaminas e dos ligantes ( $L_{1-4}$ ).....	53
Tabela 9. Valores dos deslocamentos químicos de RMN de $^1H$ atribuídos aos ligantes 1a-d. ....	57
Tabela 10. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos 1a-d e 2a-d. ....	63
Tabela 11. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos 1a-d e 3a-d. ....	64
Tabela 12. Atribuição do espectro eletrônico para os ligantes ( $L_{1-4}$ ). ....	73
Tabela 13. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$ , em solução de $CH_2Cl_2$ ( $10^{-5} mol.L^{-1}$ ). ....	73
Tabela 14. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de $Fe(L_{1-4})_2$ , em solução de $CH_2Cl_2$ ( $10^{-5} mol.L^{-1}$ ). ....	74
Tabela 15. Potenciais redox dos complexos de $Fe(II)$ em solução de $CH_2Cl_2 + 0,1 M$ de <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> . ....	76
Tabela 16. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de $Mn(II)$ .....	79
Tabela 17. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de $Fe(II)$ . ....	80

Tabela 18. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ) e polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) para o complexo $Mn(L_1)_2$ à $65^\circ C$ . .....	82
Tabela 19. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ), polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) para o complexo $Mn(L_2)_2$ à $65^\circ C$ . .....	83
Tabela 20. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ) e polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) para o complexo $Mn(L_3)_2$ à $65^\circ C$ . .....	84
Tabela 21. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ) e polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) do complexo $Fe(L_1)_2$ à $65^\circ C$ .....	88
Tabela 22. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ) e polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) do complexo $Fe(L_2)_2$ à $65^\circ C$ .....	88
Tabela 23. Resultados obtidos de conversão, massa molecular ( $M_n$ ) e polidispersidade ( $\mathcal{D}$ ) para o complexo $Fe(L_3)_2$ à $65^\circ C$ .....	89

## LISTA DE SIGLAS

SIGLAS	DESCRIÇÃO
CRP	Polimerização Radicalar Controlada ( <i>Controlled radical polymerization</i> )
OMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico ( <i>Organometallic mediated radical polymerization</i> )
DT	Transferência Degenerativa ( <i>Degenerative transfer</i> )
RT	Terminação Reversível ( <i>Reversible termination</i> )
CCT	Transferência Catalítica de Cadeia ( <i>Catalytic chain transfer</i> )
D	Polidispersidade
$M_n$	Massa Molecular Numérica Média
$M_{n,th}$	Massa Molecular Numérica Média Teórica
$[VAc]_0$	Concentração de Monômero no Tempo Zero
$[VAc]_t$	Concentração de Monômero em um dado Tempo
$[VAc]$	Acetato de Vinila
AIBN	Azobisisobutironitrila
$R^\bullet$	Radical
$M^n$	Complexo Metálico no menor Estado de Oxidação
$M^{n+1}$	Complexo Metálico no Estado de Oxidação mais Elevado
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
VC	Voltametria Cíclica
$E_{1/2}$	Potencial de Meia Vida
$\Delta E_p$	Variação de Potencial de Pico
$E_{pa}$	Potencial de Pico Anódico
$E_{pc}$	Potencial de Pico Catódico
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel ( <i>Gel permeation chromatography</i> )
CG	Cromatografia Gasosa ( <i>Chromatography gas</i> )

<b>CHNS</b>	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
<b>p.f.</b>	Ponto de Fusão
<b>rf</b>	Radiofrequência
<b>THF</b>	Tetraidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>acac</b>	acetilacetato
<b>H<sub>2</sub>salen</b>	<i>N,N'</i> -bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina))
<b>Cp</b>	Ciclopentadieno
<b>MAO</b>	Metilaluminoxano
<b>HATR</b>	Reflectância Total Atenuada Horizontal
<b>k<sub>a</sub></b>	Constante de ativação/iniciação
<b>k<sub>d</sub></b>	Constante de desativação/terminação
<b>k<sub>p</sub></b>	Constante de propagação
<b>L<sub>1</sub></b>	Ligante <i>N</i> -Salicilidenociclopentilamina
<b>L<sub>2</sub></b>	Ligante <i>N</i> -Salicilidenocicloexilamina
<b>L<sub>3</sub></b>	Ligante <i>N</i> -Salicilidenocicloeptilamina
<b>L<sub>4</sub></b>	Ligante <i>N</i> -Salicilidenociclooctilamina

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Bases de Schiff</b>	<b>18</b>
1.1.1	<i>Bases de Schiff coordenadas a metais</i>	20
1.1.2	<i>Aplicação dos complexos de base de Schiff</i>	21
<b>1.2</b>	<b>Manganês</b>	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Ferro</b>	<b>23</b>
<b>1.4</b>	<b>Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>28</b>
2.1.1	<i>Objetivos Específicos</i>	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Procedimentos Gerais</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese dos Ligantes <i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilaminas (L<sub>1-4</sub>):</b>	<b>30</b>
<b>3.3</b>	<b>Síntese dos Complexos [Mn<sup>II</sup> bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Mn(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub>) e [Fe<sup>II</sup> bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Fe(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub>)</b>	<b>31</b>
3.3.1	<i>Desprotonação dos ligantes <i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina</i>	31
3.3.2	<i>Síntese dos complexos</i>	32
<b>3.4</b>	<b>Procedimento para as reações de OMRP e acompanhamento cinético</b>	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Instrumentação e Análises</b>	<b>37</b>
3.5.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	37
3.5.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível</i>	37
3.5.3	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</i>	37
3.5.4	<i>Voltametria cíclica</i>	38
3.5.5	<i>Ponto de fusão</i>	38
3.5.6	<i>Análise Elementar de CHNS/O</i>	39
3.5.7	<i>Cromatografia de permeação em gel</i>	39
3.5.8	<i>Cromatografia gasosa</i>	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese e Caracterização</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos Ligantes Base de Schiff (L<sub>1-4</sub>)</b>	<b>47</b>
4.2.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	47
4.2.2	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</i>	53
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos Complexos Mn(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub> e Fe(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>57</b>



4.3.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	57
4.3.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível</i> .....	64
4.3.3	<i>Voltametria cíclica para os complexos Mn(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub> e para os complexos Fe(L<sub>1-4</sub>)<sub>2</sub></i> .....	74
<b>4.4</b>	<b>Análise Elementar CHNS/O</b> .....	<b>78</b>
<b>4.5</b>	<b>Acompanhamento cinético da reação de OMRP</b> .....	<b>80</b>
4.5.1	<i>Cinética de polimerização – Complexos Mn(L<sub>1-3</sub>)<sub>2</sub></i> .....	81
	<i>[Mn<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C</i> .....	82
	<i>[Mn<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C</i> .....	83
	<i>[Mn<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Cicloeptilamina)] a 65°</i> .....	84
4.5.2	<i>Atividade catalítica dos complexos Fe(L<sub>1-3</sub>)<sub>2</sub></i> .....	87
	<i>[Fe<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C</i> .....	88
	<i>[Fe<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C</i> .....	88
	<i>[Fe<sup>II</sup>bis(N-Salicilideno-Cicloeptilamina)] 65°C</i> .....	89
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>93</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As bases de Schiff são compostos obtidos a partir de uma reação de adição nucleofílica de aldeídos ou cetonas com aminas primárias e sob condições específicas de pH e temperatura, onde o grupo carbonila é substituído por um grupo imina ou azometina ( $\text{RCH}=\text{NR}'$ ). Essas reações de condensação são simples e, geralmente, não ocorre a formação de subprodutos, proporcionando um rendimento consideravelmente alto. (Al Zoubi e Ko, 2017).

Essa importante classe de compostos orgânicos tem sido utilizada como intermediários de síntese e também na química de coordenação como ligantes, que se coordenam aos íons metálicos via nitrogênio da azometina. Nos derivados azometina, a ligação ( $\text{C}=\text{N}$ ) é essencial para atividade biológica, várias azometinas foram reportadas portarem atividades antibacterianas, antifúngicas, anticâncer e diuréticas notáveis (Jarrahpour et al., 2006). Por outro lado, elas são materiais fundamentais para a síntese de vários e novos ligantes bases de Schiff, que têm sido um tema de grande importância para a química inorgânica. A partir das características desses ligantes é possível se obter um controle da estrutura molecular dos complexos metálicos (Arulmurugan et al., 2010).

Os complexos de Mn(II) com base de Schiff são de interesse para o uso na catálise eletroassistida de reações de oxidação, como por exemplo as reações de oxigenação de hidrocarbonetos, ou em reações de redução, tais como as reduções seletivas de haletos orgânicos ou compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (Bedioui et al., 1991). Bases de Schiff aromáticas ou seus complexos metálicos catalisam reações tais como, oxigenação, na hidrólise, na eletro-redução e decomposição. Complexos sintéticos de Fe(II) com base de Schiff exibem atividade catalítica para a eletro-redução de oxigênio (Kumar, Nath Dhar, et al., 2009). Dado a similaridade entre os ligantes Salen e a porfirina (Heme), trabalhos recentes têm sido direcionados para explorar as bases de Schiff de Fe(II), afim de promover diferentes reações catalíticas (Cozzi, 2004).

A polimerização radicalar mediada por organometálico (*Organometallic mediated radical polymerization* - OMRP), corresponde a um exemplo de polimerização radicalar controlada (*Controlled radical polymerization* - CRP) a qual se tornou uma ferramenta no controle da polimerização de monômeros menos reativos, tais como o acetato de vinila

(*Vinyl acetate* - VAc). A OMRP baseia-se no uso de espécies organometálicas dormentes, que podem facilmente e reversivelmente gerar o crescimento da cadeia radicalar pela clivagem homolítica da ligação metal-carbono. As técnicas de OMRP ainda são bastante limitadas em termos da escolha do metal de transição, tendo apenas alguns poucos complexos que foram utilizados com sucesso e cada um deles foram sendo adequados para apenas um ou alguns monômeros. Alguns complexos de manganês têm sido utilizados com êxito como agentes de aprisionamento, mas seria de interesse o desenvolvimento de sistemas controladores baseado em ferro em face a seu baixo custo e biocompatibilidade (Xue e Poli, 2013).

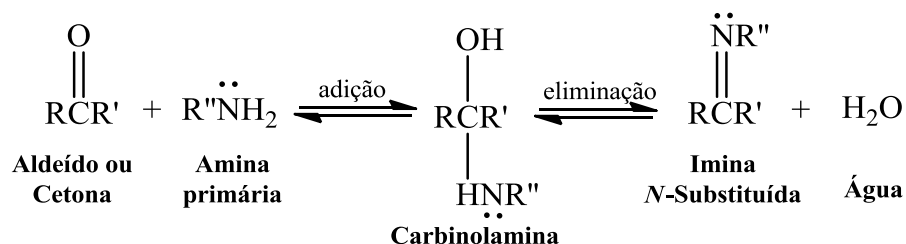
### 1.1 Bases de Schiff

A primeira síntese de iminas foi reportada no século 19 por Hugo Schiff (1864). Desde então, uma variedade de métodos para a síntese de iminas tem sido descrito. A síntese clássica reportada por Schiff envolve a condensação de um composto carbonílico com uma amina sob destilação azeotrópica. As peneiras moleculares são utilizadas com a finalidade de remover completamente a água formada no sistema. Em 1990 um método *in situ* para a eliminação de água foi desenvolvido, utilizando solventes desidratados, tais como tetrametil ortosilicato ou ortoformato de trimetilo (Kumar, Nath Dhar, et al., 2009).

Chakraborti et al. (2004) demonstrou que a eficiência desses métodos depende do uso de compostos carbonílicos altamente eletrofílicos e aminas fortemente nucleofílicas. Devido à relativa facilidade de preparação, flexibilidade sintética e a propriedade do grupo (C=N), as bases de Schiff são geralmente excelentes agentes quelantes, especialmente quando grupos funcionais como (—OH) ou (—SH) estão presentes próximos ao grupo azometina de modo a formar um anel com cinco ou seis membros com o íons metálicos. A formação geral das bases de Schiff pode ser vista a seguir (

Figura 1).

**Figura 1.** Esquema geral para a reação de formação de base de Schiff.

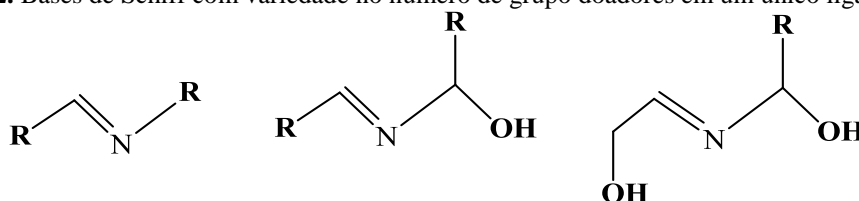


**Fonte:** (Lash, 1996)

### 1.1.1 Bases de Schiff coordenadas a metais

Os ligantes bases de Schiff são classificados de acordo com o número de átomos doadores, como pode ser visto na Figura 2 (Kumar, Nath Dhar, et al., 2009).

**Figura 2.** Bases de Schiff com variedade no número de grupo doadores em um único ligante



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Em geral, a natureza doadora do ligante depende tanto do tipo de aldeído/cetona utilizada quanto da natureza da amina primária. A basicidade da base de Schiff também desempenha um papel fundamental na formação e estabilização dos complexos. O grupo (OH) presente na base de Schiff pode induzir o tautomerismo no composto, levando a compostos com diferentes estruturas. Um grande número de compostos base de Schiff mostram tautomerismo ceto-enólico. Além disso, a desprotonação dos grupos (OH) e (*Ph*—OH) é favorecida devido a estabilização dos vários estados de oxidação de diferentes íons metálicos (Cozzi, 2004; Kumar, Nath Dhar, et al., 2009).

### 1.1.2 Aplicação dos complexos de base de Schiff

Os metais de transição são catalisadores que devidos as suas propriedades, ocupam um papel muito importante na indústria química, podendo ser utilizados na forma metálica, como sais, complexos de coordenação ou organometálicos.

No caso, os complexos de metais de transição com bases de Schiff são uma família atrativa de catalisadores de oxidação para uma variedade de substratos orgânicos, devido ao seu baixo custo, facilidade de síntese, estabilidade química e térmica. Algumas reações importantes de oxidação incluem a transformação de álcoois em compostos carbonílicos ou ácidos carboxílicos, a oxidação de sulfetos a sulfóxidos, de alcenos a epóxidos e diols, e como também a ativação de hidrocarbonetos. (Earnshaw et al., 1968; Kumar, Nath Dhar, et al., 2009).

Os complexos de base de Schiff também desempenham um papel essencial na agricultura, como regulador do crescimento de plantas e na ação sinérgica de inseticidas, na indústria farmacêutica, como atividades antimicrobianas, antifúngicas e antivirais e na indústria química para a síntese de catalisadores (Cozzi, 2004; Kumar, Dhar, et al., 2009).

## 1.2 Manganês

O manganês é um elemento de abundância relativamente alta na crosta terrestre (0,085%), onde ele é encontrado principalmente na forma de óxidos, óxidos hidratados e carbonatos (Cotton et al., 1999). Ele pode adotar uma ampla variedade de estados de oxidação, mas ele é mais frequentemente encontrado nos estados  $Mn^{II}$  e  $Mn^{IV}$ . Quando nos estados de oxidação: II, III e IV ele atua como um forte ácido de Lewis. Assim, prefere bases de Lewis duras como ligantes doadores. Este critério pode ser satisfeito por hidróxidos ou ligantes óxidos, assim como alcóxidos, fenóxidos e carboxilatos. Por outro lado, átomos doadores como nitrogênio e enxofre, que são bases de Lewis moles, também podem funcionar como ligantes para os íons de manganês. A capacidade doadora dos ligantes ao manganês afeta diretamente a eletropositividade do centro metálico. Portanto, o potencial redox e a subsequente habilidade do íon agir como um oxidante ou redutor é

fortemente dependente da natureza do ligante. O  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  é um forte oxidante e um fraco redutor. Em partes, isso explica a relativa raridade de espécies estáveis e conhecidas de  $\text{Mn}(\text{IV})$ . O íon  $\text{Mn}(\text{III})$  em muitos casos é de potencial intermediário e pode atuar como ambos, oxidante ou redutor. Essas características são resultantes da configuração eletrônica  $d^4$ . Para o  $\text{Mn}(\text{II})$  ( $d^5$ ), a perda da energia de estabilização do campo ligante (EECL) é responsável pela sua fraca capacidade de redução. Além disso, o  $\text{Mn}(\text{II})$  também é um fraco oxidante, pois a adição de um sexto elétron  $d$  provoca uma perda na energia de troca e requer o gasto da energia de emparelhamento quando o  $\text{Mn}(\text{II})$  tem uma geometria octaédrica e assume um estado de spin alto. Sendo assim, o tipo de ligante pode alterar o potencial do metal ao longo de uma ampla faixa dentro de um dado estado de oxidação (Fujisawa e Nabika, 2013).

A carga, o tamanho e o número de elétrons  $d$  no manganês têm efeitos diretos sobre a preferência do seu número de coordenação e sua geometria. O Mn nos estados II, III e IV são em geral encontrados coordenados a cinco ou seis ligantes em sua esfera de coordenação, dando origem a geometrias octaédricas ou derivados quadrados piramidal. Além disso, o  $\text{Mn}(\text{II})$  também é encontrado na geometria tetraédrica. Os complexos assim formados são quase invariavelmente de spin alto (exceto em casos que possuem ligantes de campo forte). Em casos contendo essas geometrias de coordenação, um modelo de campo ligante simples demonstra que o manganês nos estados II, III e IV têm preferências de coordenação (Fujisawa e Nabika, 2013).

Pouca atenção é dada aos catalisadores metálicos do grupo 7. Espera-se que os catalisadores à base de  $\text{Mn}(\text{II})$  tenham características únicas e diferentes dos outros catalisadores metálicos. Ban *et al.* (2001) reportaram que complexos baseados em  $\text{Mn}(\text{II})$ , tais como  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$  e  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{Cl})]$ , podem catalisar reações de polimerização de etileno utilizando o ativador MAO (metialuminoxano).

O primeiro complexo organometálico de  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{I})(\text{Ph})]$  e  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Ph})_2]$ , foi reportado por Gilman e Bailie (1937), ainda não estavam isolados e caracterizados. O primeiro derivado organometálico de  $\text{Mn}(\text{II})$  bem definido foi o manganoceno,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$ , que foi reportado por Wilkinson *et al.* (1956).

### 1.3 Ferro

O ferro é um importante constituinte na abordagem supramolecular sintética, devido à sua significância em modelos sintéticos de sistemas biológicos (metaloenzimas) e como uma parte da oxidação de álcoois ou catalisadores de hidrolisação. Uma vez que os íons Fe(II) são  $d^6$ , eles podem ser de spin baixo ou de spin alto, dependendo da natureza do ligante, portanto, podem agir como espécies di- ou paramagnéticas, que podem ser investigadas tanto por RMN ou medidas magnéticas (Fik *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015).

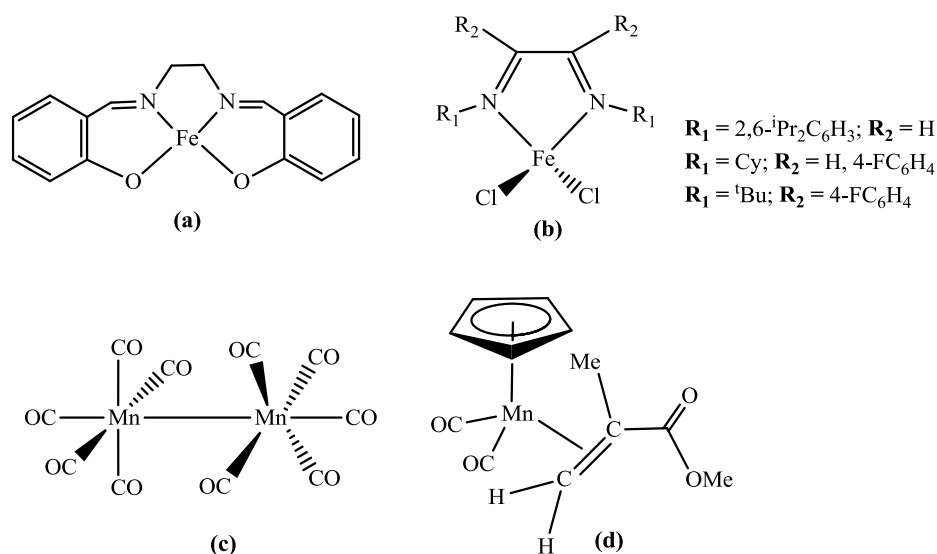
Complexos à base de ferro têm atraído atenção em particular como catalisadores na polimerização radicalar por transferência de átomo (*Atom transfer radical polymerization* – ATRP), a outra grande estratégia de polimerização controlado que faz uso de complexos de metais de transição (Kamigaito *et al.*, 2001; Di Lena e Matyjaszewski, 2010). Certos complexos de FeCl<sub>2</sub> com ligantes diiminas têm sido utilizados como agentes capazes de reter reversivelmente cadeias poliméricas radicalares, mas a eliminação de β-H e processos de transferência de átomo interagem e até mesmo dominam o processo de polimerização radicalar (Shaver *et al.*, 2006; Allan *et al.*, 2007). Há apenas um relato disponível sobre o uso de Fe dentro de uma abordagem pura da OMRP, e apenas para a polimerização de estireno, usando vários complexos de Fe<sup>II</sup> macrocíclicos na polimerização iniciada por AIBN. Dado o valor da aplicação do ferro na polimerização, além do desenvolvimento da OMRP utilizando complexos como agentes de retenção parece justificável, particularmente para monômeros menos reativos tais como o VAc, já que os métodos para assegurar um bom controle para a polimerização desse monômero ainda são limitados (Xue e Poli, 2012; 2013).



## 1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico

O primeiro exemplo de polimerização radicalar mediada por organometálico (OMRP), foi reportado em 1992 por Wayland et al. (1992), que usou um complexo metálico com base no Rh(II). O trabalho mais desenvolvido nesta área tem sido feito com complexos de cobalto como centro metálico, sendo os primeiros sistemas à base de porfirinas e cobaloximas. Com efeito, os complexos de cobalto têm sido as espécies mediadoras mais utilizadas na OMRP e, apesar do sucesso, o desenvolvimento da OMRP com outros metais tem sido de maneira gradativa. Existem estudos em andamento com outros metais como por exemplo, manganês (Mn) e ferro (Fe) (Figura 3). (Hurtgen et al., 2011).

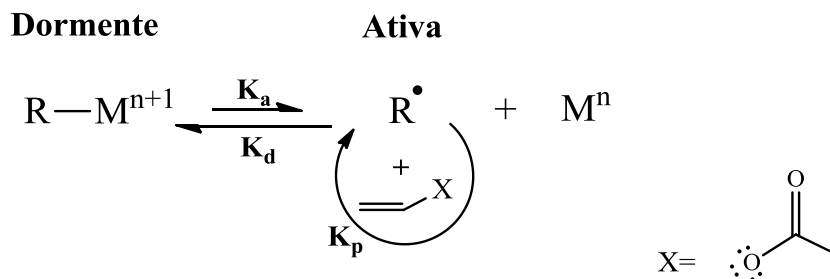
**Figura 3.** Exemplos de complexos utilizados na OMRP. **(a)** Complexo Fe *salen*. **(b)** Complexo de Fe  $\alpha$ -Diimina, **(c)** Complexo dinuclear de manganês dicarbonílico, **(d)** Complexo de Mn com  $\pi$ -olefina.



**Fonte:** (Koumura *et al.*, 2008; Allan *et al.*, 2012; Kolyakina *et al.*, 2017).

Neste tipo de polimerização o próprio complexo metálico atuará como agente dormente no equilíbrio de ativação/desativação e é a partir deste fator que é possível dizer que a OMRP é baseada numa cisão homolítica rápida e reversível da ligação metal-carbono (Figura 4).

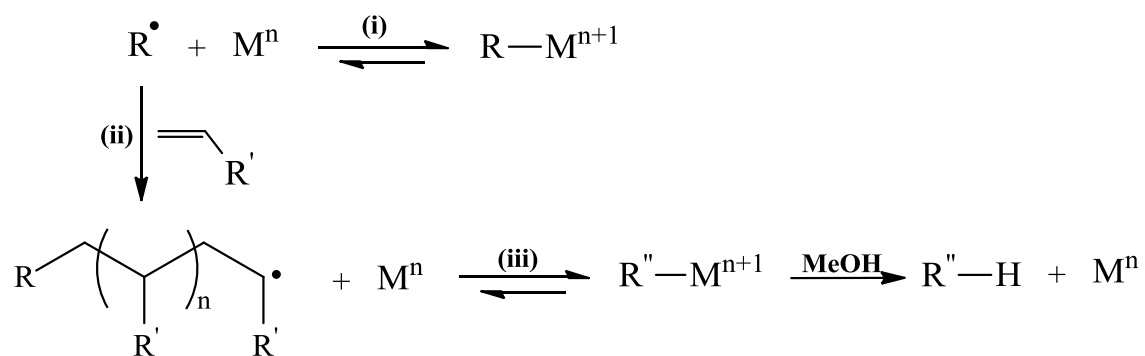
**Figura 4.** Equilíbrio entre as espécies dormente e ativa.



**Fonte:** Allan *et al.* (2012)

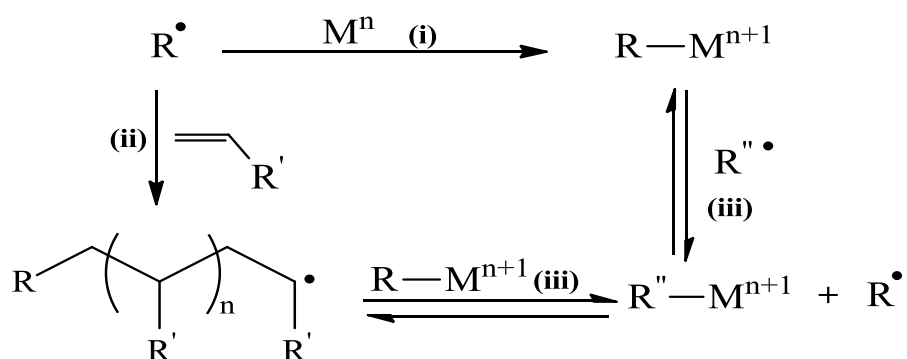
Este processo de polimerização pode ocorrer através de dois tipos distintos de mecanismos: (1) o mecanismo por desativação reversível, onde o complexo metálico protege e desativa reversivelmente o radical que se propaga (Figura 5), ou (2) o mecanismo por transferência degenerativa (DT), onde o complexo metálico se transfere de uma cadeia dormente para outra em propagação (Figura 6) (Allan et al., 2012).

**Figura 5.** Mecanismo OMRP por desativação reversível. (i) Etapa da propagação. (ii) Formação das espécies dormentes na etapa da desativação. (iii) Clivagem das ligações metal-carbono para o rendimento da cadeia polimérica com grupos de terinação saturados.



**Fonte:** Allan *et al.* (2012)

**Figura 6.** Mecanismo OMRP por transferência degenerativa (DT). (i) Formação da cadeia radicalar propagante pelo monômero. (ii) Troca associativa com um radical ativo substituindo a ligação metal-carbono das espécies dormentes. (iii) Conversão das espécies organometálicas.



**Fonte:** Allan *et al.* (2012)

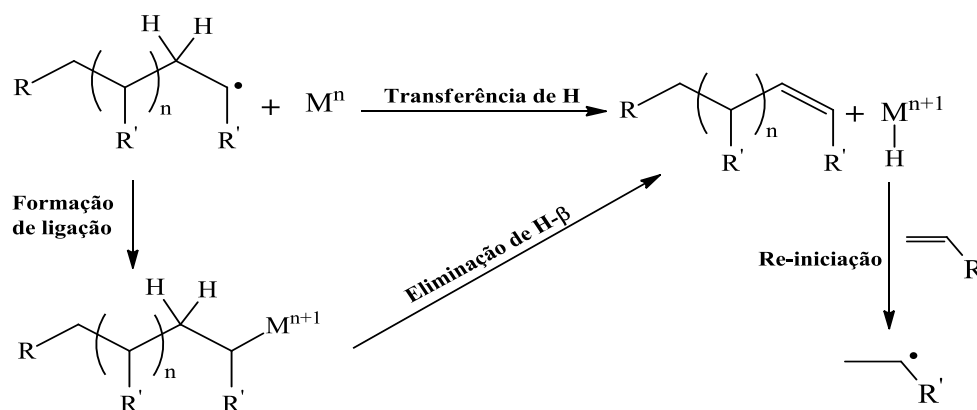
Quando a polimerização segue o mecanismo de terminação reversível (RT), a espécie ativa se encontra em equilíbrio com a espécie dormente, porém, neste caso, a espécie que protegerá a espécie dormente ( $R-M^{n+1}$ ), será o próprio complexo metálico o qual estará no seu estado de oxidação mais elevado. Uma baixa concentração de radicais em propagação irá garantir um controle da massa molecular e uma polidispersidade baixa, dessa forma o equilíbrio favorecido deverá ser o da formação da ligação metal-carbono, que desativará reversivelmente e protegerá a espécie em propagação. Sendo assim, o controle é alcançado através do efeito do radical persistente.

Já no caso da polimerização que ocorre pelo mecanismo de transferência degenerativa (DT), a velocidade da reação de polimerização tende a ser muito baixa no início da reação, uma vez que os radicais gerados pela decomposição do iniciador reagem imediatamente com o metal mediador, formando a espécie dormente ( $R-M^{n+1}$ ). Somente quando a concentração total dos radicais produzidos é maior do que a concentração do complexo metálico mediador que a polimerização começa a ocorrer, uma vez que radicais adicionais que entram no sistema podem reagir com o monômero ou substituir o radical ligado ao metal (troca associativa), que continua a reagir com o monômero. O controle sobre a polimerização utilizando o mecanismo por transferência degenerativa (DT) é possível uma vez que a velocidade relativa da terminação é fortemente dependente do comprimento da cadeia, com cadeias mais curtas terminando muitas mais rapidamente.

Portanto, uma vez que os radicais são gerados a partir do iniciador continuamente, a troca associativa permite a liberação rápida e reversível dos radicais de cadeias mais longas, que terminam muito mais lentamente. O controle sobre a polidispersidade e a massa molecular neste mecanismo é então alcançada quando a velocidade relativa da troca associativa é muito mais rápida do a velocidade relativa da propagação.

Em ambos os processos é necessário levar em consideração a transferência catalítica de cadeia (CCT), uma reação secundária que interfere no crescimento da cadeia. Este é um processo que conduz à polimerização não controlada e corresponde à eliminação de um hidreto metálico da espécie dormente com a terminação da cadeia polimérica (Figura 7). Ao contrário das diferentes polimerizações radiculares controladas, o número de cadeias poliméricas em crescimento não depende da quantidade de iniciador. A polimerização por CCT produz cadeias curtas, nomeadamente oligômeros em que o peso molecular é independente da conversão (Allan et al., 2012; Poli e Shaver, 2014).

**Figura 7.** Transferência catalítica de cadeia (CCT).



**Fonte:** Allan *et al.* (2012)

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizadas bases de Schiff a partir de cicloalquilaminas (ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloeptilamina e ciclooctilamina) e salicilaldeído, utilizando condições de síntese previamente otimizadas a partir de relatos da literatura, afim de se obter um melhor rendimento das mesmas.

Para a síntese de novos complexos mediadores da OMRP, foram preparados complexos de Mn(II) e complexos de Fe(II) a partir de bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas. Com base na comparação entre os espectros e infravermelho dos ligantes bases de Schiff (L<sub>1-4</sub>) e os dos complexos, confirmou-se através do surgimento de novas bandas, (M—N) e (M—O), e o deslocamento da banda referente ao grupo (C=N), nos espectros dos complexos, a coordenação do íon metálico com os átomos de oxigênio do anel aromático e pelo nitrogênio imínico. Observou-se também que os complexos de Fe(II) apresentaram bandas mais bem definidas do que os complexos de Mn(II).

Os dados de UV-Vis obtidos mostraram que houveram poucas diferenças entre os valores de comprimento de onda referentes as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e  $d\pi \rightarrow p\pi^*$ , para os complexos de Mn(II) e Fe(II). Um outro fator que auxiliou na confirmação da obtenção desses novos complexos, foi a comparação entre os espectros dos ligantes e dos respectivos complexos, onde foi possível observar o deslocamento das bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  para menores comprimentos de onda.

Os resultados obtidos por VC para os três primeiros complexos de Fe(II), Fe(L<sub>1-3</sub>)<sub>2</sub>, indicaram que estes apresentam o comportamento entre quase-irreversível e reversível, contribuindo assim para os futuros estudos cinéticos.

Os estudos realizados até o momento sugerem que os complexos de Fe(II) apresentam melhores propriedades para o estudo cinético do que os complexos de Mn(II), uma vez que estes são mais sensíveis sob condições de temperatura e umidade do ar.

Os estudos cinéticos de polimerização foram realizados para os dois conjuntos de complexos de manganês, Mn(L<sub>1-3</sub>)<sub>2</sub> e os complexos de ferro, Fe(L<sub>1-3</sub>)<sub>2</sub>, onde o complexo

$\text{Mn}(\text{L}_1)_2$  apresentou um melhor controle na polimerização do acetato de vinila, com menores valores de polidispersidade e a curva de  $M_n$  mais próxima aos valores da curva de  $M_n$  teórico. Enquanto que os complexos de ferro apresentaram um comportamento mais similar, não havendo muita distinção em suas capacidades mediadoras.

## BIBLIOGRAFIA

ABDEL-LATIF, S. A.; HASSIB, H. B.; ISSA, Y. M. Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3, p. 950-957, 2007/07/01/ 2007. ISSN 1386-1425.

AL-NAHARY, T. T. Synthesis and characterization of metal complexes of Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III) and Pd(II) with derivatives of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol as new ligands. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 253-257, 2009/10/01/ 2009. ISSN 1319-6103.

AL ZOUBI, W.; KO, Y. G. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: part I. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 31, n. 3, p. e3574-n/a, 2017. ISSN 1099-0739.

ALLAN, L. E.; PERRY, M. R.; SHAVER, M. P. Organometallic mediated radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 1, p. 127-156, 2012. ISSN 0079-6700.

ALLAN, L. E. N. et al. Correlation of Metal Spin-State in  $\alpha$ -Diimine Iron Catalysts with Polymerization Mechanism. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 21, p. 8963-8970, 2007/10/01 2007. ISSN 0020-1669.

ARULMURUGAN, S.; KAVITHA, H.; B. R, V. **Biological activities of Schiff base and its complexes: A review**. 2010. 385-410

BAN, H. T.; KASE, T.; MURATA, M. Manganese-based transition metal complexes as new catalysts for olefin polymerizations. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 21, p. 3733-3738, 2001. ISSN 1099-0518.

BEDIOUI, F. et al. Electrooxidative polymerization of cobalt, nickel and manganese salen complexes in acetonitrile solution. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 301, n. 1-2, p. 267-274, 1991. ISSN 0022-0728.

BÖTTCHER, A. et al. Spectroscopy and Electrochemistry of Cobalt(III) Schiff Base Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 2498-2504, 1997/06/01 1997. ISSN 0020-1669.

BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 93-146, 2007. ISSN 0079-6700.

CHAKRABORTI, A. K.; BHAGAT, S.; RUDRAWAR, S. Magnesium perchlorate as an efficient catalyst for the synthesis of imines and phenylhydrazones. **Tetrahedron letters**, v. 45, n. 41, p. 7641-7644, 2004. ISSN 0040-4039.

CHANDRA, S.; KUMAR, U. Spectral and magnetic studies on manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 219-224, 2005/01/01/ 2005. ISSN 1386-1425.

COTTON, A. F. et al. **Advanced inorganic chemistry**. Wiley, 1999. ISBN 0471199575.

COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 7, p. 410-421, 2004. ISSN 0306-0012.

DEY, K.; BISWAS, S.; SARKAR, S. **Synthesis and Characterization of Some New Manganese(II) Complexes, Manganese(III) Heterochelates, and  $\mu$ -Dioxo-dimanganese(IV) Complexes Involving Tetradentate Schiff Bases**. 2010. 1615-1633

DHAR, S. K. Formation of dioxygen complexes of transition metal chelates in oxygen saturated aprotic solvents. Cyclic voltammetric evidence at a micro glassy carbon disk electrode. **Inorganica Chimica Acta**, v. 240, n. 1, p. 609-614, 1995/12/01/ 1995. ISSN 0020-1693.

DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 8, p. 959-1021, 2010. ISSN 0079-6700.

EARNSHAW, A.; KING, E.; LARKWORTHY, L. Transition metal-Schiff's base complexes. Part IV. Investigations of some iron (II) and manganese (II) systems. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1048-1052, 1968.

FIK, M. A. et al. New Fe (II) complexes with Schiff base ligand: Synthesis, spectral characterization, magnetic studies and thermal stability. **Polyhedron**, v. 102, p. 609-614, 2015. ISSN 0277-5387.

FISCHER, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 12, p. 3581-3610, 2001/12/01 2001. ISSN 0009-2665.

FUJISAWA, K.; NABIKA, M. Development of new polymerization catalysts with manganese(II) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 1, p. 119-129, 2013/01/01/ 2013. ISSN 0010-8545.



GIBSON, V. C.; SPITZMESSER, S. K. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 1, p. 283-316, 2003/01/01 2003. ISSN 0009-2665.

GILMAN, H.; BAILIE, J. C. Relative reactivities of organometallic compounds. XVII. The azo linkage. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 84-94, 1937. ISSN 0022-3263.

GRILLER, D.; INGOLD, K. U. Persistent carbon-centered radicals. **Accounts of Chemical Research**, v. 9, n. 1, p. 13-19, 1976/01/01 1976. ISSN 0001-4842.

HURTGEN, M. et al. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. **Polymer Reviews**, v. 51, n. 2, p. 188-213, 2011. ISSN 1558-3724.

JARRAHPOUR, A. et al. Synthesis and Physical Characterization of 2-((E)-1-(3-((E)-1-(2-hydroxyphenyl) ethylideneamino)-2-methylphenylimino) ethyl) phenol. **Molbank**, v. 2006, n. 1, p. M455, 2006.

KAMIGAITO, M.; ANDO, T.; SAWAMOTO, M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 12, p. 3689-3746, 2001/12/01 2001. ISSN 0009-2665.

KOLYAKINA, E. V. et al. Manganese complexes with different ligand environments in the polymerization of methyl methacrylate and styrene. **Russian Chemical Bulletin**, v. 66, n. 6, p. 1078-1087, June 01 2017. ISSN 1573-9171.

KOUMURA, K.; SATOH, K.; KAMIGAITO, M. Manganese-Based Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene: Highly Active, Versatile, and Photoresponsive Systems. **Macromolecules**, v. 41, n. 20, p. 7359-7367, 2008/10/28 2008. ISSN 0024-9297.

KOVACIC, J. E. The C · N stretching frequency in the infrared spectra of Schiff's base complexes—I. Copper complexes of salicylidene anilines. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 1, p. 183-187, 1967/01/01/ 1967. ISSN 0584-8539.

KUMAR, S.; DHAR, D. N.; SAXENA, P. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. 2009. ISSN 0022-4456.

KUMAR, S.; NATH DHAR, D.; N. SAXENA, P. **Applications of metal complexes of Schiff bases-A review**. 2009. 181-187

LASH, T. D. Organic Chemistry, Third Edition (Carey, Francis A.). **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 12, p. A312, 1996/12/01 1996. ISSN 0021-9584.

MOAD, G. et al. Absolute rate constants for radical-monomer reactions. **Polymer Bulletin**, v. 29, n. 6, p. 647-652, 1992. ISSN 0170-0839.

NISHINAGA, A. et al. Substituent Effects on the Formal Potential of the Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> Redox Couple for Co(salen) Derivatives. **Chemistry Letters**, v. 20, n. 8, p. 1403-1406, 1991.

PINCHAS, S. Infrared Absorption of Aldehydic C-H Group. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 2-6, 1955/01/18 1955. ISSN 0003-2700.

POLI, R.; SHAVER, M. P. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP) of Styrene Mediated by Diaminobis(phenolato)iron(II) Complexes: A DFT Study. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 14, p. 7580-7590, 2014/07/21 2014. ISSN 0020-1669.

PUI, A. et al. Synthesis and Characterization of New Fe (II) Schiff Bases Complexes. **Disponibile en la web:** [[http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/th\\_30.pdf](http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/th_30.pdf)], 2005.

REFAT, M. S.; EL-SAYED, M. Y.; ADAM, A. M. A. Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1038, n. Supplement C, p. 62-72, 2013/04/24/ 2013. ISSN 0022-2860.

SHAVER, M. P. et al. Correlation of Metal Spin State with Catalytic Reactivity: Polymerizations Mediated by  $\alpha$ -Diimine-Iron Complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 8, p. 1241-1244, 2006. ISSN 1521-3773.

SHRINER, R. L.; FUSON, R.; CURTIN, D. Y. The Systematic Identification of Organic Compounds. **John Wiley & Sons, Inc., New York**, v. 1, n. 8, 1956.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 2006. ISBN 9788521615217.

TEMEL, H. et al. THE SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERIZATION OF NEW Cu(II), Ni(II), Co(III), AND Zn(II) COMPLEXES WITH SCHIFF BASE. **Spectroscopy Letters**, v. 35, n. 2, p. 219-228, 2002/06/05 2002. ISSN 0038-7010.

VAN WYK, J. L. et al. The catalytic oxidation of phenol in aqueous media using cobalt(II) complexes derived from N-(aryl) salicylaldimines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 7, p. 2094-2100, 5/20/ 2008. ISSN 0020-1693.

WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; FRYD, M. Metalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: reduction, coupling, and photopromoted polymerization. **Organometallics**, v. 11, n. 11, p. 3534-3542, 1992/11/01 1992. ISSN 0276-7333.

WEXLER, A. S. Introduction to infrared and raman spectroscopy (Colthup, Norman B.; Daly, Lawrence H.; Wiberley, Stephen E.). **Journal of Chemical Education**, v. 42, n. 4, p. A322, 1965/04/01 1965. ISSN 0021-9584.

WILKINSON, G.; COTTON, F.; BIRMINGHAM, J. On manganese cyclopentadienide and some chemical reactions of neutral bis-cyclopentadienyl metal compounds. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 95-113, 1956. ISSN 0022-1902.

XUE, Z.; POLI, R. Investigation of Bis (acetylacetonato) iron (II) as a Moderator for the Radical Polymerization of Vinyl Acetate. In: (Ed.). **Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques**: ACS Publications, 2012. p.231-242. ISBN 1947-5918.

\_\_\_\_\_. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate with Fe (acac) 2. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 3494-3504, 2013. ISSN 1099-0518.

YANG, B. et al. Biodegradable betaine-based aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO<sub>2</sub> absorption. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3798-3805, 2015. ISSN 1463-9262.