



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

Yan Fraga da Silva

Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por
Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff
Não Simétricas

São José do Rio Preto
2019

Yan Fraga da Silva

Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por
Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff
Não Simétricas

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

Financiadora: CAPES

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

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

São José do Rio Preto
2019

S586p Silva, Yan Fraga da
Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff Não Simétricas / Yan Fraga da Silva.
-- São José do Rio Preto, 2019
130 p. : il., tabs. + 1 CD-ROM

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

1. Ligantes Não Simétricos. 2. Complexos de Cobalto(II). 3. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto – CMRP. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Yan Fraga da Silva

Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por
Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff
Não Simétricas

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

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

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

Presidente Prudente
25 de junho de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, os Orixás e todos os guias espirituais que me fortaleceram nesta caminhada e os ensinamentos durante o percurso.

Aos meus pais Aparecido e Eliane por todos os ensinamentos durante a vida, por todo o amor e dedicação e por sempre serem um referencial de força nunca desistindo de lutar e não me fazendo desistir dos meus sonhos, a vocês meu eterno amor e minha eterna gratidão.

Aos amigos de República Fernanda, Henry e Gabriel que me ensinaram que família é uma extensão do que nos toca dentro de nossa alma e por sempre estarem comigo em todos os momentos dessa caminhada me levantando a cada tombo em vocês encontrei o sinônimo de companheirismo.

À minha amiga Cibely pelos valiosos conselhos na vida acadêmica e pessoal, pelos cafés com pão de queijo na cantina e por acreditar em mim a cada momento, mesmo quando nem eu pensei que tudo terminaria bem.

Ao meu amigo Murillo por ser um referencial de profissional a ser seguido e por ser uma pessoa sempre próxima e prestativa a ajudar e dar mão a todas as horas necessárias, sempre me ajudando a observar o lado bom das situações.

À minha amiga Soday por fazer parte de toda esta caminhada desde o primeiro ano de graduação, sempre se fazendo presente com os melhores abraços e as melhores risadas.

À minha amiga Isa pelos maravilhosos momentos na graduação e por não ter se esquecido de mim nestes últimos dois anos me dando alegria de ser seu padrinho de casamento.

À minha amiga Agda por sempre ter o conselho certo no momento necessário me ajudando a ser alguém mais equilibrado, pelos cafés e chás regados a muita conversa e risada e pelos os ensinamentos compartilhados na Umbanda.

Ao Leandro por ter dividido comigo 6 meses desta caminhada mudando diversas perspectivas em minha vida, por cada abraço nos momentos difíceis ajudando a me manter firme.

À amiga Amanda por estar comigo desde a época da moradia sempre me fazendo lembrar dos momentos alegres em tempos difíceis.

Às amigas Shirley e Andressa (Aressa) que para mim são como “Chris e Greg”, pois sei que quando estão juntas a alegria é garantida, meu muito obrigado por serem essas pessoas maravilhosas sempre com uma palavra amiga um abraço apertado e vários memes e figurinhas engraçadas por todo apoio que deram minha eterna gratidão.

À amiga Talita, vinda do Piauí me mostrou que é “porreta” e que não importa a dificuldade ela nunca será maior que sua vontade de vencer e seus sonhos.

Ao amigo André Hideki por ser exemplo de força e garra e por sempre ter conselhos de alguém que enxerga a vida com uma visão muito otimista.

À Regina Kemp que em todos os meus anos de Unesp desenvolvendo o papel de assistente social me ajudou inúmeras vezes garantindo a minha formação até o presente momento.

À minha amiga Marilsa, que no início era minha psicóloga e hoje nos tornamos amigos me dando força para seguir sempre em frente com meus sonhos.

Aos amigos Patrícia e Fabiano por serem o eterno grupo das aulas experimentais no curso de graduação e sempre estando dispostos a ajudar em todas as dúvidas.

Ao amigo Edson Marcelo por sempre estar disposto a ouvir e colocar sua opinião com muita atenção e mandar sempre aquela mensagem me fazendo sentir alguém melhor.

A mãe de santo dona Diva e a todos os amigos de terreiro, quando estou com todos na corrente as más energias desaparecem.

Ao Luiz Camargo por estar próximo nestes últimos momentos decisivos sempre me dando força para terminar.

Aos amigos Lucas Gomes, Natália Santos, Marina Neves, Gabriel Trentim e Rodolpho Nesta que estiveram comigo no início dessa caminhada desde a iniciação científica onde pudemos discutir e crescer juntos sobre ciência.

Aos amigos do curso de química Carol Dantas, Vick Katata, Vytor, Tati e, computação, Daniel Themoteo sempre proporcionando os melhores encontros, melhores jantares e juntamente com conversas sempre bem reflexivas, obrigado por sempre me ouvirem e me dar a oportunidade de ouvir vocês.

Aos amigos de graduação Fabiano Lopes, Daniele Harumi, Luis Guilherme, Matheus Pereira, Mariana, Miriam, Denner Barros me proporcionaram os melhores rolês em festas ou fora delas.

À Toledo Prudente Centro Universitário, por me proporcionar experiência profissional e ajudar com o subsídio necessário para manter e terminar o mestrado e em especial aos amigos Eduardo Turino, Clarice Yoshioka, Ana Yoshioka, Tatiana Kuroiva, Natália, Ana Faria, Vera, Dona Cida e Dona Cleuza.

Ao LaCOM, a todos os colegas que contribuíram compartilhando o conhecimento adquirido, em especial Camila que me ajudou durante esses anos no desenvolvimento do projeto.

À professora Beatriz e ao professor Júnior, por toda a orientação e suporte, pelo profissionalismo e confiança.

Agradeço aos técnicos, professores e secretárias, todo o suporte profissional que me foi concedido durante esta jornada.

Ao programa de Pós-Graduação em Química.

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

“Se você não mudar a direção, terminará exatamente onde partiu.”

James C. Hunter
(Livro *o Monge e o Executivo* 1998, p. 39)

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 tem por objetivo a síntese de novos complexos de Co(II) coordenado a ligantes tipo Salen não simétricos. O precursor, os ligantes e os complexos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), voltametria cíclica e Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C). Os complexos não simétricos contendo em sua composição aminas saturadas [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)$] e o complexo contendo amina aromática [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)$] foram utilizados como mediadores na reação de polimerização radicalar controlada por organometálicos do acetato de vinila. Foram feitos estudos do efeito da temperatura na reação de OMRP (Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos) utilizando-se o complexo [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)$] sintetizado na razão molar de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc). Após este estudo foram realizadas as cinéticas de polimerização para todos os complexos, pôde-se observar que cada complexo apresentou um perfil cinético de pseudo-primeira ordem com um aumento de M_n em determinados intervalos de tempo de acordo com a sua reatividade. Os complexos [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)$] apresentaram um aumento dos valores de M_n juntamente com a conversão mantendo os valores de polidispersidade (Đ) entre 1 e 1,5 que caracteriza o controle da reação. O complexo [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)$] apresentou valores de polidispersidade e M_n não correspondentes para um sistema controlado apresentando valores acima de 1,5.

Palavras Chaves: Ligantes Não Simétricos, Complexos de Cobalto(II) e Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto – CMRP.

ABSTRACT

In the last decades, controlled radical polymerization (CRP) has become very important because it allows the synthesis of macromolecules of specific architectures with a control over the chemical and physical properties. Thus, this work aims to synthesize new Co (II) complexes bound to non-symmetric Salen type ligands. The precursor, ligands and complexes were characterized by the following techniques: absorption spectroscopy in the UV-Vis region, infrared vibration spectroscopy (FTIR), cyclic voltammetry and Nuclear Magnetic Resonance (^1H and ^{13}C NMR). The non-symmetric complexes containing saturated amines [CoII (CAYA 02)], [CoII (CAYA 03)] and the aromatic amine-containing complex [CoII (CAYA 04)] were used as mediators in the radical polymerization reaction controlled by organometallic of vinyl acetate. It was studied the effect of temperature on the OMRP (Polymerization Radicalar Mediated by Organometallic Complexes) using the complex [CoII (CAYA 03)] synthesized in the molar ratio of 1 / 3.25 / 542 (Co / AIBN / VAc). After this study the polymerization kinetics were performed for all the complexes, it was observed that each complex presented a kinetic profile of pseudo-first order with an increase of M_n at certain time intervals according to their reactivity. The complexes [CoII (CAYA 03)] and [CoII (CAYA 04)] showed an increase of the M_n values together with the conversion maintaining the values of polydispersity (Đ) between 1 and 1,5 that characterizes the control of the reaction. The complex [CoII (CAYA 02)] presented non-corresponding polydispersity and M_n values for a controlled system presented values above 1.5.

Keywords: Non-Symmetric Ligands, Cobalt(II) Complexes and Cobalt Mediated Radical Polymerization – CMRP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas dos iniciadores radiculares	20
Figura 2. Representação das estruturas dos monômeros vinílicos	21
Figura 3. Mecanismos de terminação de cadeia em reações radiculares ...	22
Figura 4. Mecanismo geral das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP)	24
Figura 5. Descrição Básica das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP)	25
Figura 6. Representação dos diferentes tipos de mecanismos envolvidos na OMRP.....	27
Figura 7. Representação estrutural do primeiro complexo utilizado na OMRP	28
Figura 8. Diferentes complexos utilizados na reação de OMRP	29
Figura 9. Estrutura da molécula de cobalamina utilizada nos primeiros estudos de OMRP	30
Figura 10. Representação do mecanismo de reação baseado em um complexo organocobalto(III) proposto por Wayland	31
Figura 11. Estrutura da molécula de $[Co^{II}(acac)_2]$	31
Figura 12. Complexos estudados pelo grupo de pesquisa em CMRP.....	32
Figura 13. Diferentes tipos de complexos Co(Salen) utilizados na CMRP de acetato de vinila.....	33
Figura 14. Estruturas das moléculas de estudo da dissertação contendo em sua esfera de coordenação ligantes Salen e Salophen não simétricos	34
Figura 15. Representação do mecanismo de formação do 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído.....	36
Figura 16. Representação estrutural de uma molécula Base de Schiff.....	37
Figura 17. Esquema geral da síntese do precursor 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído.....	43
Figura 18. Esquema geral da síntese do ligante CAYA 02 e CAYA 03.....	45
Figura 19. Esquema geral da síntese do ligante CAYA 04.....	47
Figura 20. Esquema geral da síntese dos complexos $[Co^{II}(CAYA 02)]$, $[Co^{II}(CAYA 03)]$ e $[Co^{II}(CAYA 04)]$	48

Figura 21. Esquema geral para a reação de CMRP do VAc, utilizando-se como iniciador o AIBN e agente controlador os complexos cobalto(II).....	50
Figura 22. Espectro de FTIR da molécula 3-etóxi-Salicilaldeído, em pastilhas de KBr na proporção 100:1.....	54
Figura 23. Espectro de FTIR do CAYA 01 em pastilhas de KBr na proporção de 100:1.....	55
Figura 24. Espectro de FTIR do ligante CAYA 02 e outros ligantes comparativos, <i>Salen ES</i> e <i>Salen</i> em pastilhas de KBr na proporção de 100:1.....	57
Figura 25. Espectro FTIR do composto CAYA 03 em pastilhas de KBr na proporção de 100:1.....	58
Figura 26. Espectro FTIR do ligante CAYA 04 e outros ligantes comparativos <i>Salophen</i> , <i>Salophen Tri</i> em pastilhas de KBr na proporção de 100:1.....	59
Figura 27. Espectro na Região do FTIR dos complexos $[Co^{II}(CAYA\ 02)]$, $[Co^{II}(CAYA\ 04)]$ e $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ em pastilhas de KBr na proporção de 100:1.....	61
Figura 28. Diferença na conformação para o grupamento Diazo (-N=N-) do ligante CAYA 03 livre e seu respectivo complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$	62
Figura 29. Espectros no UV-Vis do composto CAYA 01 e do precursor 3-etóxi-salicilaldeído, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹ .	64
Figura 30. Representação dos grupos auxocromos presentes na molécula CAYA 01.....	65
Figura 31. Espectros no UV-Vis dos Ligantes <i>Salen</i> , <i>Salen ES</i> , CAYA 02, <i>Salophen</i> e CAYA 04, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹	66
Figura 32. Espectros no UV-Vis do Ligante <i>Salen</i> , CAYA 02 e <i>Salen ES</i> , em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹	68
Figura 33. Espectros no UV-Vis do Ligante <i>Salophen</i> , e CAYA 04, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹	69
Figura 34. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos CAYA 01, CAYA 02 e CAYA 03, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹	71
Figura 35. Comparação entre a coloração do precursor, 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído e o ligante <i>Azo-Salen</i>	72
Figura 36. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos CAYA 01, CAYA 03 e $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L ⁻¹	73

Figura 37. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis comparativo entre ligante CAYA 02 e complexo [Co ^{II} (CAYA 02)], em acetato de etila na concentração de 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	75
Figura 38. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis comparativo entre ligante CAYA 04 e complexo [Co ^{II} (CAYA 04)], em acetato de etila na concentração de 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	76
Figura 39. Espectro de RMN ¹ H do precursor CAYA 01	78
Figura 40. Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>Salen ES</i>	80
Figura 41. Espectro de RMN ¹ H do ligante CAYA 02	83
Figura 42. Espectro de RMN ¹ H do ligante CAYA 03.....	84
Figura 43. Espectro de RMN ¹ H do ligante <i>Salophen Tri</i>	86
Figura 44. Espectro de RMN ¹ H do ligante CAYA 04.....	88
Figura 45. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , em um intervalo de potencial de 0 a 1,5 V vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	89
Figura 46. Voltamograma cíclico do ligante CAYA 04 livre em solução de DMF, em eletrólito suporte TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , em um intervalo de potencial de -2,5 a 2,0 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	90
Figura 47. Representação da formação da par hidroxila/semiquinona	91
Figura 48. Voltamogramas cíclicos dos ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04 livre em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando um intervalo de potencial de -2,5 a 2,0 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	92
Figura 49. Voltamograma cíclico do complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando um intervalo de potencial de -2 a 2.0 V vs Ag/AgCl a 100 mV.s ⁻¹	93
Figura 50. Voltamograma cíclico do complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	94
Figura 51. Voltamograma cíclico dos complexos [Co ^{II} (CAYA 02)], [Co ^{II} (CAYA 04)] e [Co ^{II} (CAYA 03)] em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	96
Figura 52. Voltamograma cíclico do complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] e do ligante em solução de DMF, contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	97
Figura 53. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100–900 mV.s ⁻¹)	98

Figura 54. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)].....	99
Figura 55. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 02)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100–700 mV.s ⁻¹)	100
Figura 56. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 02)].....	101
Figura 57. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 04)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100–700 mV.s ⁻¹)	102
Figura 58. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co ^{II} (CAYA 04)].....	103
Figura 59. Cromatogramas obtidos para as temperaturas de 60 e 70 °C para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)], com THF como solvente	104
Figura 60. Representação do mecanismo de tempo de indução para o iniciador AIBN	106
Figura 61. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc; para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] na proporção de [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 69 h	109
Figura 62. Dependência do ln([VAc] ₀ /[VAc] _t) com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] na proporção [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 69 h	110
Figura 63. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] na proporção de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc)	111
Figura 64. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo [Co ^{II} (CAYA 02)] na proporção de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc)	113
Figura 65. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc; para o complexo [Co ^{II} (CAYA 02)] na proporção de [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 12 horas	114
Figura 66. Dependência do ln([VAc] ₀ /[VAc] _t) com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo [Co ^{II} (CAYA 02)] na proporção de [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 12 h	114
Figura 67. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc; para o complexo [Co ^{II} (CAYA 04)] na proporção de [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 11 h	115
Figura 68. Dependência do ln([VAc] ₀ /[VAc] _t) com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo [Co ^{II} (CAYA 04)] na proporção de [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, <i>in bulk</i> a 70 °C, por 11 h	116
Figura 69. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo [Co ^{II} (CAYA 04)] na proporção de 1/3,25/542	118

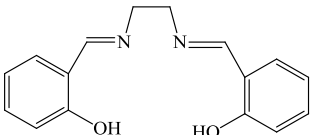
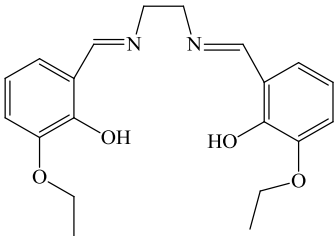
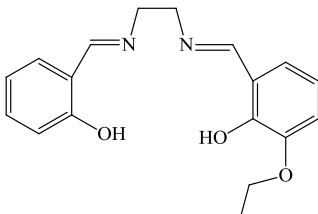
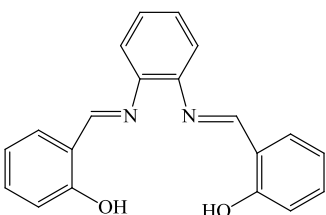
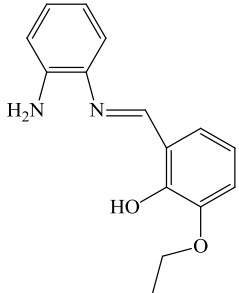
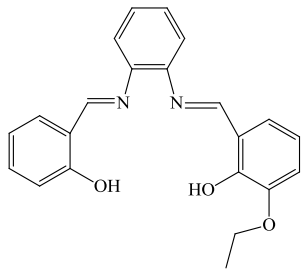
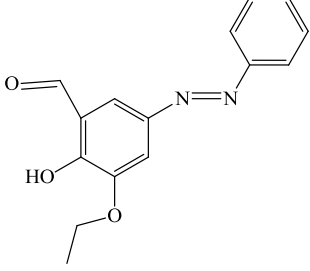
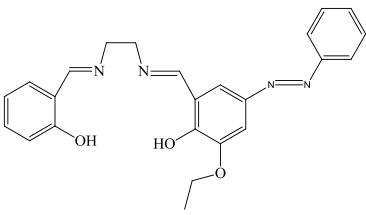
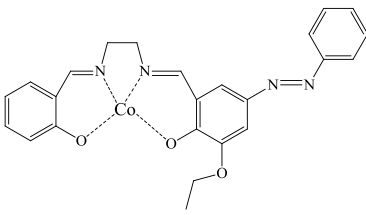
LISTA DE TABELAS

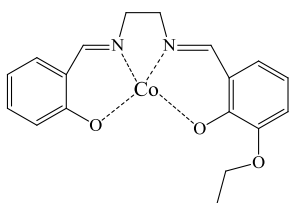
Tabela 1. Colaração dos compostos obtidos, valores de porcentagem de rendimento e ponto de fusão.....	49
Tabela 2. Valores das bandas características dos espectros de IV para os precursores	55
Tabela 3. Atribuições e valores das bandas características dos espectros no FTIR para os ligantes CAYA 02, CAYA 03 e outros ligantes comparativos	57
Tabela 4. Atribuições e valores das bandas características dos espectros no FTIR para o ligante CAYA 04 e outros ligantes comparativos	59
Tabela 5. Valores de bandas características dos espectros de IV dos complexos [Co ^{II} (CAYA 02)], [Co ^{II} (CAYA 03)] e [Co ^{II} (CAYA 04)].....	63
Tabela 6. Valores das bandas características dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os ligantes <i>Salen</i> , CAYA 02, <i>Salen ES</i> , CAYA 03, CAYA 04 e <i>Salophen</i>	67
Tabela 7. Valores das bandas características dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis	74
Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H para o precursor CAYA 01.....	79
Tabela 9. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H e para o ligante <i>Salen ES</i>	81
Tabela 10. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H e para o ligante CAYA 02	82
Tabela 11. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H e para o ligante CAYA 03	83
Tabela 12. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H e para o ligante <i>Salophen Tri</i>	85
Tabela 13. Valores de deslocamento químico para RMN ¹ H e para o ligante CAYA 04.....	87
Tabela 14. Valores de potenciais eletroquímicos para os ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04	91
Tabela 15. Valores de potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), $E_{1/2}$ e variação de potencial de pico (ΔE_p) para os complexos [Co ^{II} (CAYA 02)], [Co ^{II} (CAYA 04Salophen EA)] e [Co ^{II} (CAYA 03)]	96
Tabela 16. Valores de conversão, massas molares (M_n) e polidispersidades (\mathcal{D}) para os polímeros obtidos através do estudo da temperatura	104
Tabela 17. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato para o complexo [Co ^{II} (CAYA 03)] de vinila à 70°C	108
Tabela 18. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato de vinila para o complexo [Co ^{II} (CAYA 02)] à 70°C	112
Tabela 19. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato de vinila para o complexo [Co ^{II} (CAYA 04)] à 70°C.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

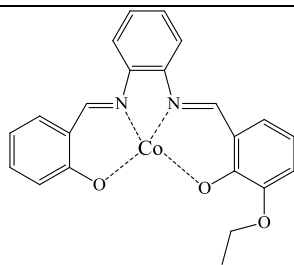
OMRP – Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos
RP – Polimerização radicalar
CRP – Polimerização radicalar controlada
LRP – Polimerização radicalar viva
CMRP – Polimerização radicalar mediada por cobalto
AIBN – Azobisisobutironitrila
MMA – Metacrilato de Metila
VAc – Acetato de Vinila
MeOH – Metanol
NaOH – Hidróxido de sódio
***n*-Bu₄NPF₆** – hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
THF – Tetraidrofurano
RX – Haleto de alquila
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
CV – Voltametria cíclica
CG – Cromatografia gasosa
E_p_a – Potencial de Pico Anódico
E_p_c – Potencial de Pico Catódico
E_{1/2} – Potencial de meia-onda
ΔE_p – Variação de Potencial
M_n – Massa molecular numérica média
Đ – Índice de polidispersidade
DT – Transferência degenerativa
RT – Terminação reversível
k_a – Constante de ativação
k_d – Constante de desativação
k_p – Constante de propagação
[VAc]₀ – Concentração de acetato de vinila no tempo zero
[VAc]_t – Concentração de acetato de vinila em um dado tempo
Salen ES - Ligante Salen tetradentado etóxi simétrico
Salen - Ligante Salen tetradentado simétrico
Salophen - Ligante Salophen tetradentado simétrico
Salophen Tri – Ligante Salophen Etóxi Tridentado contendo amina livre
CAYA 01 - 3-Etóxi-Salicilaldeído azo acoplado
CAYA 02 - Ligante Salen Etóxi tetradentado não simétrico
CAYA 03 – Ligante Salen Etóxi azo tetradentado não simétrico
CAYA 04 – Ligante Salohen Etóxi tetradentado não simétrico
ROP – Ring Opening Polymerization

ESTRUTURAS DOS LIGANTES E COMPLEXOS

 <p>Salen</p>	 <p>Salen ES</p>	 <p>CAYA 02</p>
 <p>Salophen</p>	 <p>Salophen Tri</p>	 <p>CAYA 04</p>
 <p>CAYA 01</p>	 <p>CAYA 03</p>	 <p>[Co^{II}(CAYA 03)]</p>



[Co^{II}(CAYA 02)]



[Co^{II}(CAYA 04)]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
1.1.	Polimerização Radicalar Livre	19
1.2.	Polimerização Radicalar Controlada(CRP).....	22
1.3.	Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Orgametálicos(OMRP)	26
1.4.	Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto(CMRP)	29
1.5.	Sistemas de estudo e objetivos.....	32
1.5.1.	Bases de Schiff Não Simétricas	37
1.5.2.	Cobalto.....	38
2.	OBJETIVOS.....	40
2.1.	Objetivo Geral.....	40
2.2.	Objetivos Específicos.....	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1.	Reagentes Utilizados	41
3.2.	Procedimentos Gerais	41
3.3.	Síntese do Precursor 5-Fenilazo-3-Etóxi-Salicilaldeído (CAYA 1)	42
3.4.	Síntese Ligantes <i>Salen</i> Tetradentados Não-Simétricos	44
3.5.	Síntese Ligante <i>Salophen</i> Tetradentado Não-Simétrico	46
3.6.	Síntese dos Complexos de Cobalto II.....	47
3.7.	Procedimento para as reações de CMRP.....	49
3.8.	Instrumentação e análises.....	50
3.8.1.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	50
3.8.2.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	50
3.8.3.	Voltametria Cíclica (CV)	51
3.8.4.	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	51
3.8.5.	Cromatografia Gasosa (CG)	52
3.8.6.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1.	Caracterização por Espectroscopia na Região do FTIR	53
4.1.1.	FTIR do Precursor CAYA 01	53
4.1.2.	FTIR Ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04	56
4.1.3.	FTIR Complexos [Co ^{II} (CAYA 02)], [Co ^{II} (CAYA 04)], e [Co ^{II} (CAYA 03)]	61
4.2.	Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis	64
4.2.1.	UV-Vis do Precursor CAYA 01	64
4.2.2.	UV-Vis Ligantes <i>Salen</i> e <i>Salophen</i>	66
4.2.3.	UV-Vis complexos de [Co ^{II} (CAYA 02)], [Co ^{II} (CAYA 04)] e [Co ^{II} (CAYA 03)]	73
4.3.	Caracterização por RMN de ¹ H	77
4.3.1.	RMN precursor CAYA 01	77

4.3.2 RMN dos Ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04	79
4.4. Caracterização por Voltametria Cíclica	88
4.5. Reações de Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)	103
4.5.1. Estudo da Temperatura	103
4.5.2. Cinética de Polimerização	107
5. CONCLUSÃO.....	119
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	120
7. REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

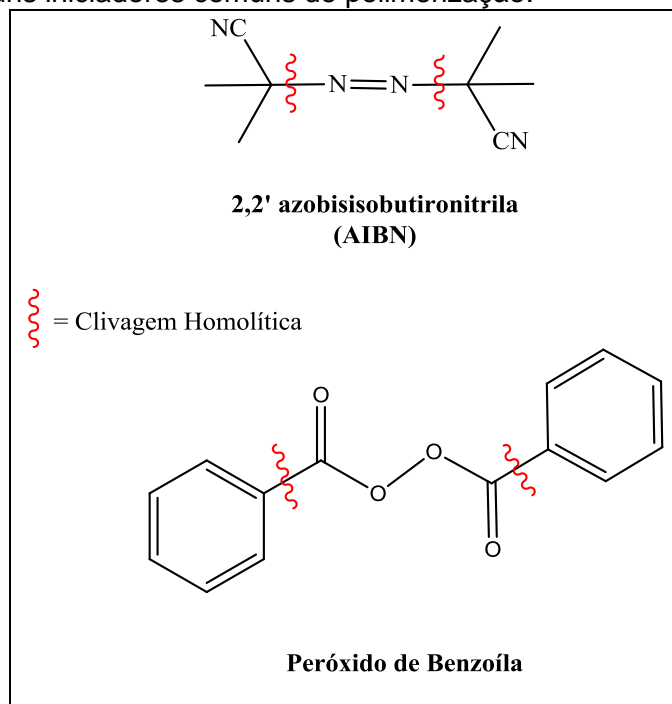
1.1. Polimerização Radicalar Livre

A evolução da humanidade, desde seus primórdios, está intimamente ligada à capacidade do Homem em criar alternativas para garantir sua sobrevivência e melhorar seu conforto de vida. Assim, é possível observar constantes avanços científicos e tecnológicos.

Grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo Homem se deve ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim, borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, eletro-eletrônicos, têxteis, de embalagens, da medicina, etc.(UTRACKI, 1995)

Nos últimos anos, 45% de materiais plásticos são produzidos através do processo de polimerização radicalar livre, ou seja, são aproximadamente 100 milhões de toneladas, fazendo com que seja o método mais usado mundialmente em escala industrial.(BRAUN, 2009) Esta reação ocorre de maneira rápida, em que sucessivas adições de unidades monoméricas ocorrem na extremidade da cadeia.(ROBERT J.YOUNG AND PETER A.LOVELL, 2011) A formação do polímero por um mecanismo radicalar envolve três etapas que são compreendidas em: iniciação, propagação e terminação. Os iniciadores utilizados decompõem-se térmica ou fotoquimicamente por meio da clivagem homolítica da ligação formando-se, assim, os radicais que iniciam a polimerização.(SZKURHAN; GEORGES, 2004) Na Figura 1 estão representados alguns compostos classificados como iniciadores.

Figura 1. Alguns iniciadores comuns de polimerização.

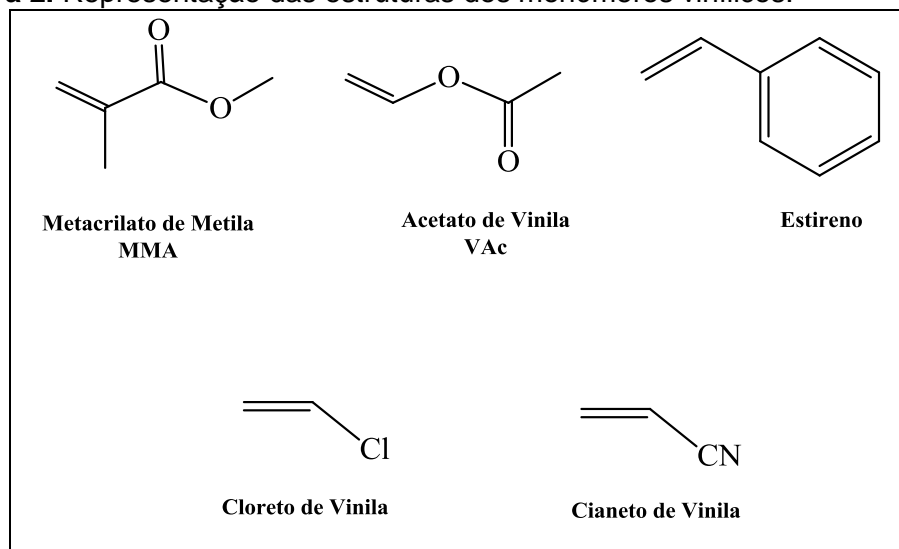


Fonte: Autor

O processo de propagação é decorrente de sucessivas adições do monômero pela formação dos radicais. Estas adições ocorrem a partir da iniciação, em que há uma combinação entre os orbitais σ -SOMO (SOMO = orbital molecular ocupado por um só elétron do inglês *single occupied molecular orbital*) do iniciador e o π -SOMO do monômero vinílico.(IVÁN, 1993; KENNEDY, 1994)

Há uma grande variedade de monômeros vinílicos utilizados nas reações de polimerização e os radicais envolvidos nas reações devem ser estabilizados por efeitos indutivos ou ressonância.(ODIAN, 2004) Na Figura 2 estão representados alguns dos monômeros mais utilizados nas reações que envolvem o mecanismo radicalar.

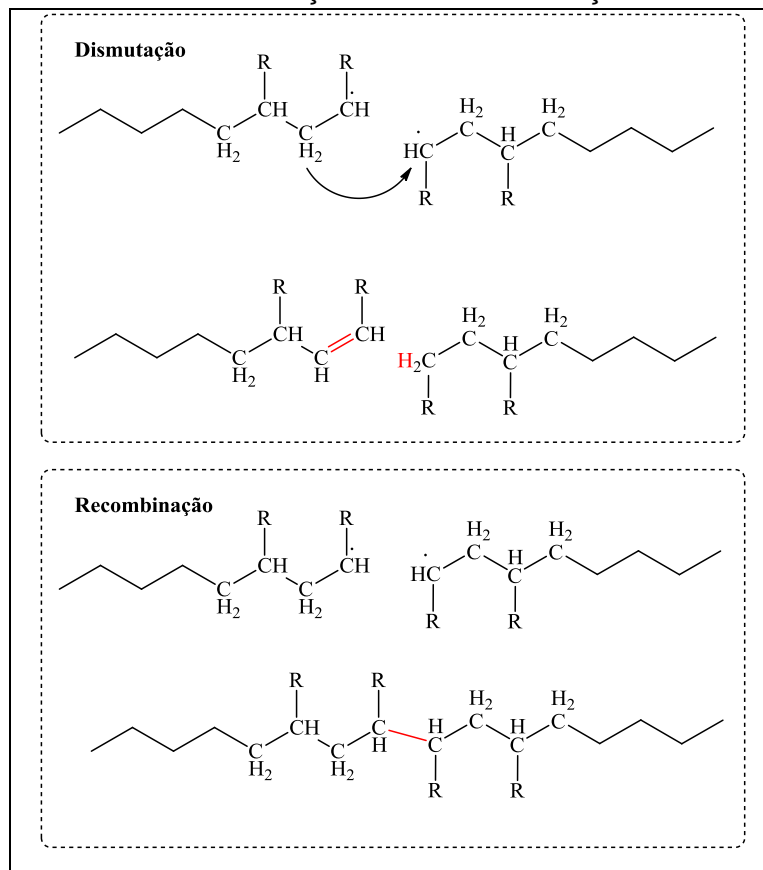
Figura 2. Representação das estruturas dos monômeros vinílicos.



Fonte: Autor

A terminação das cadeias poliméricas pode ocorrer por dois mecanismos: dismutação ou recombinação. O mecanismo de dismutação é favorecido a altas temperaturas, a cadeia em propagação abstrai um hidrogênio β de outra cadeia formando duas unidades poliméricas neutras, em que uma possui uma extremidade saturada e a outra uma extremidade contendo uma dupla ligação. A recombinação ocorre pelo acoplamento de duas cadeias poliméricas radiculares em propagação formando-se um polímero de elevada massa molar. Ambos os mecanismos de terminação estão ilustrados na Figura 3.

Figura 3. Mecanismos de terminação de cadeia em reações radicalares.



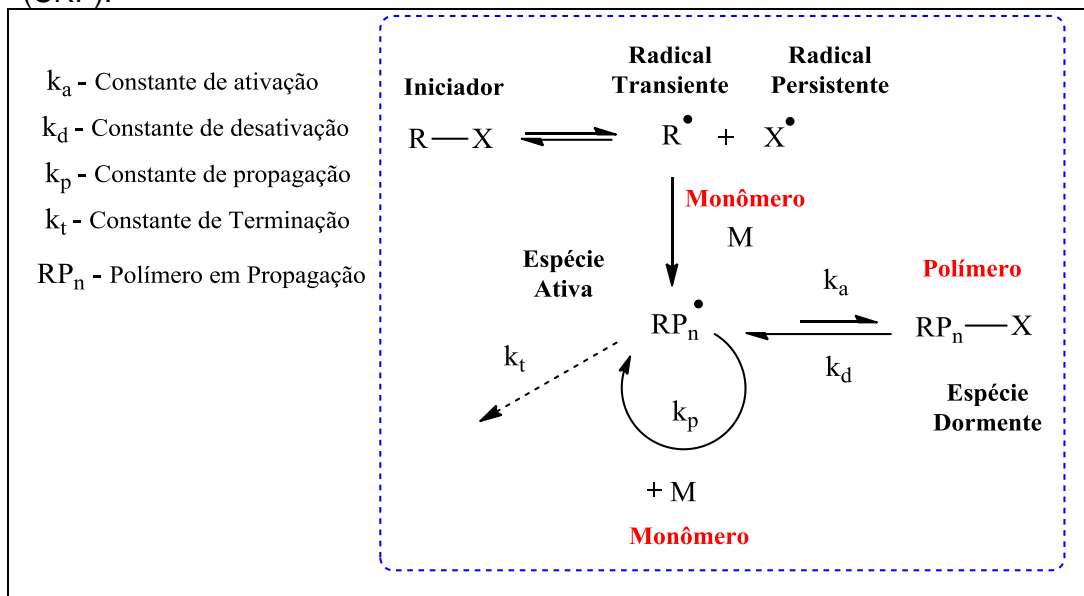
Fonte: Autor

1.2. Polimerização Radicalar Controlada (CRP)

O termo polimerização “viva” foi introduzido há mais de 50 anos por Michel Szwarc no ano de 1956, juntamente com Moshe Levy e Ralph Milkovich, com o artigo intitulado: “*Polimerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers.*”(SZWARC; LEVY; MILKOVICH, 1956) No mesmo ano, Swarc’s publicou um artigo na Nature intitulado: “*Living’s polymers.*”(SZWARC, 1956) Estes trabalhos foram considerados o marco inicial para o aparecimento de novas técnicas que auxiliariam na formação de polímeros com novas estruturas e aplicações.

O uso desta técnica permite a funcionalização das cadeias poliméricas através de um grupo terminal, tal como, a síntese de copolímeros devido a adições sequenciais de monômeros diferentes.(MATYJASZEWSKI, 2015) No entanto, para que uma polimerização seja considerada “viva”, deve ocorrer na ausência total de reações de terminação ou transferência de cadeia. A grande diferença que há entre uma polimerização “viva” e a “controlada” é a etapa de terminação no decorrer da reação. Na reação dita controlada ocorre uma diminuição das reações de terminação, através do impedimento de reações secundárias. O mecanismo de reação apresentado na Figura 4, ilustra as espécies propagantes denominadas de ativas e as espécies controladoras denominadas de dormentes.(GEE, 2003) Este controle exercido na reação de polimerização radicalar permite uma distribuição estreita de massas molares dos polímeros obtidos denominado de polidispersidade (\mathfrak{D}), garantindo um grau de uniformidade entre as cadeias. Ou seja, uma polimerização controlada está baseada em um equilíbrio dinâmico entre espécies ativas e dormentes.

Figura 4. Mecanismo geral das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).



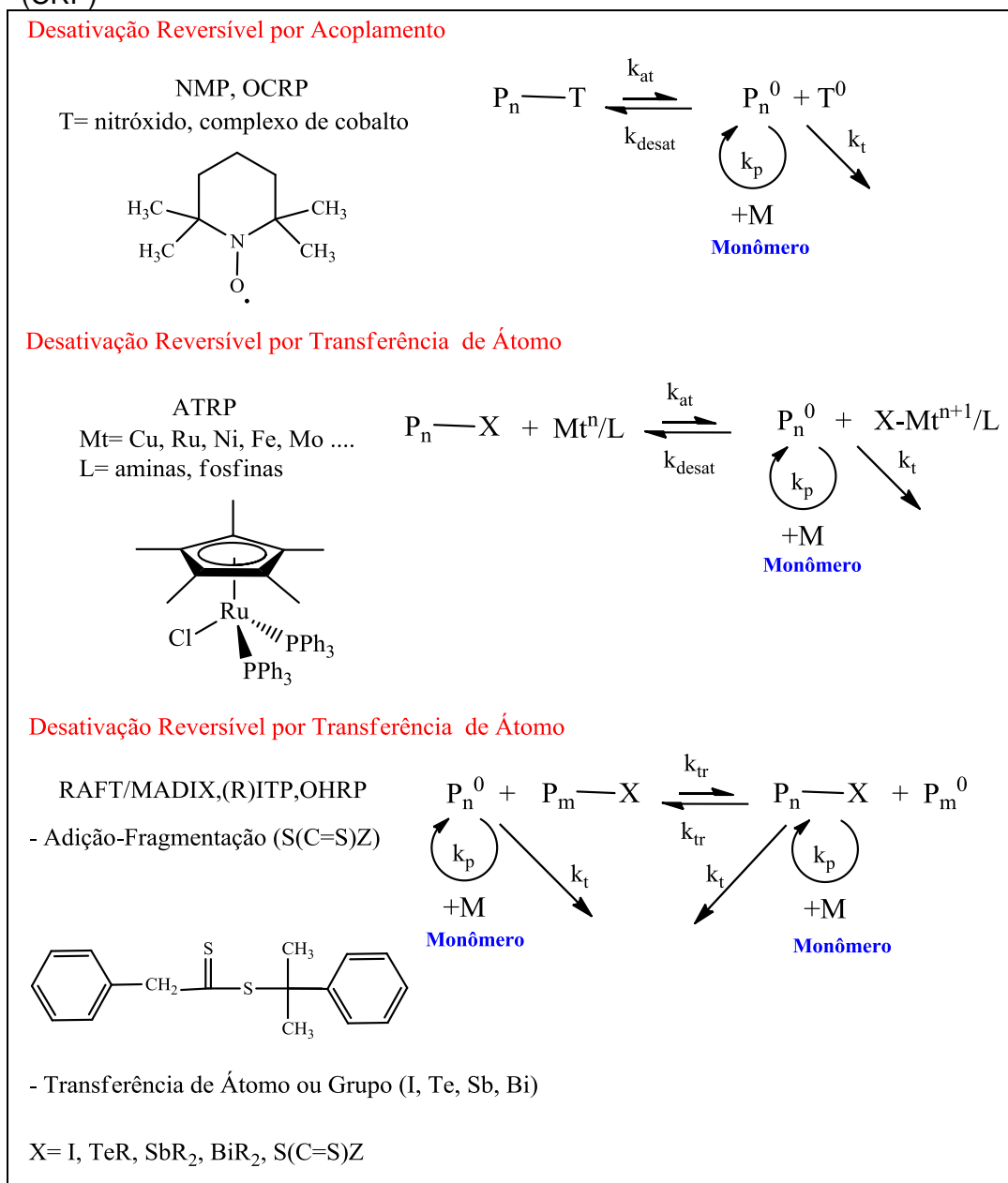
Fonte: Autor

Para essas reações controladas observa-se que a constante de equilíbrio relacionada à formação da espécie dormente/ativa denominada K , que é dada pela razão k_a/k_d , deve ser maior que a constante de propagação da polimerização (k_p), a qual está diretamente ligada a adição de novas unidades monoméricas ao polímero formado. (SU, 2013) Caso o equilíbrio de reação não seja expressivamente dinâmico, e o valor de K seja menor que de k_p , há um descontrole na polimerização e um aumento da polidispersidade. (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995)

Há dois mecanismos diferentes de CRP/LRP que possibilitam o controle da reação: *terminação reversível* e *transferência degenerativa*. No primeiro caso incluem-se polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) (KATO et al., 1995; WANG; MATYJASZEWSKI, 1995), polimerização mediada por nitróxidos (NMP) (DESTARAC, 2010; HAWKER; BOSMAN; HARTH, 2001) e polimerização radicalar mediada por organo-cobalto (OCRCP); já no segundo caso de polimerização controlada por adições reversíveis de adição-fragmentação de agentes de

transferência (RAFT), polimerização radicalar mediada por organo-heteroatomo (OHRP) e polimerização radicalar por transferência de iodo (RITP). Todas estas técnicas de polimerização radicalar estão representadas na Figura 5. (LACROIX-DESMAZES; SEVERAC; BOUTEVIN, 2005)

Figura 5. Descrição Básica das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP)



Fonte: Aatoria

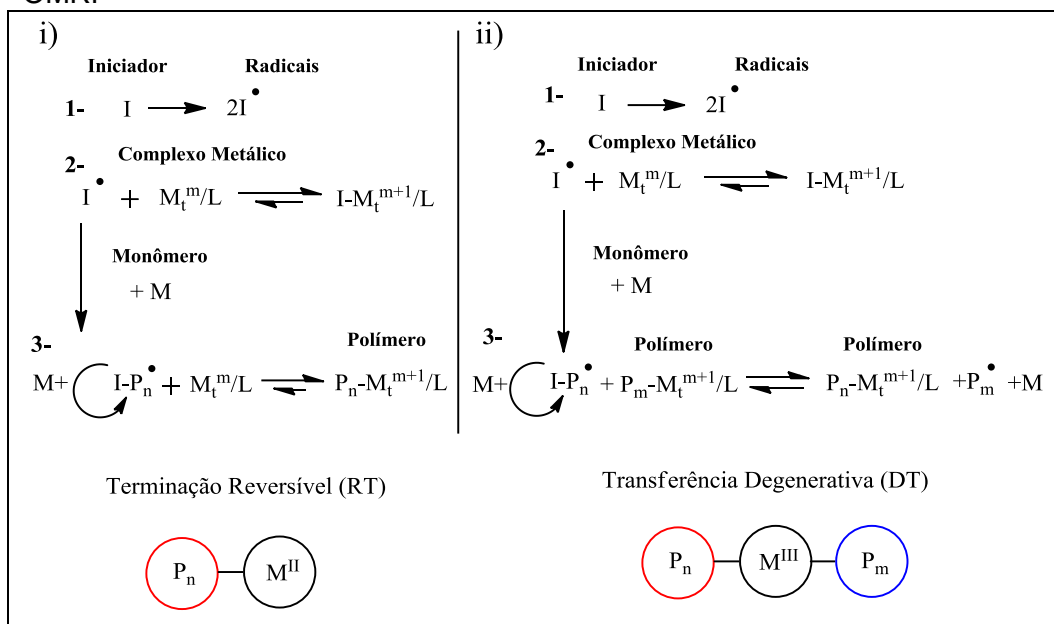
1.3. Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos (OMRP)

A utilização de catalisadores baseados em compostos de coordenação apresentou um grande avanço a partir da década 1960. Anteriormente, estes compostos eram utilizados em sua grande maioria apenas em escala laboratorial. Devido ao grande desenvolvimento da química de organometálicos, várias combinações apropriadas de ligantes (efeitos eletrônicos e estéricos) foram realizadas, o que influenciou fortemente a estrutura e a reatividade dos complexos ativos na CRP.(BUFFON, 2019)

A necessidade de complexos metálicos de transição bem definidos para controlar a formação de novas ligações carbono-carbono continua transformando a química sintética. O surgimento da técnica denominada *OMRP* (polimerização radicalar mediada por organometálicos, do inglês *Organometallic Mediated Radical Polymerization*), classificou-a como um tipo de reação de polimerização radicalar controlada/viva.(SMITH; MCNEIL; ABD-EL-AZIZ, 2010)

Neste tipo de polimerização o complexo (radical persistente) atua como controlador da reação, através da adição ao seu centro metálico ao radical propagante (radical transiente) e posterior aumento do seu estado de oxidação formando uma espécie dormente. O mecanismo dessa reação baseia-se diretamente na cisão homolítica da ligação metal-carbono, que pode ocorrer de duas *formas distintas: i) por um mecanismo de Terminação Reversível (RT), ou ii) Transferência Degenerativa (DT)*; ambos ilustrados na Figura 6.

Figura 6. Representação dos diferentes tipos de mecanismos envolvidos na OMRP



Fonte: Autor

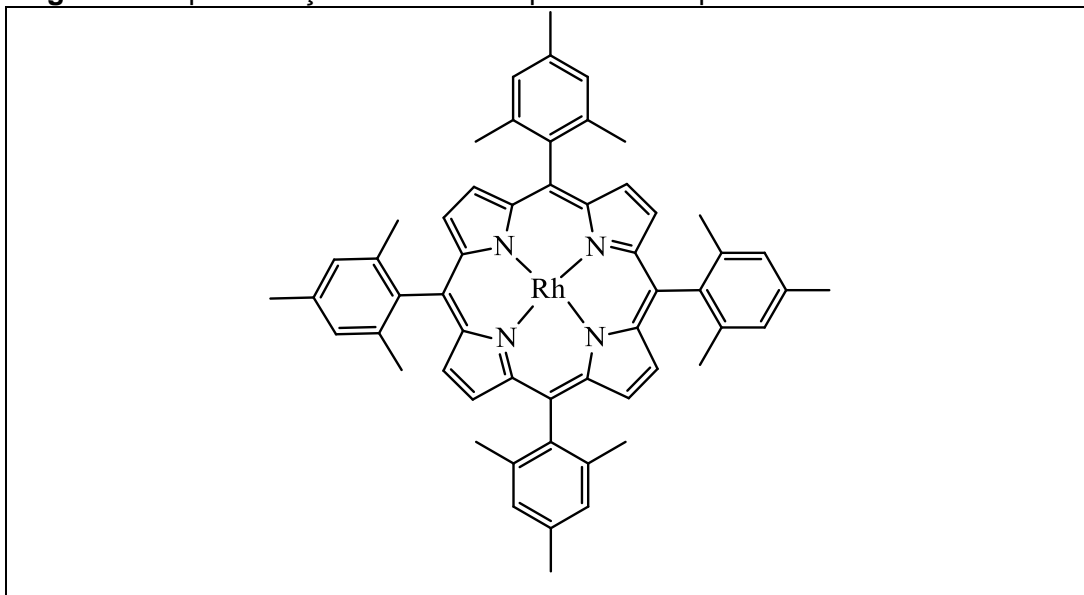
Para que a reação siga um mecanismo *RT*, é necessário que a mesma possua uma baixa concentração de radicais em propagação, na razão 1:1 (iniciador:complexo). Essa razão garante um controle da massa molar e um baixo valor de polidispersidade, pois o equilíbrio é deslocado para a formação da ligação metal-carbono, desativando reversivelmente a espécie propagante.(ALLAN; PERRY; SHAVER, 2012)

No caso de um mecanismo *DT*, o complexo em questão atua como um agente de transferência de cadeia assim como na técnica de RAFT. Este comportamento deve-se ao excesso de radicais em propagação no meio reacional, fazendo com que se mantenha o estado de oxidação do metal mais elevado, e ocorra acoplamento/desacoplamento das cadeias poliméricas simultaneamente.(WAYLAND et al., 2006)

O primeiro exemplo de um complexo utilizado para reações de OMRP foi reportado por Wayland em 1992.(WAYLAND; POSZMIK; FRYD, 1992) Os estudos em questão baseavam-se na aplicação de um complexo contendo em sua esfera de coordenação um ligante tipo

porfirina, complexado ao metal de transição ródio em seu estado de oxidação 2+, como ilustrado na Figura 7.

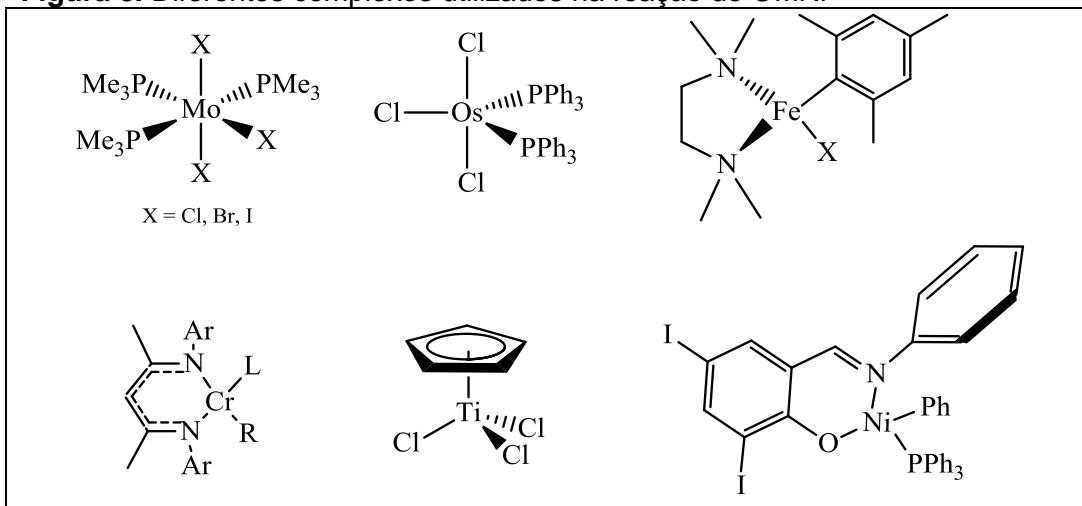
Figura 7. Representação estrutural do primeiro complexo utilizado na OMRP



Fonte: (WAYLAND; POSZMIK; FRYD, 1992)

Alguns outros complexos da primeira linha de metais de transição também foram utilizados para catálise organometálica, por exemplo, complexos com molibdênio(III), ósmio(II), ferro(II), paládio(II), níquel(II), titânio(IV), crômio(II) e vanádio(V), conforme ilustrados na Figura 8.(HURTGEN et al., 2011)

Figura 8. Diferentes complexos utilizados na reação de OMRP



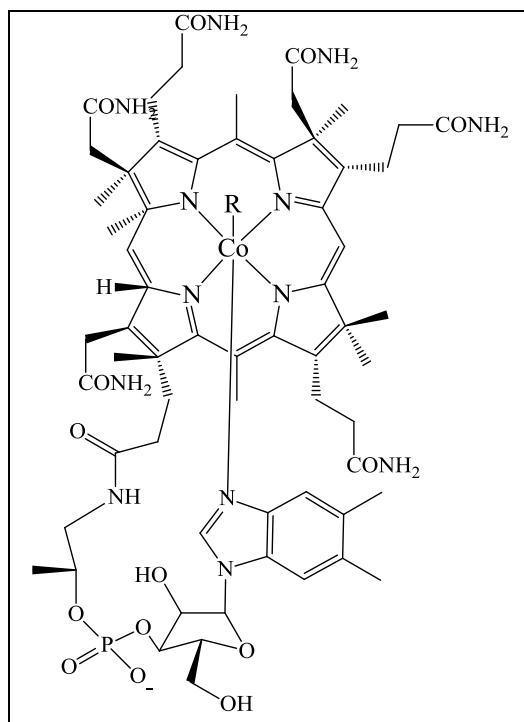
Fonte: HURTGEN et al., 2011

Estudos mecanísticos mais detalhados foram aplicados em sistemas contendo cobalto como centro metálico, sendo assim surge uma área crescente dentro da catálise organometálica que foi denominada *CMRP* (Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto, do inglês *Cobalt Mediated Radical Polymerization*).

1.4. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)

Os primeiros estudos realizados com complexos de cobalto foram iniciados na década de 80 utilizando-se uma molécula de vitamina B12 ou cobalamina, onde se constatou uma reversibilidade da cisão homolítica da ligação Co-C, e consequente efeito do radical persistente como apresentado na Figura 9.(BROWN, 2005; DEBUIGNE et al., 2009).

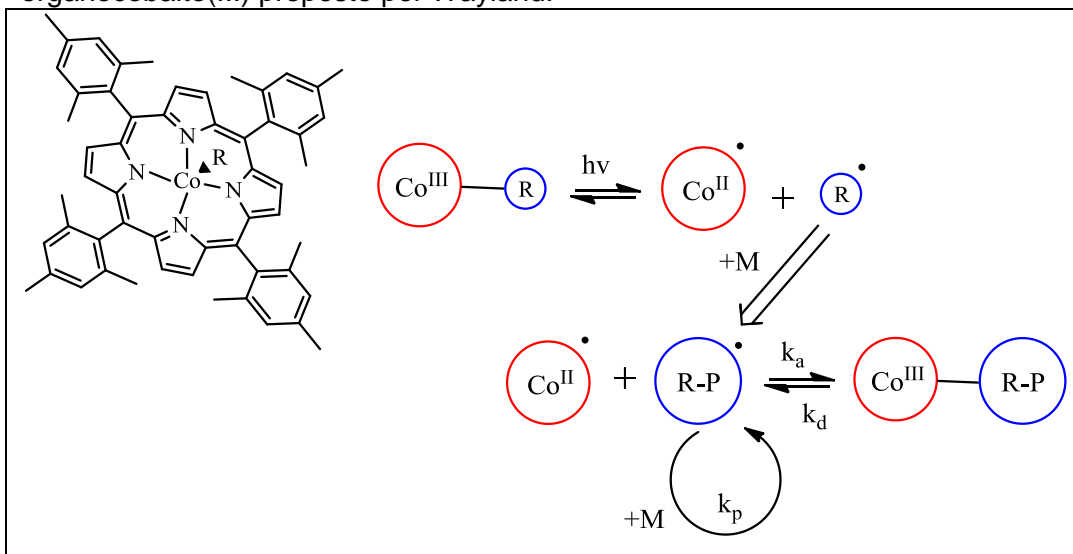
Figura 9. Estrutura da molécula de cobalamina utilizada nos primeiros estudos de OMRP.



Fonte: BROWN, 2005; DEBUIGNE et al., 2009

Nos anos 90, mais especificamente em 1994, foi reportado por Wayland um dos primeiros exemplos de sistemas empregados para CMRP utilizando-se um complexo contendo ligantes porfirina e um grupo alquil (Figura 10), aplicado para o controle da catálise de monômeros acrílicos.(WAYLAND et al., 1994) O mecanismo de CMRP, assim como na OMRP, baseia-se na desativação reversível do radical formado por tratamento térmico ou fotoquímico, em que o agente de controle de reação está centrado na reversibilidade do par redox Co(II)/Co(III).

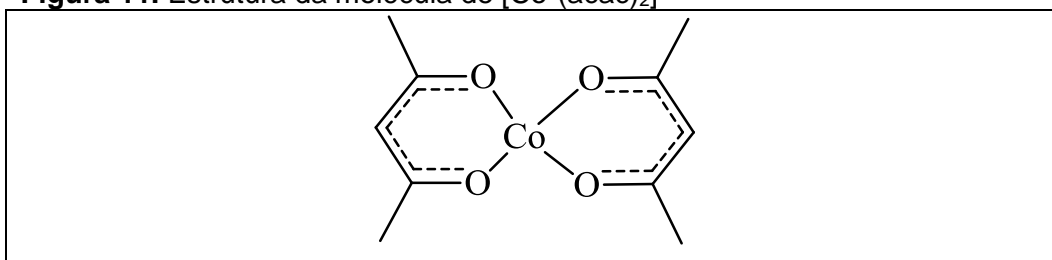
Figura 10. Representação do mecanismo de reação baseado em um complexo organocobalto(III) proposto por Wayland.



Fonte: Autor

Os estudos de Wayland foram importantes para o controle dos poliácridatos (alta massa molar e baixa polidispersidade), mas ainda não era eficiente no controle do PVAc. Após 10 anos, foi reportado por Jérôme o primeiro estudo de um complexo de cobalto(II) na polimerização do acetato de vinila.(DEBUIGNE; CAILLE; JEROME, 2005) O complexo estudado apresentava em sua esfera de coordenação dois ligantes do tipo *bis*(acetilacetonato), mais popularmente conhecido como acac (Figura 11).

Figura 11. Estrutura da molécula de $[Co^{II}(acac)_2]$

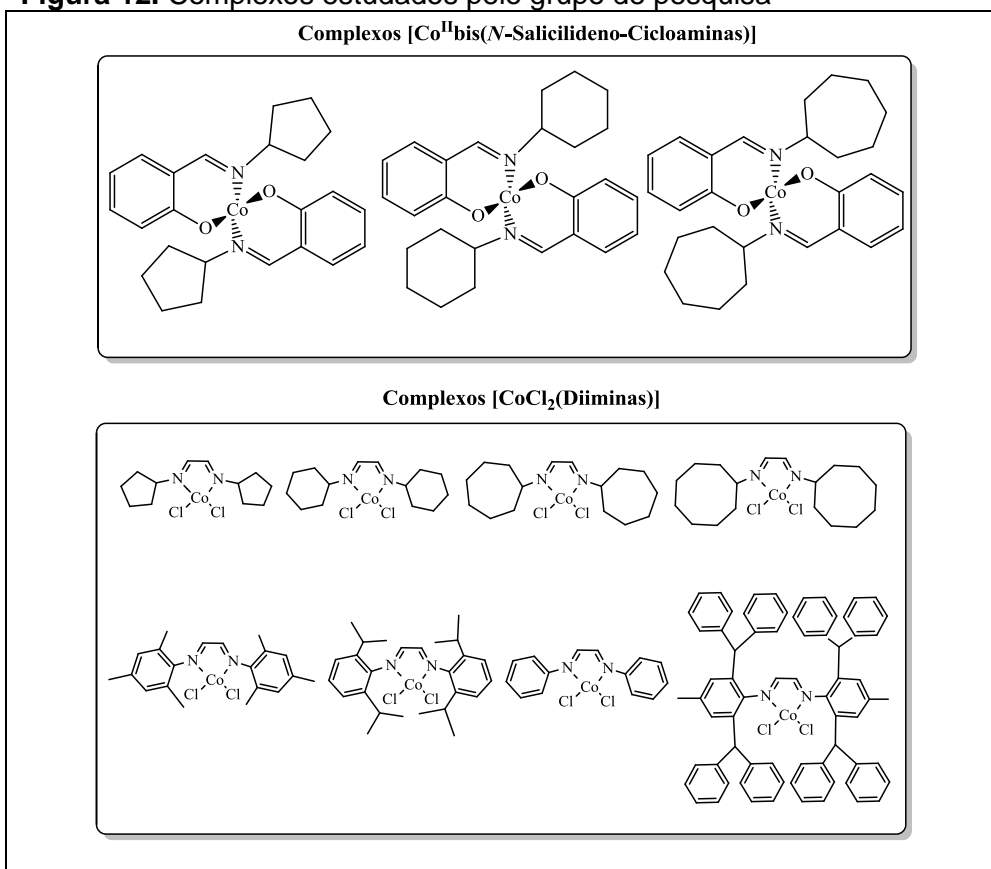


Fonte: Autor

1.5. Sistemas de estudo

Anteriormente, alguns trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa empregaram complexos coordenados a ligantes α -diiminas bidentados (série de oito complexos) e bases de Schiff tipo *N*-Salicilideno para mediar a reação de CMRP. O primeiro trabalho foi publicado no ano de 2018 “*Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate*” (Inorganica Chimica Acta). O Segundo trabalho foi publicado também em 2018, intitulado “*Organometallic-mediated radical polymerization using well-defined Schiff base cobalt(II) complexes*” (Journal of Coordination Chemistry).(SILVA et al., 2018) As moléculas destes estudos estão representadas na Figura 12.

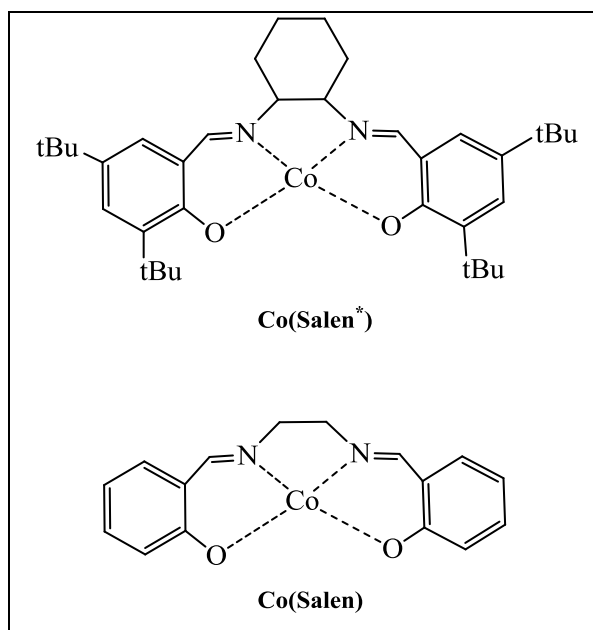
Figura 12. Complexos estudados pelo grupo de pesquisa



Fonte: Autor

O intuito da aplicação destes complexos junto à catálise foi investigar a influência dos efeitos eletrônicos e estéricos na eficiência/controlar da polimerização. Para os complexos coordenados a ligantes α -diiminas foram avaliadas as catálises com o emprego de um solvente coordenante, e assim, fazer uma proposta do mecanismo de reação. A não eficiência no controle indicou que os complexos de cobalto(II) antes estudados pelo grupo não possuíam atividade catalítica satisfatória relacionada ao controle de propagação das cadeias. Devido a estas limitações referente ao controle da reação encontradas nestes trabalhos publicados pelo grupo, houve a necessidade de se propor um sistema semelhante a um outro já conhecido na literatura contendo um ligantes *Salen* tetradentados simétrico em sua esfera de coordenação,(LIAO et al., 2013; PENG et al., 2008; QI et al., 2008; SVIDCHENKO; SIGAN; KUZNETSOV, 2014) ilustrado na Figura 13, em que apresentaram uma alta estabilidade no controle da polimerização radicalar na reação de CMRP.

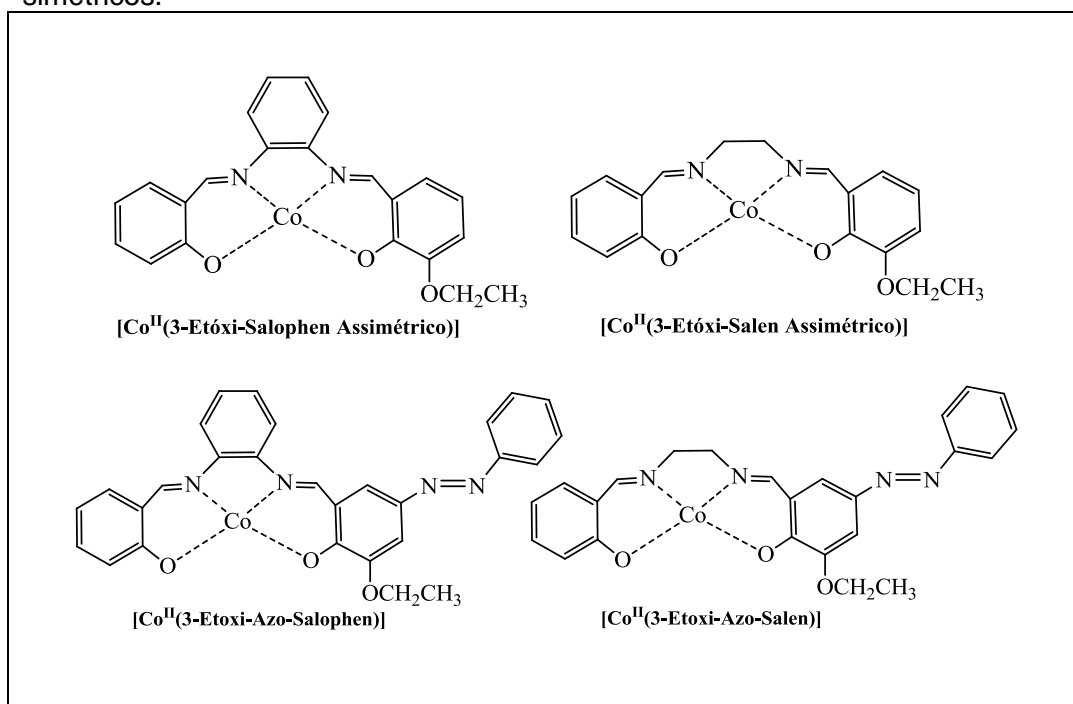
Figura 13. Diferentes tipos de complexos Co(Salen) utilizados na CMRP de acetato de vinila.



Fonte: LIAO et al., 2013

Devido ao elevado controle dos complexos apresentados na Figura 13, neste presente estudo a proposta foi realizar visou modificações estruturais em moléculas semelhantes visando a síntese de novos complexos de cobalto(II) contendo um ligante *Salen* e *Salophen* tetradentados. Os novos complexos propostos assumem uma estrutura não simétrica, podendo assim avaliar sua eficiência como mediador e posterior comparação com sistemas já conhecidos. A primeira modificação realizada para garantir um caráter não simétrico ao complexo foi a inserção de salicilaldeídos substituídos, em que um dos lados da molécula apresentaria um grupo etóxi na posição *orto* ao oxigênio coordenado ao centro metálico. A segunda modificação realizada no ligante está relacionada à presença de um do grupo azo (-N=N) para garantir maior caráter não simétrico ao ligante. As estruturas das moléculas do estudo em questão estão ilustradas na Figura 14.

Figura 14. Estruturas dos complexos de cobalto(II) estudados nesta dissertação contendo em sua esfera de coordenação ligantes *Salen* e *Salophen* não simétricos.



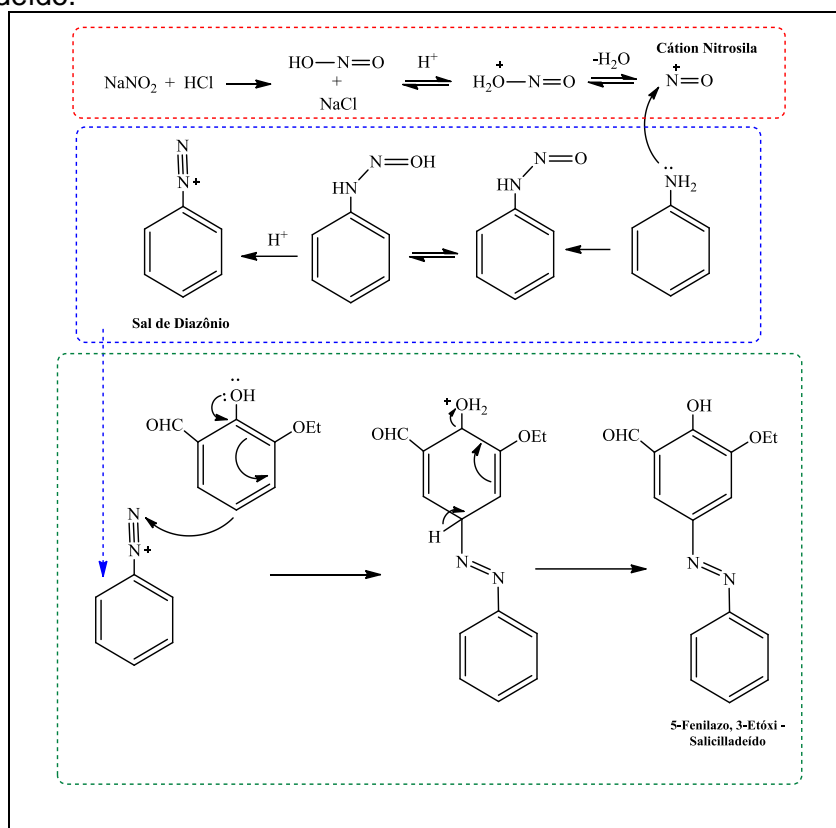
Fonte: Autor

Na Figura 15 está representada a reação de acoplamento azo para a molécula de 3-etóxi-salicilaldeído. O método clássico para preparar azobenzenos é a reação de azo acoplamento, ou reação de Mills e Wallach. A maioria dos azocompostos são obtidos por estes tipos de reação. Inicialmente é realizada uma diazotização de uma amina aromática primária a baixa temperatura para a formação do sal de diazônio, que então reage com um nucleófilo aromático rico em elétrons.

Os sais de diazônio são eletrófilos fracos que reagem com espécies ricas em elétrons, como arenos substituídos que possuem grupos doadores de elétrons como amina ou hidroxila. Normalmente, tal substituição ocorre na posição *para* ao grupo doador de elétrons no anel aromático ativado, atuando como nucleófilo. (ALAGHAZ; AMMAR, 2010)

Esta reação é extremamente dependente do pH. O ácido clorídrico (HCl) quando em contato com nitrito de sódio (NaNO₂) libera *in situ* ácido nitroso. Após mais uma protonação ocorre a eliminação de água e formação do cátion nitrosila (+N=O), que é o agente de nitrosação. A segunda protonação e eliminação de água dá origem ao sal de diazônio que é estabilizado por ressonância. (ALAGHAZ; AMMAR, 2010; HAGHBEEN; TAN, 1998; PATAI, 2010)

Figura 15. Representação do mecanismo de formação do 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído.



Fonte: ALAGHAZ; AMMAR, 2010

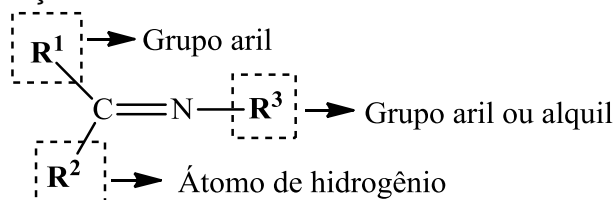
As bases de Schiff são uma classe importante de compostos orgânicos sintetizados a partir da condensação entre um aldeído/cetona e uma amina primária. A partir desta reação forma-se uma ligação C=N denominada imina ou azometina.

Esta síntese foi proposta pelo químico alemão Hugo Schiff em 1864. (COLLINSON; FENTON, 1996; LI et al., 2018; TAO et al., 2012) O mecanismo de reação é de adição nucleofílica, em que a amina se comporta como nucleófilo atacando diretamente o carbono eletrofílico ligado ao átomo de oxigênio da carbonila. Forma-se um intermediário de síntese denominado carbinolamina e em seguida há eliminação de uma molécula de água como representado na Figura 16. (THOMAS et al., 1994)

Uma classe de bases de Schiff bem conhecida é a do tipo *salen*, *N,N*- etilenobis(salicilimina). O termo *salen*, que é a contração de salicilaldeído e etilenodiamina, é utilizado para descrever ligantes do tipo [O,N,N,O], mas já foi utilizado para descrever as bases de Schiff tetradentadas derivadas da condensação dos dois reagentes.

As bases de Schiff são capazes de estabilizar muitos metais em diferentes estados de oxidação, controlando o desempenho dos complexos formados em uma grande variedade de transformações catalíticas.

Figura 16. Representação estrutural de uma molécula Base de Schiff.



Fonte: OLLINSON; FENTON, 1996

1.5.1. Bases de Schiff Não-Simétricas

A Simetria molecular é a correspondência em tamanho, forma ou arranjo, de partes em lados opostos de um plano. O contrário disto é classificado como assimetria, que em definição pela IUPAC está associado a falta de todos os elementos de simetria na molécula.(IUPAC, 1997)

O presente trabalho teve como princípio adotar moléculas ditas não-simétricas; esta nomenclatura indica a presença de átomos diferentes quanto a sobreposição dos planos da molécula. A não simetria das moléculas do estudo relaciona-se a não sobreposição completa dos pares sobreponíveis, quando se aplica um plano de simetria σ_v que corta verticalmente os átomos da ligação -C-C-. A quebra da simetria está relacionada aos substituintes azo (-N=N-) e etóxi (OCH₂CH₃) que estão presentes em apenas um lado da molécula.(ATKINS et al., 1985)

Atualmente os estudos realizados com estes ligantes para sínteses de complexos não simétricos ainda são escassos e quando a busca está relacionada a aplicação em sistemas catalíticos o cenário se torna ainda mais precário.(ATKINS et al., 1985)

Um dos artigos mais recentes publicado (Fevereiro de 2017) em relação a síntese e aplicação de ligantes não-simétricos para sistemas catalíticos, foi proposto por Wenlong Luo e coautores. Este trabalho teve como foco o estudo de ligantes *Salophen* tetradentados não-simétricos coordenados a átomos de alumínio para aplicação como agente mediador no mecanismo de ROP (Ring-Opening Polymerization).(LUO et al., 2017)

Os complexos inéditos propostos neste trabalho, ao contrário dos complexos já estudados por este grupo de pesquisa, que apresentavam uma estrutura de um tetraedro distorcido com substituintes cicloalquis, não possuem impedimento estérico relativamente considerável. Este é um dos fatores que influenciam diretamente na eficiência da catálise. O acoplamento dos radicais ao centro metálico de cobalto(II) ocorre pelos orbitais dz^2 e a presença de grupos substituintes que proporcionam um impedimento destes sítios a coordenação auxiliam no descontrole da reação de CMRP. O ponto positivo deste trabalho está diretamente relacionado a estrutura próxima de um quadrado plana que favorece tanto o mecanismo de reação quanto a eficiência da catálise os quais são dependentes da coordenação do radical ao centro metálico, e a possibilidade de sítios mais disponíveis para a reação de acoplamento pode ser um fator positivo dentro das reações de CMRP.

1.5.2. Cobalto

Descoberto em 1732, pelo químico e mineralogista sueco Georg Brandt, o cobalto é o elemento de número atômico 27 que ocorre naturalmente. Ele pertence a primeira série dos elementos de transição, estando no Grupo 9 da tabela periódica.(KIM; GIBB; HOWE, 2006)

O ^{59}Co é seu único isótopo estável, porém são conhecidos outros 26 isótopos radioativos, dos quais, apenas, ^{57}Co e ^{60}Co são comercialmente importantes, sendo o ^{57}Co utilizado em imagiologia médica, para observar a absorção da vitamina B12, enquanto que o ^{60}Co é aplicado na produção de raios gama para a esterilização de alimentos e equipamentos médicos, além de ser empregue em radioterapia e na produção de radiografias industriais.(KEMMITT, 2004)

Cobalto(0) metálico ocorre na natureza sob duas formas alotrópicas estáveis à temperatura ambiente: hexagonal e cúbica. Tem massa molecular relativa de 83,93 e apresenta-se como um sólido cinza prateado, com densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, à temperatura ambiente.(KEMMITT, 2004) Pode ser dissolvidos em ácidos diluídos, seu pó ultrafino é solúvel em água a $1,1 \text{ mg/L}$ e seu ponto de fusão é $1493 \text{ }^\circ\text{C}$.(KIM; GIBB; HOWE, 2006)

O cobalto pode ser apresentado nos estados de oxidação 0, +2 e +3, sendo que cobalto(II) é mais estável que cobalto(III), o qual é um poderoso agente oxidante, capaz de oxidar a água e liberar oxigênio gasoso.(BRUNSCHWIG et al., 1983; HARRIMAN et al., 1988)

Segundo Cotton e Wilkinson⁹⁸, os complexos mais comuns, formados com o íon de cobalto(II), podem ser tanto octaédricos quanto tetraédricos e, uma vez sendo pequena a diferença de estabilidade entre estas duas estruturas, ambas podem encontrar-se em equilíbrio, como o que é observado em meio aquoso, onde $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ coexiste com $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e caracterizar complexos de cobalto(II) com ligantes *Salen* e *Salophen* não simétricos e aplicá-los como mediadores/controladores da reação de polimerização radicalar mediada por cobalto do monômero acetato de vinila.

2.2 Objetivos Específicos

Para que o objetivo geral seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser cumpridos:

- ❖ Sintetizar e caracterizar o precursor (CAYA 01) e os ligantes não simétricos (CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04) para serem utilizados como ligantes ancilares na esfera de coordenação do complexo de cobalto(II);
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos de cobalto(II) ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ ligado a ligantes não simétricos;
- ❖ Avaliar a eficiência dos complexos de cobalto(II) como mediadores da CMRP do acetato de vinila;
- ❖ Estabelecer relações entre a reatividade dos complexos de cobalto com suas características eletrônicas, estéricas, cinéticas, espectroscópicas e eletroquímicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes Utilizados

Primeiramente para o precursor 5-Fenilazo, 3-Etóxi-Salicilaldeído, foram utilizados os seguintes reagentes: bicarbonato de sódio (NaHCO_3 – Sigma-Aldrich), anilina (Sigma-Aldrich), nitrito de sódio (NaNO_2 – Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl – Synth), 3-etóxi-salicilaldeído (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Synth), hidróxido de sódio (NaOH – Synth) e cloreto de sódio (NaCl – Synth).

Para a síntese dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$, foi utilizado cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Synth) e solvente metanol (Vetec).

3.2. Procedimentos Gerais

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N_2) e utilizou-se técnicas padrão de Schlenk. Esta técnica consiste basicamente na manipulação de reações sob atmosfera de vácuo/ N_2 em uma linha de Schlenk.

O monômero acetato de vinila (VAc) passou por um procedimento antes do uso para remoção do inibidor hidroquinona. Inicialmente foi lavado com solução alcalina de NaOH 3%, em seguida adicionou-se sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) para remoção de água e destilou-se. O monômero foi armazenado em atmosfera de N_2 .

Para a caracterização do precursor (CAYA 01), dos ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA04 e dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ foram empregadas as seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), voltametria cíclica (CV) e ponto de fusão. Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia gasosa (CG).

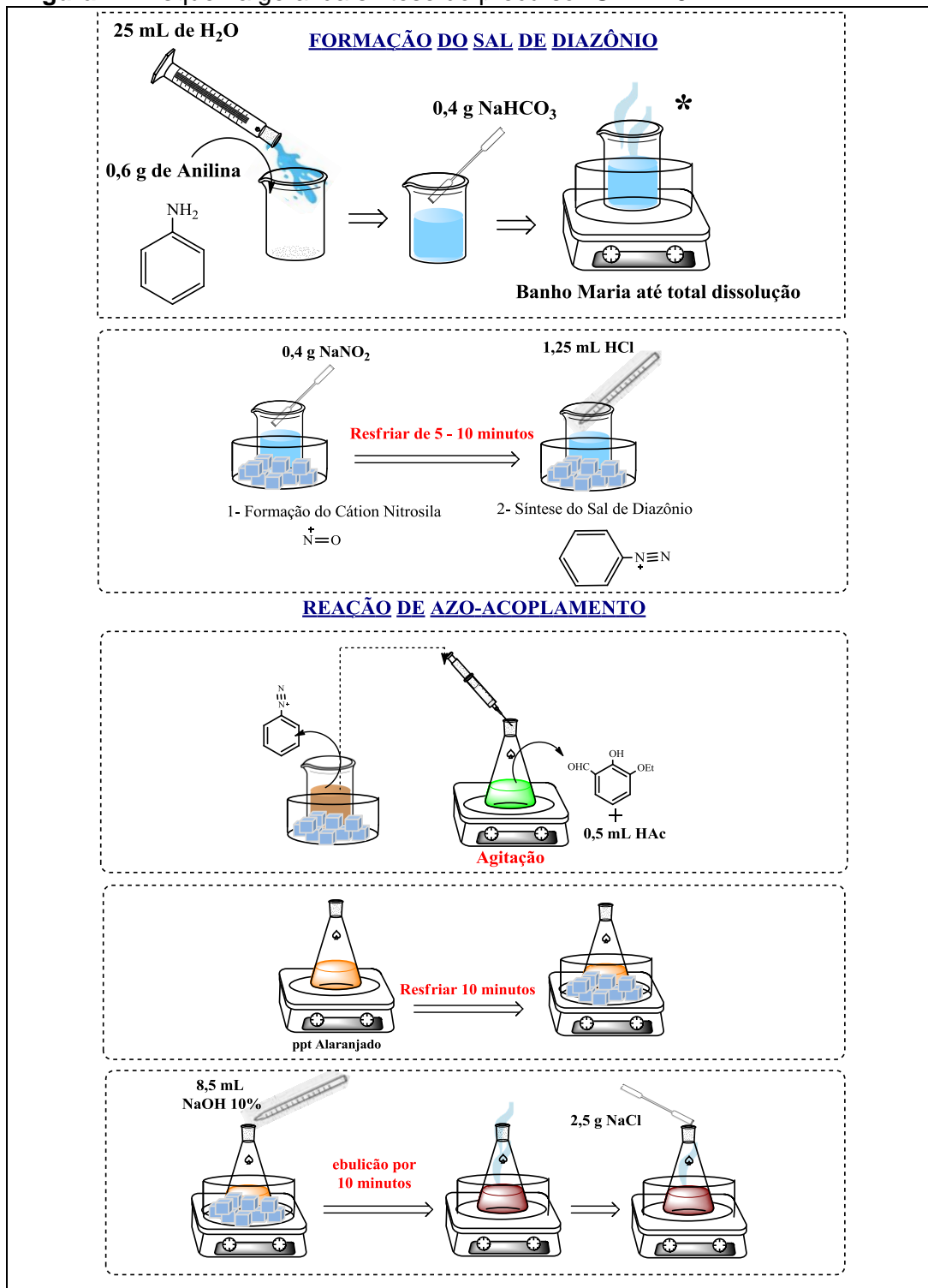
3.3. Síntese do Precursor 5-Fenilazo-3-Etóxi-Salicilaldeído (CAYA 01)

A síntese do precursor 5-Fenilazo-3-Etóxi-Salicilaldeído foi realizada por uma reação de diazotização. Primeiramente foi preparada em um béquer de 50 mL uma solução contendo 6×10^{-3} mol de anilina e 4×10^{-3} mol de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em 25 mL de água destilada. Essa solução foi mantida em banho-maria até que toda a anilina presente se tornasse miscível. Em seguida a solução foi levada a um banho de gelo e foram adicionados 6×10^{-3} mol de nitrito de sódio. A mistura foi mantida em banho de gelo por alguns minutos e posteriormente adicionados 1,25 mL de HCl concentrado (37%). Esta etapa é responsável pela formação do cátion nitrosila ($+N=O$) que é um intermediário altamente reativo, em que reage rapidamente com a anilina formando o sal de diazônio ($+N=N\text{-Ar}$). O produto final tem aparência de um sólido branco, que juntamente com a sua solução foi mantido em banho de gelo ($0\text{-}5^\circ\text{C}$) até sua utilização.

Após a formação do $+N=N\text{-Ar}$, com o auxílio de um erlenmeyer foi preparada uma segunda solução contendo 6×10^{-3} mol de 3-Etóxi-Salicilaldeído e 0,5 mL de ácido acético glacial em 50 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação constante e posteriormente foi adicionada à solução de $+N=N\text{-Ar}$. Após a adição pôde-se perceber a mudança de coloração de um verde para um alaranjado com a formação de um precipitado. Nesta etapa ocorreu a reação de azoacoplamento e formação do azo-composto. Esta terceira solução foi mantida em banho de gelo até a adição de 8,5 mL de NaOH 10%, que rapidamente modificou sua coloração de um alaranjado para um marrom avermelhado. Após alguns instantes de reação foram adicionados 2,5 g de cloreto de sódio (NaCl), ocorrendo a formação de um precipitado. A solução resultante foi filtrada e o precipitado lavado com água destilada. Após a secagem foi realizada a recristalização em etanol e os subprodutos foram separados por coluna cromatográfica a fim de se obter o produto puro. (JARRAHPOUR et al., 2004) O rendimento obtido para o precursor

5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído foi de aproximadamente 55% e o ponto de fusão medido foi de 129 °C.

Figura 17. Esquema geral da síntese do precursor CAYA 01.

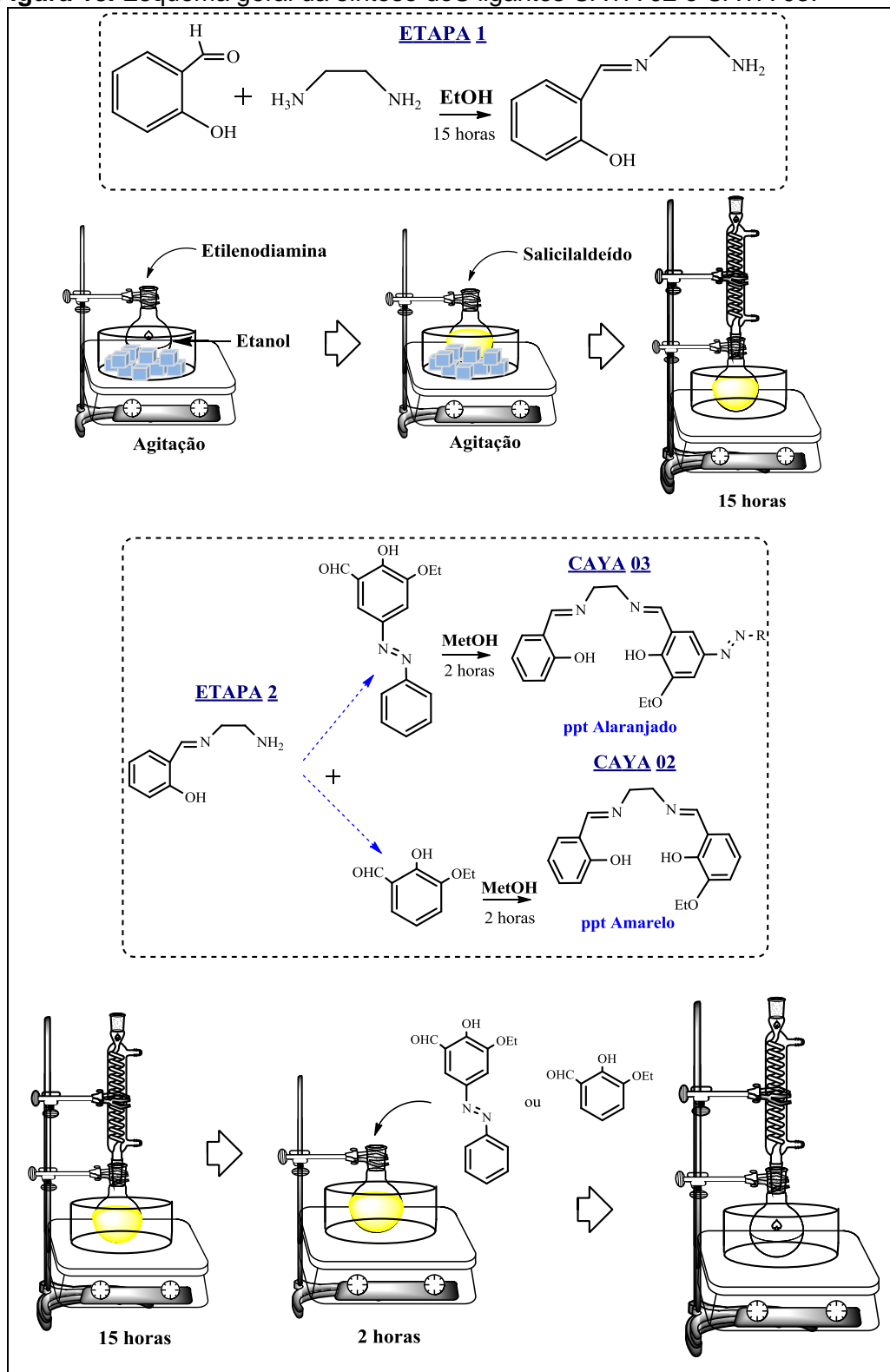


Fonte: Autor

3.4. Síntese dos Ligantes *Salen* Tetradentados Não-Simétricos

Para a síntese do ligante *Salen* não simétrico (Figura 18) utilizou-se a proporção equimolar de 1:1:1 (etilenodiamina/ salicilaldeído/ 3-etóxi-salicilaldeído ou 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído). Primeiramente foi preparada uma solução de $1,2 \times 10^{-2}$ mol de etilenodiamina em 50 mL de isopropanol, que foi resfriada a 4 °C. Em seguida, uma segunda solução de $1,2 \times 10^{-2}$ mol de salicilaldeído em 50 mL de isopropanol foi preparada e também resfriada a 4 °C. A solução de etilenodiamina foi mantida em banho de gelo e com o auxílio de uma pipeta de Pasteur gotejou-se lentamente a solução contendo salicilaldeído. Imediatamente pôde-se perceber o aparecimento de uma coloração amarela no balão reacional. Ao final da adição do salicilaldeído manteve-se a reação em um sistema de refluxo sob agitação e aquecimento (70 °C) durante 15 horas. Posteriormente, foi preparada uma solução de $1,2 \times 10^{-2}$ mol de 3-etóxi-salicilaldeído (para a formação do CAYA 02) ou 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído (para a formação CAYA 03) em 50 mL de metanol e gotejada na mistura anterior a temperatura ambiente. A mistura final foi levada novamente para refluxo sob agitação e aquecimento (70°C) por um período de 2 horas. Ao término do tempo de síntese, o composto *Salen* EA (CAYA 02) foi rotaevaporado (2/3 da solução) ocorrendo a formação de um precipitado amarelo, que foi filtrado e posteriormente lavado com metanol gelado. Para o composto *Salen-Azo* EA (CAYA 03) foi necessário rotaevaporar todo solvente até o aparecimento de um precipitado marrom, que foi recristalizado com acetato de etila, resultando em um sólido alaranjado.(EL-SHERIF; ELDEBSS, 2011; NEJATI; REZVANI; SEYEDAHMADIAN, 2009; SHIMOGORI et al., 2011) O ligante CAYA 03 apresentou um rendimento de 68% e um ponto de fusão de 215 °C.

Figura 18. Esquema geral da síntese dos ligantes CAYA 02 e CAYA 03.

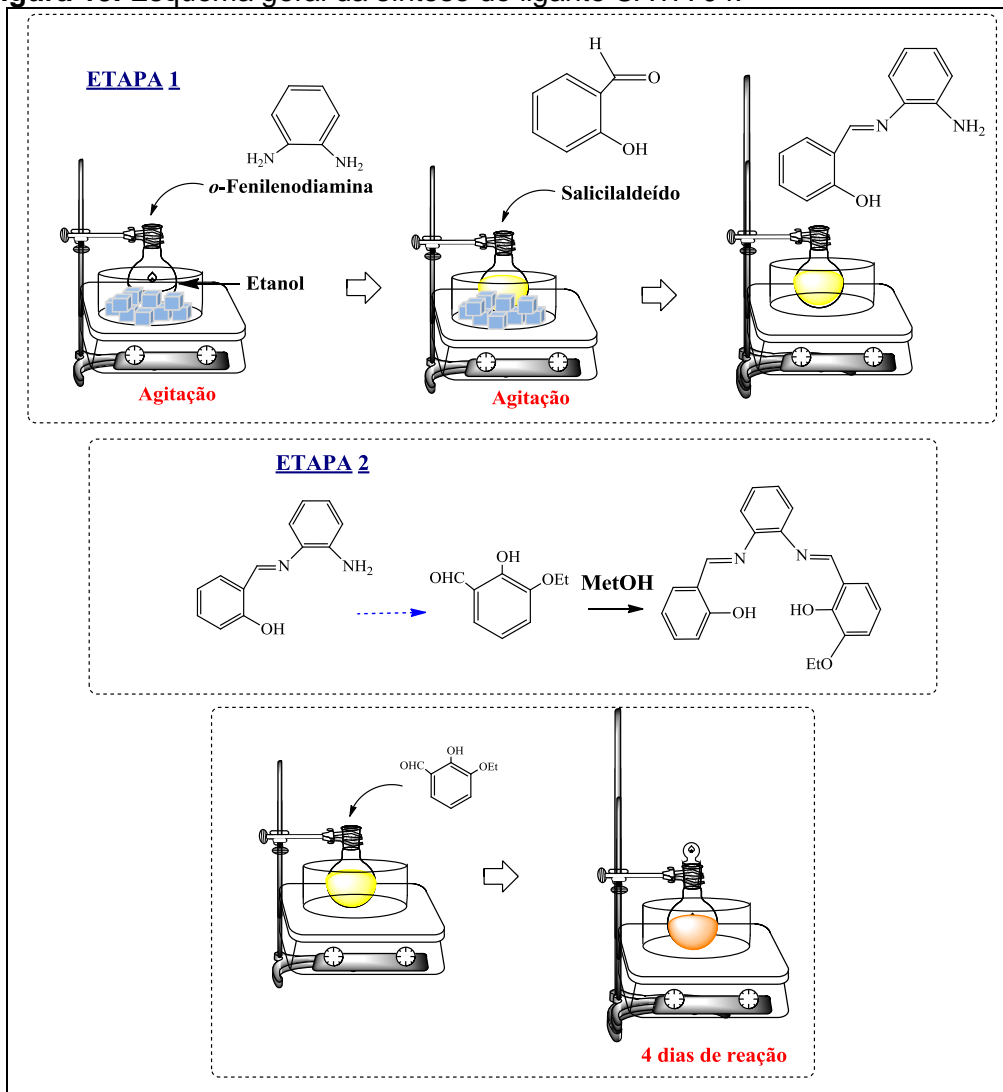


Fonte: Autor

3.5. Síntese do Ligante *Salophen* Tetradentado Não Simétrico

Foram preparadas soluções de *orto*-fenilenodiamina ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) e salicilaldeído ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) em 75 mL de etanol, e levadas a um refrigerador a 4 °C por 15 min. Em seguida, a solução da amina foi mantida em banho de gelo e foram adicionados gota a gota a solução de salicilaldeído; a reação foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente durante 2 horas. Ao final do tempo foram adicionados gota a gota, $1,2 \times 10^{-2}$ mol de 3-etóxi-salicilaldeído (estas soluções também foram previamente resfriadas); a reação foi mantida sob agitação e temperatura ambiente durante 4 dias. O esquema de síntese está ilustrado na Figura 19. Ao longo deste período percebeu-se a formação de um precipitado de coloração alaranjada, que posteriormente foi filtrado e lavado com etanol gelado para sua purificação. O ligante obtido foi denominado de Salophen EA (CAYA 04). (NEJO et al., 2009)

Figura 19. Esquema geral da síntese do ligante CAYA 04.



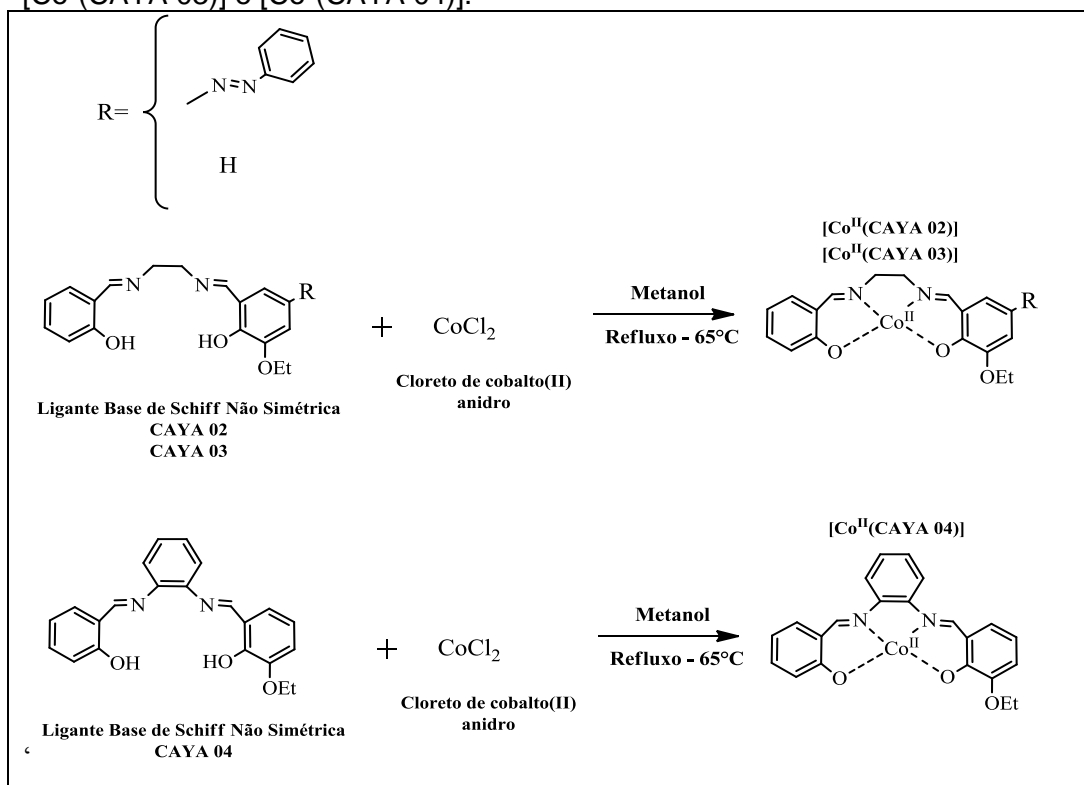
Fonte: Autor

3.6. Síntese dos Complexos de Cobalto(II)

Inicialmente foi preparada uma solução metanólica contendo NaOH na proporção de 1:1 dos ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04. Essa etapa foi realizada para a desprotonação dos grupos hidroxilas presentes no anel aromático do grupo fenólico dos ligantes. A reação foi mantida sob agitação a uma temperatura constante de 40°C. Em seguida, a solução foi transferida para um Schlenk contendo CoCl₂ anidro

previamente tratado em atmosfera de vácuo/N₂. (SHIMOGORI et al., 2011) A mistura foi mantida em refluxo por 24 horas a uma temperatura de 65°C. Após o término do tempo de reação, o solvente foi completamente rotaevaporado, ocorrendo a formação de um sólido marrom, o qual foi lavado com metanol gelado e previamente desaerado. A estrutura do complexo obtido está representada na Figura 20. A Tabela 1 resume as principais características dos precursores, do ligante e do complexo sintetizado.

Figura 20. Esquema geral da síntese dos complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 03)] e [Co^{II}(CAYA 04)].



Fonte: Autor

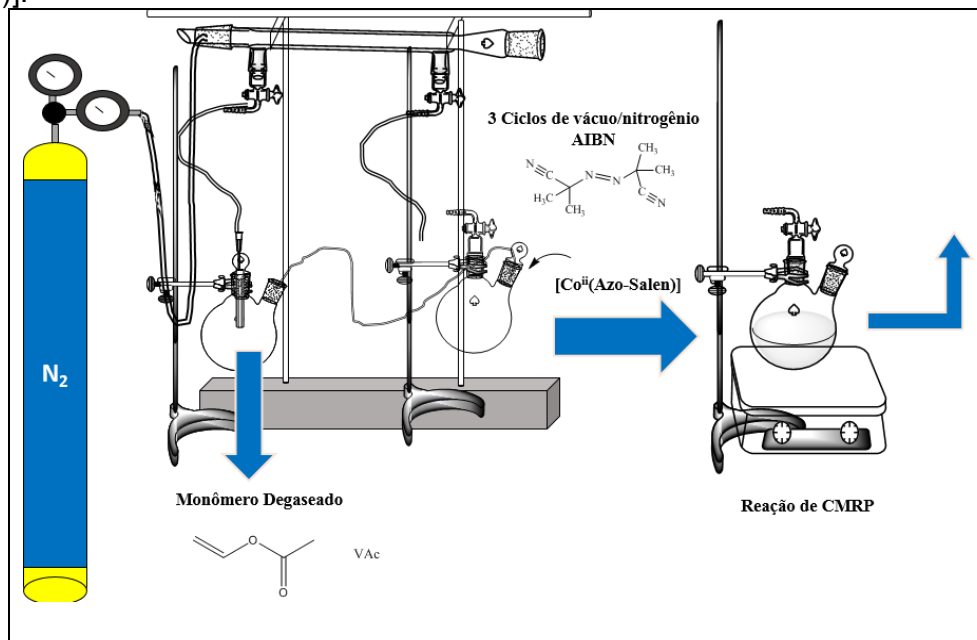
Tabela 1. Colaração dos compostos obtidos e valores de rendimento.

Precursor/Ligante/Complexo	Cor	Rendimento (%)
CAYA 01	Marrom	55
CAYA 02	Amarelo	83
CAYA 03	Laranja	46
CAYA 04	Laranja	76
[Co ^{II} (CAYA 02)]	Marrom	73
[Co ^{II} (CAYA 03)]	Marrom	69
[Co ^{II} (CAYA 04)]	Marrom	79

3.7. Procedimento para as reações de CMRP

A solução do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, 0,2 mol L⁻¹ em tolueno) foi adicionada em um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética, o frasco foi vedado com uma rolha de vidro e foram realizados três ciclos de vácuo e N₂ para que todo o tolueno fosse evaporado e o iniciador se tornasse um sólido branco cristalino. Em seguida foram realizados três ciclos alternando-se vácuo e N₂ para retirada total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional. Os sistemas foram mantidos em fluxo positivo de N₂ e adicionou-se os complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 03)] e [Co^{II}(CAYA 04)] o monômero acetato de vinila (VAc) e o padrão interno anisol. O frasco foi, então, vedado e colocado em banho de glicerina previamente estabilizado como representado na Figura 21. É importante ressaltar que em ambas as soluções (VAc e Anisol) foram realizados ciclos de N₂/vácuo. As polimerizações foram realizadas nas temperaturas de 60 e 70 °C com o objetivo de se avaliar a reatividade do complexo sintetizado. Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL do meio reacional com intervalo de 1 hora entre elas, estas foram diluídas em 1 mL de THF e posteriormente analisadas em CG (Cromatografia Gasosa) para os cálculos das conversões e GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) para determinação de suas massas molares e índices de polidispersidade.

Figura 21. Esquema geral para a reação de CMRP do VAc, utilizando-se como iniciador o AIBN e os complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 03)] e [Co^{II}(CAYA 04)].



Fonte: Autor

3.8. Instrumentação e análises

3.8.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR dos precursores, do ligante e do complexo foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr), na região de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando o espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR® — disponível na Central de Laboratórios Didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP. As pastilhas foram preparadas na proporção 1:100 analito/suporte.

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

Os espectros no UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentrações 1,0×10⁻⁴ e 1,0×10⁻⁵ mol L⁻¹ dos compostos em acetato de etila. Foram utilizadas cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente ao Laboratório de

Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM- Laboratório de Catálise Organometálica.

3.8.3. Voltametria Cíclica (CV)

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204[®] pertencente ao laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM). Os voltamogramas cíclicos foram realizados em célula voltamétrica de três eletrodos, contendo um disco estacionário de platina como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹ como eletrodo de referência. O equipamento foi operado pelo *software* Nova 1.10. As medidas dos complexos foram realizadas a uma temperatura de 25°C, sob atmosfera de N₂. Os compostos estavam a 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ em solução de dimetilformamida (DMF), contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte. Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico e catódico ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$). LaCOM- Laboratório de Catálise Organometálica.

3.8.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar e a polidispersidade dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel, utilizando um cromatógrafo líquido Shimadzu Proeminence série 20A[®], equipado com uma bomba LC-20AD[®], um degaseador DGU-20A5[®], um módulo de comunicação CBM-20A[®], um forno CTO-20A[®] e um detector RID-10A[®] conectado a duas colunas PL gel[®] (5 mm MIXED-C[®]: 30 cm, Ø = 7.5 mm, com empacotamento de estireno-divinilbenzeno). O tempo de retenção foi calibrado com padrão de poliestireno monodisperso, utilizando THF grau HPLC como eluente, a 40 °C com velocidade de fluxo igual a 1,0 mL min⁻¹. Para as análises, as amostras dos polímeros foram preparadas por solubilização em THF (quando formadas por gravimetria) ou retiradas

diretamente da reação para, então, serem diluídas em THF seguindo a proporção 1:10 alíquota/solvente. Antes das injeções as amostras foram duplamente filtradas em filtros descartáveis de teflon (\emptyset poros = 0,45 μ m). O volume injetado foi de 20 μ L. LaCOM- Laboratório de Catálise Organometálica.

3.8.5. Cromatografia gasosa (CG)

As conversões das reações de polimerização no acompanhamento cinético da CMRP foram determinadas por cromatografia gasosa. O cromatógrafo gasoso utilizado foi um CG-14B Shimadzu — pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais —, equipado com uma coluna capilar CLH-14 e configurado com temperatura de injetor em 250 °C, com o forno ajustado inicialmente em 40 °C (isoterma de 1 min), com um primeiro aquecimento a uma razão de 10 °C min^{-1} até 100 °C (isoterma de 1 min), seguida de um segundo aquecimento a uma razão de 20 °C min^{-1} até 180 °C (isoterma de 5 min), a uma velocidade linear de 34 cm s^{-1} , utilizando N_2 como gás de arraste. O detector (FID) teve sua temperatura ajustada em 250 °C, utilizando H_2 e ar sintético como gases de queima. Injetou-se 1 μ L de amostra com split 1:10. As amostras foram preparadas por diluição em THF das alíquotas retiradas do meio reacional, seguindo a razão 1:10 analito/solvente.

3.8.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) a 25,0 \pm 0,1 °C, em um espectrofotômetro Bruker DRX-400®, disponível na central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm com relação ao padrão trimetilsilano (TMS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

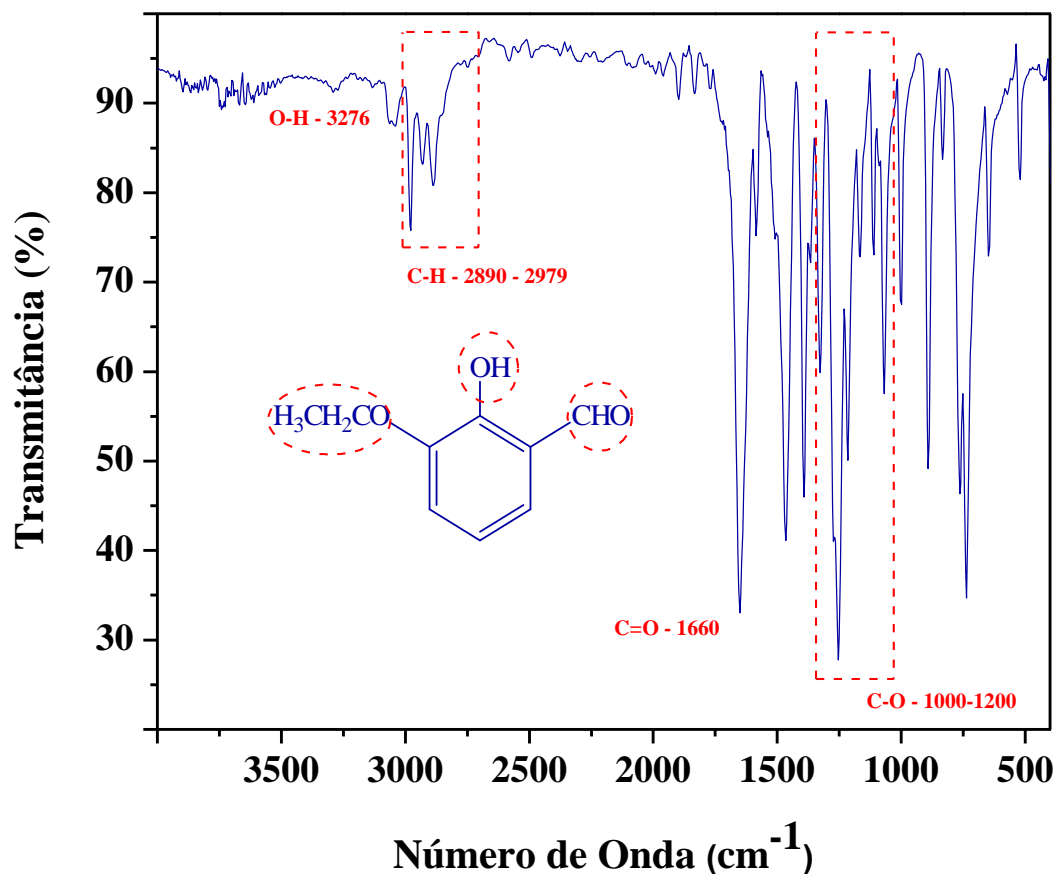
4.1 Caracterização por FTIR

4.1.1. FTIR do Precursor CAYA 01

Os espectros FTIR (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) para o precursor CAYA 01 e os ligantes (CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04) e *seus respectivos complexos*, foram obtidos para confirmação estrutural. Os espectros foram obtidos através da análise em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (Amostra:KBr), utilizando um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Espectro FTIR da molécula de 3-etóxi-salicilaldeído foi obtido para comparação e confirmação da formação do precursor CAYA 01 (Figura 22). No espectro é possível observar as principais bandas características da molécula: 3276 cm^{-1} (estiramento O-H), $2890\text{-}2979\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H), 1660 cm^{-1} (estiramento C=O) e $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-O). Após a reação de diazotização para a formação do precursor 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído é possível observar o aparecimento da banda azo em 1469 cm^{-1} (Figura 23), o que pode ser um indicativo da formação da molécula de interesse.

Figura 22. Espectro FTIR do 3-etóxi-salicilaldeído, em pastilhas de KBr na proporção 1:100.

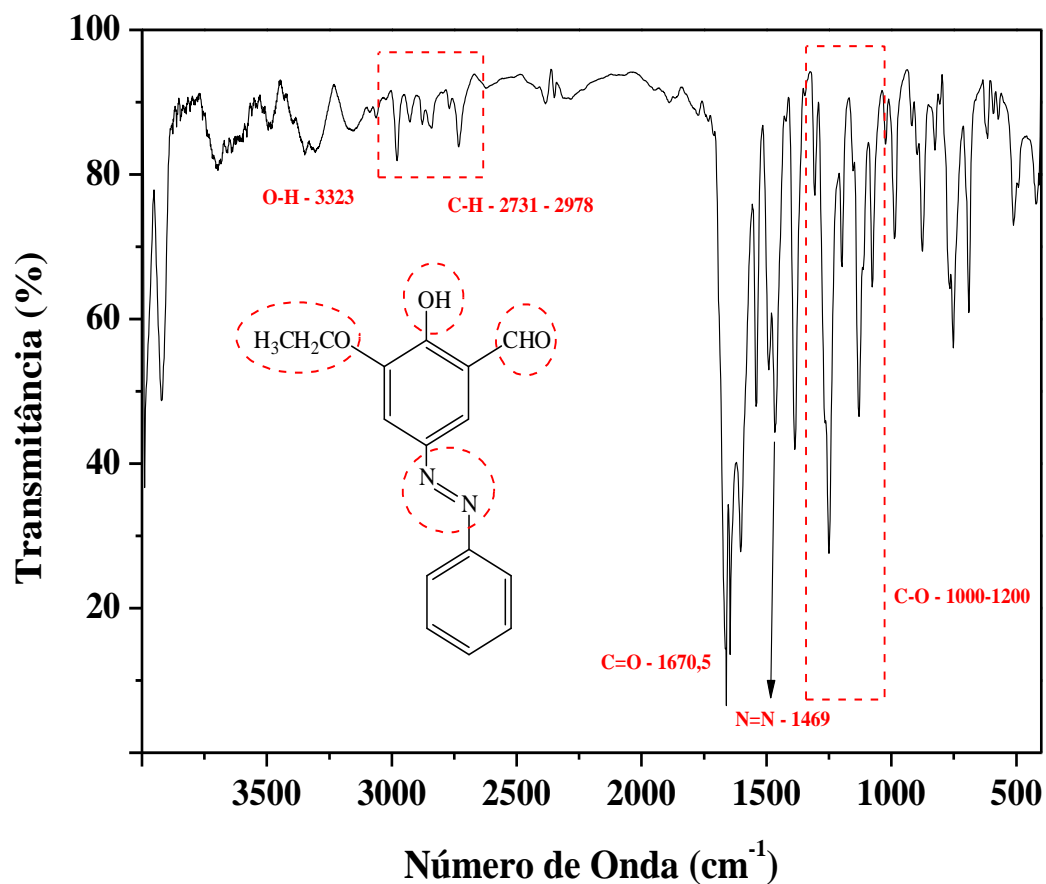


Fonte: Autor

De forma mais detalhada, o espectro FTIR do corante 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído (Figura 23) apresenta uma intensa e estreita banda na frequência de 1670 cm⁻¹, o que caracteriza a ligação -C=O. Esta é uma região específica para sistemas conjugados de carbonila localizada entre 1650-1670 cm⁻¹. As bandas alargadas presentes na região de 3250-3480 cm⁻¹ são referentes à vibração do grupo fenólico no anel aromático (-O-H). As bandas que aparecem entre 1000-1200 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos -C-O do anel aromático e também do substituinte alifático (-OCH₂CH₃). No espectro destaca-se um estiramento -N=N- em 1469 cm⁻¹ indicando a possível copulação do sal de diazônio ao anel aromático na reação de diazotação. (COZZI, 2004) Os valores das bandas referentes a

todas as atribuições estão apresentados na Tabela 2.(ARANHA et al., 2007; REINHARDT et al., 1998).

Figura 23. Espectro FTIR do CAYA 01 em pastilhas de KBr na proporção de 1:100.



Fonte: Autor

Tabela 2. Atribuições e valores das bandas características dos espectros de FTIR para os precursores

Composto	3-Etóxi Saliciladeído	CAYA 01
v (C=O)	1660	1670
v (C-O)	1000-1200	1000-1200
v (C-H)	2890-2979	2731-2978
v (O-H)	3276	3323
v (N=N)	--	1469

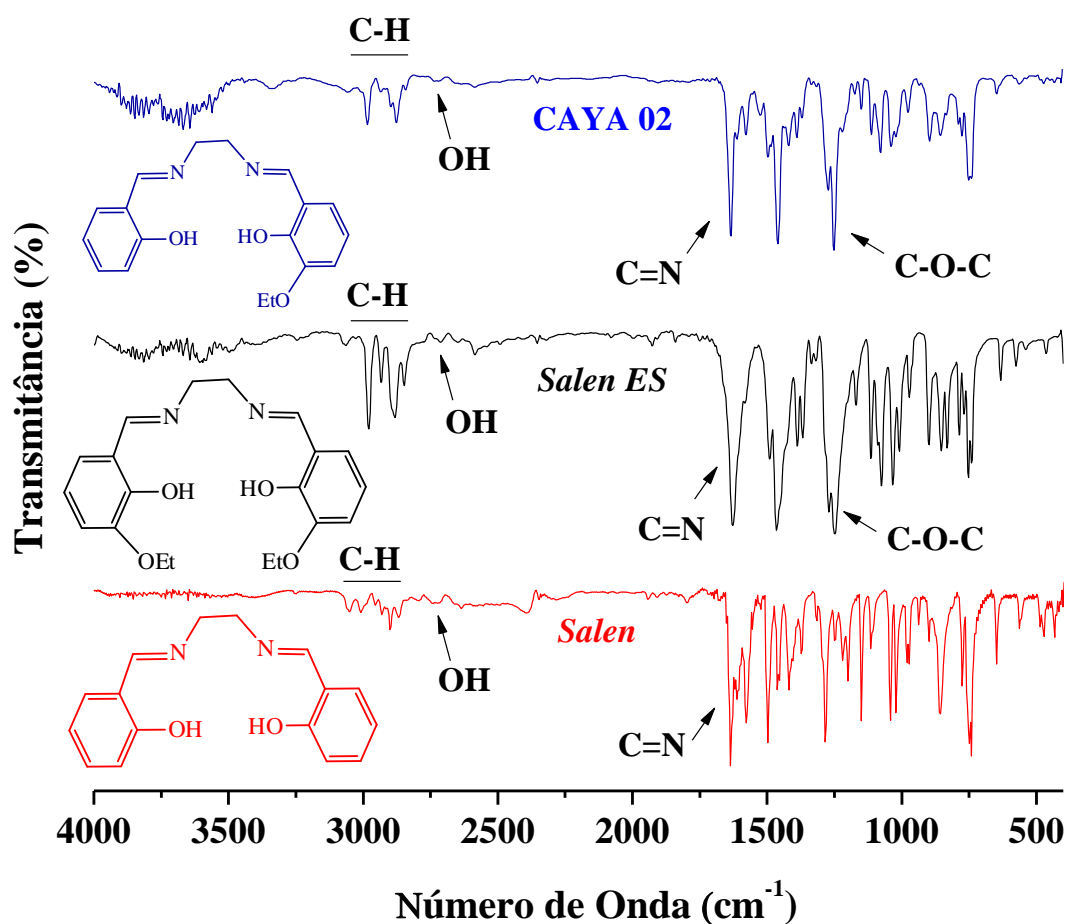
4.1.2. FTIR dos Ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04

Os espectros vibracionais na região do IV dos ligantes *Salen* e *Salophen* não simétricos foram interpretados comparando-se compostos semelhantes, com espectros similares e que já foram relatados na literatura (EMARA et al., 2014; LIU et al., 2018). As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores relacionados aos modos vibracionais característicos destas moléculas, que podem ser corroborados com as Figuras 24 e 26. Dentre os estiramentos está presente o grupamento hidroxila (OH), na forma de bandas mais largas em menores frequências (2700–2800) do que a esperada (3300–3700). Este comportamento pode ser justificado pela interação entre o hidrogênio do grupo fenólico e o par de elétrons livre do grupamento imínico (OH...N=C) enfraquecendo a ligação OH, deslocando para menores valores de número de onda. As bandas referentes aos estiramentos das ligações do hidrogênio ligado ao carbono da imina ((C-H)_{im=CH-}) e (v(C-H)) dos grupos CH, CH₂ e CH₃ alifáticos e CH aromáticos são observadas na região de 3080-2920 cm⁻¹. Entre 1680 e 1600 cm⁻¹, são observadas as bandas referentes ao grupo imina (C=N). Entre 1570-1525 cm⁻¹, identifica bandas referentes às vibrações de estiramentos (v(C-C)) aromáticos. Na região de 1400- 1315 cm⁻¹ apresentam-se as bandas associadas aos estiramentos (v(C-N)). Entre 1310-1235 cm⁻¹, encontram-se bandas referentes aos estiramentos (v(C-O)). As bandas referentes ao estiramento simétrico (v(C-O-C)), aparecem na região de 1090-1060 cm⁻¹ para os compostos com substituintes Etóxi. Entre 735 e 540 cm⁻¹ várias bandas que podem ser atribuídas aos estiramentos (v(C-H)) e às deformações angulares δ(C-H) das ligações alifáticas e a região de 490-470 cm⁻¹, atribuídas às deformações angulares fora do plano das ligações C-H aromático também foram observadas.

Tabela 3. Atribuições e valores das bandas características dos espectros no FTIR para os ligantes CAYA 02 , CAYA 03 e outros ligantes comparativos

Composto	Salen	Salen ES	CAYA 02	CAYA 03
$\nu(\text{C-O})$	--	1071	1081	1092
$\nu(\text{C-N})$	1402	1353	1363	1392
$\nu(\text{C-H})$	2874-2930	2834-2975	2872-2984	2890-2979
$\nu(\text{C=N})$	1632	1625	1634	1641
$\nu(\text{O-H})$	2729	2722	2731	2751
$\nu(\text{C-O-C})$	1281	1259	1260	1251
$\nu(\text{N=N})$	--	--	--	1528

Figura 24. Espectro FTIR do ligante CAYA 02 e outros ligantes comparativos, *Salen ES* e *Salen* em pastilhas de KBr na proporção de 1:100.

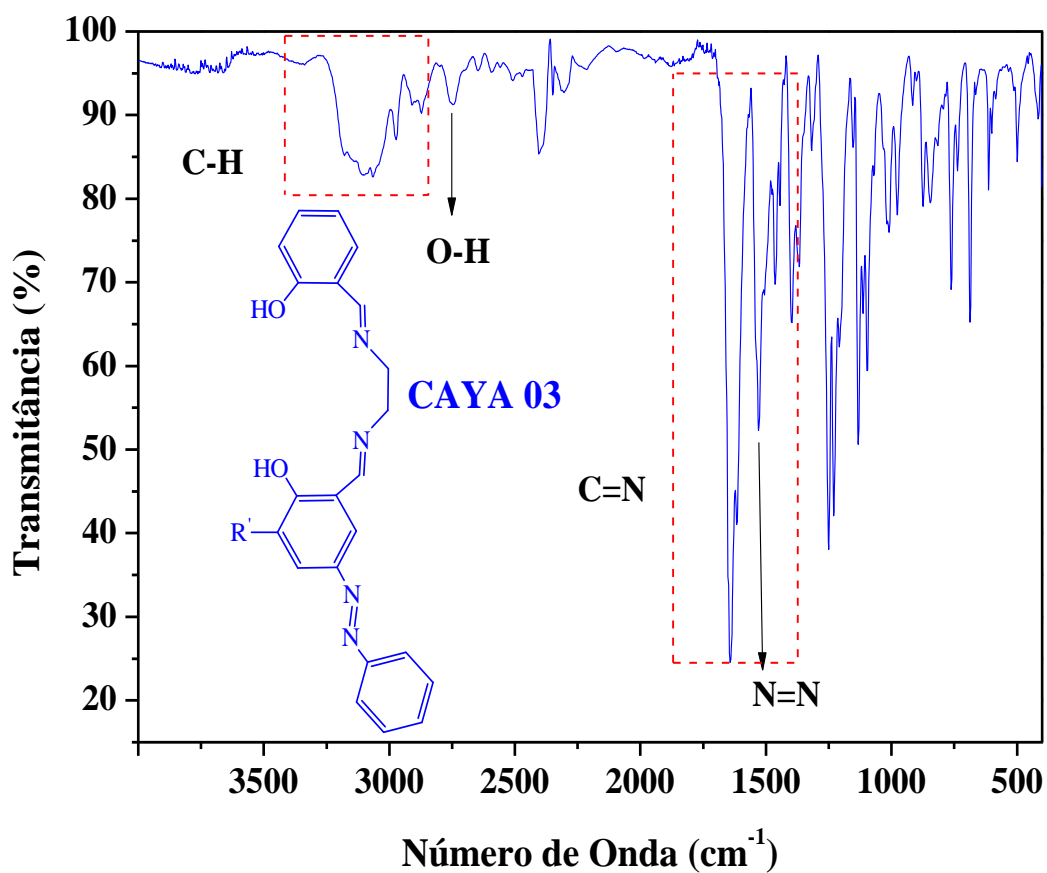


Fonte: Autor

O espectro FTIR para o ligante CAYA 03 livre (Figura 25) apresenta uma banda estreita em 1641 cm^{-1} , a qual é referente ao

estiramento da ligação do grupamento azometina (-C=N-), caracterizando a formação da base de Schiff. Pode-se observar uma segunda banda em 1528 cm^{-1} relacionada à frequência de alongamento do estiramento -N=N- que está presente nos azo-corantes.

Figura 25. Espectro FTIR do composto CAYA 03 em pastilhas de KBr na proporção de 1:100.

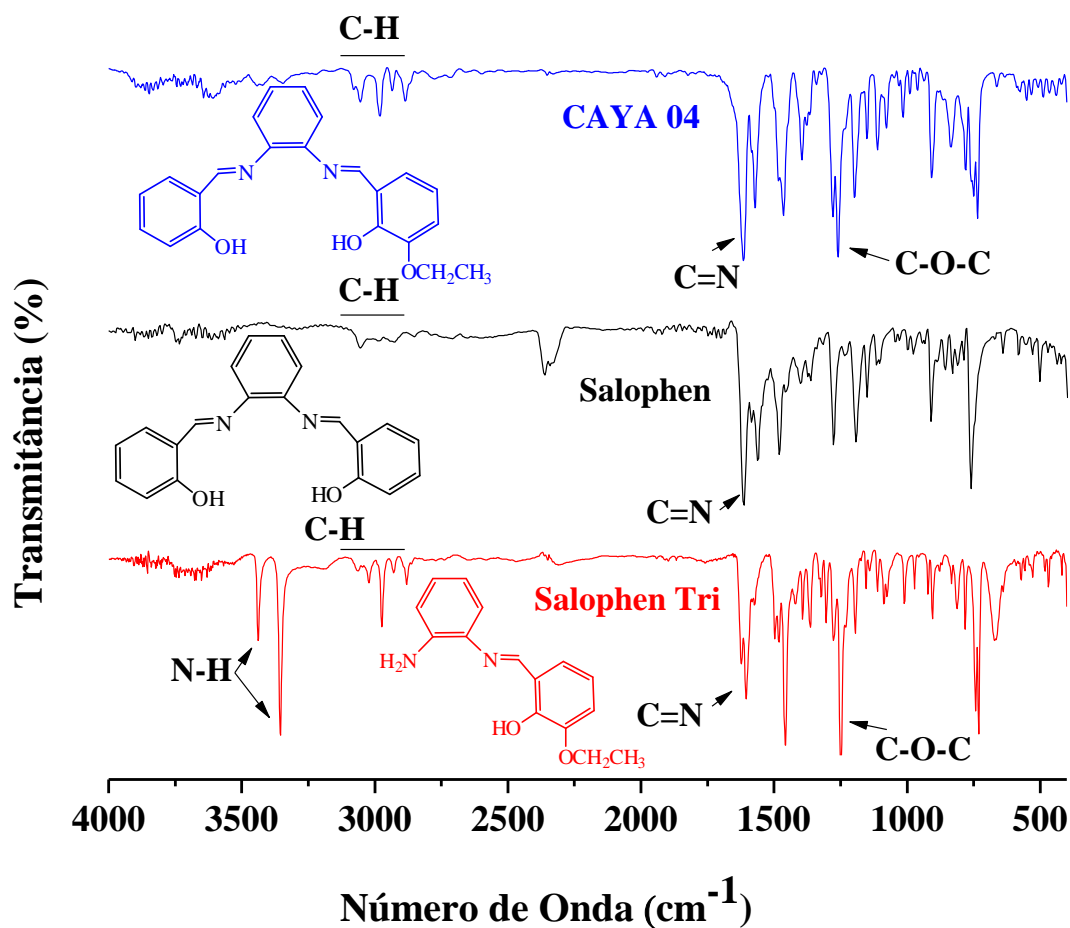


Fonte: Autor

Tabela 4. Atribuições e valores das bandas características dos espectros no FTIR para o ligante CAYA 04 e outros ligantes comparativos

Composto	Salophen	Salophen Tri	CAYA 04
$\nu(\text{C-O-C})$	--	1252	1261
$\nu(\text{C-N})$	1473	1446	1464
$\nu(\text{C-H})$	2935-3055	2963-3064	2870-3073
$\nu(\text{C=N})$	1612	1603	1622
$\nu(\text{O-H})$	2852	2879	2786
$\nu(\text{C-O})$	1092	1076	1085
$\nu(\text{N-H})$	--	3350, 3443	--

Figura 26. Espectro FTIR do ligante CAYA 04 e outros ligantes comparativos Salophen, Salophen Tri em pastilhas de KBr na proporção de 1:100.



Fonte: Autor

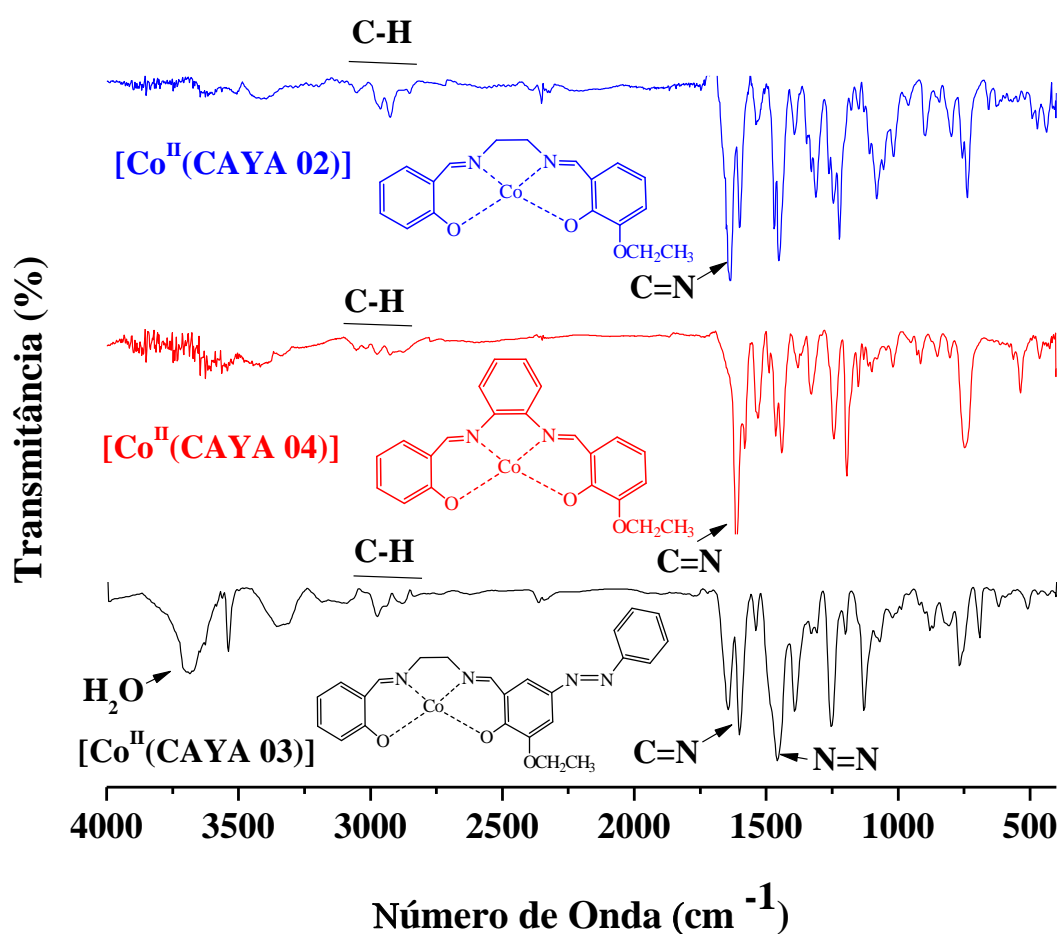
Na Figura 26 pode-se notar que existem duas principais características que diferenciam o espectro do ligante CAYA 04 dos espectros dos ligantes *Salophen* e *Salophen Tri*. A primeira pode-se ser

observada comparando-se os espectros do ligante CAYA 04 com o *Salophen* Tri, em que na região entre 3300-3500 cm^{-1} está presente uma banda referente ao estiramento N-H do grupamento amino livre que pode ser constatada para o ligante *Salophen* Tri e que não encontra-se para o ligante CAYA 04.

A segunda diferença está relacionada com a presença de estiramentos referentes aos grupamentos Etóxi (OCH_2CH_3) na molécula, que pode ser observada para o ligante CAYA 04 e não encontrada para o espectro do ligante *Salophen*.

4.1.3. FTIR Complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 03)], e [Co^{II}(CAYA 04)]

Figura 27. Espectro na Região do FTIR dos complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 04)] e [Co^{II}(CAYA 03)] em pastilhas de KBr na proporção de 1:100.

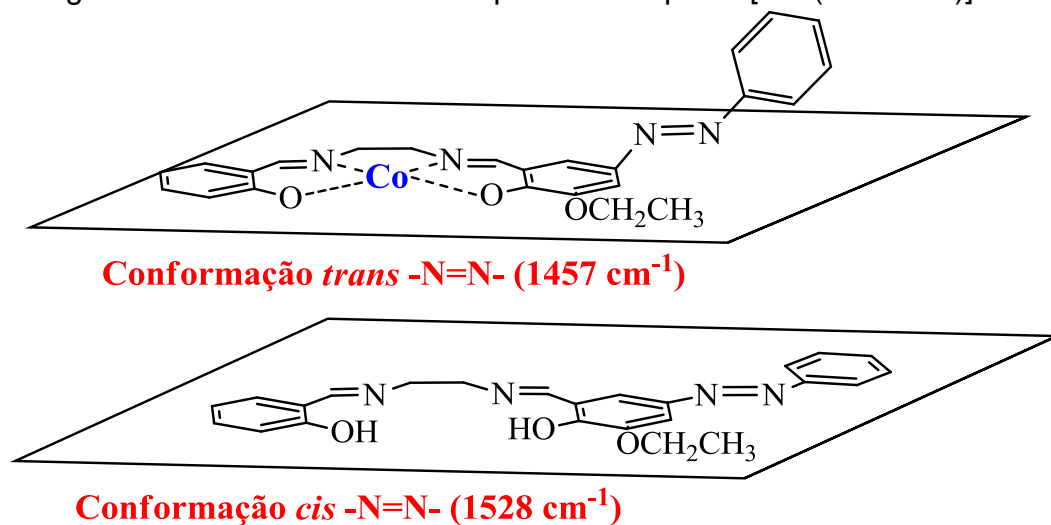


Fonte: Autor

Na Figura 27 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para os complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 04)] e [Co^{II}(CAYA 03)] sintetizados. As bandas em 1640,1644 e 1622 cm⁻¹ são atribuídas ao grupamento azometina dos respectivos complexos, em que se pôde notar que após a coordenação do nitrogênio ao metal observou-se que não há deslocamento para regiões de menores energias

referentes a este estiramento. Isto ocorre devido a um aumento dos níveis de energia do orbital π^* da base de Schiff. Este aumento é provocado pela presença de um grupo doador de densidade eletrônica EtO (etóxi), pois aumentando a energia deste orbital, a interação entre o orbital $d\pi-p\pi^*$ é reduzida diminuindo-se a influência da retrodoação no complexo. (DZIEMBOWSKA; AMBROZIAK; MAJERZ, 2005) A banda em 1457 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento do grupo diazo do ligante para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$. O espectro no IV do complexo apresenta um deslocamento na frequência da ligação $-\text{N}=\text{N}-$, como pode-se observar na Figura 28.

Figura 28. Diferença na conformação para o grupamento Diazo ($-\text{N}=\text{N}-$) do ligante CAYA 03 livre e seu respectivo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$.



Fonte: Autor

A diferença no número de onda do estiramento azo ($-\text{N}=\text{N}-$) no ligante livre (CAYA 03) e seu respectivo complexo ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$) deve-se à conformação em que estes grupos estão em relação a molécula. Para o ligante livre apresentado na Figura 25 observa-se este estiramento na região de 1528 cm^{-1} e está associado à conformação *cis* do substituinte fenil acoplado a molécula através da ligação azo. Em

contrapartida, se o azo estivesse em uma conformação *trans* ao restante da molécula do ligante, seu estiramento seria observado em uma frequência de 1457 cm⁻¹ como foi apresentado na Figura 27 para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)].(SMITH; LOON; BAIRD, 2006)

O espectro do complexo na Figura 27 apresenta uma banda alargada para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)] em torno de 3500 cm⁻¹, (COZZI, 2004) que é atribuída ao grupamento OH da molécula de água coordenada ao centro metálico, enquanto as bandas observadas na região de 788-836 cm⁻¹ e 624-633 cm⁻¹ são atribuídas as moléculas de água coordenadas respectivamente.(SHIMOGORI et al., 2011) As bandas referentes aos estiramentos Co-O e Co-N, aparecem na região entre 480-485 cm⁻¹ e 525-535 cm⁻¹, respectivamente. Estas bandas fornecem informações importantes em relação à coordenação destes átomos ao metal, dando indícios da formação dos complexos de Cobalto(II) não simétricos. Os valores referentes aos estiramentos dos complexos apresentados na Figura 27 estão presentes na Tabela 5.(MENATI et al., 2013; MOHAMED; EL-WAHAB, 2005)

Tabela 5. Valores de bandas características dos espectros de IV dos complexos [Co^{II}(CAYA 02)], [Co^{II}(CAYA 03)] e [Co^{II}(CAYA 04)].

Composto	[Co ^{II} (CAYA 02)]	[Co ^{II} (CAYA 03)]	[Co ^{II} (CAYA 04)]
v(C-H)	2907-3046	2731-2978	2842-3055
v(C=N)	1640	1644	1622
v(C-O-C)	1224	1242	1252
v(C-O)	1094	1067	1094
v(N=N)	--	1457	--
v(Co-N)	539	530	540
v(Co-O)	484	480	485

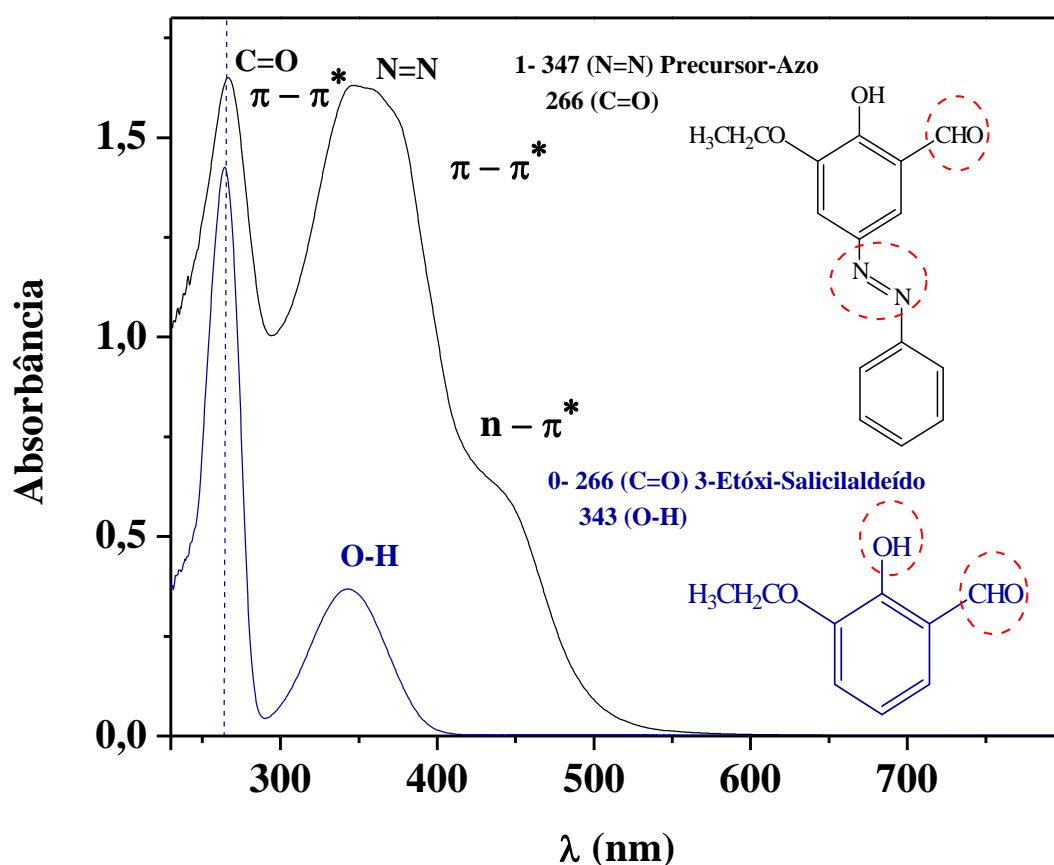
Os espectros de FTIR forneceram indícios da formação dos compostos sintetizados, através da presença de bandas características de cada modo vibracional. Os espectros comparativos apresentados nas figuras entre os ligantes de estudo com outras moléculas similares foram

de extrema importância para identificação de alguns grupos que caracterizam a não simetria da molécula.

4.2. Caracterização por UV-Vis

4.2.1. UV-Vis do Precursor CAYA 01

Figura 29. Espectros no UV-Vis do composto CAYA 01 e do precursor 3-etóxi-salicilaldeído, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹.



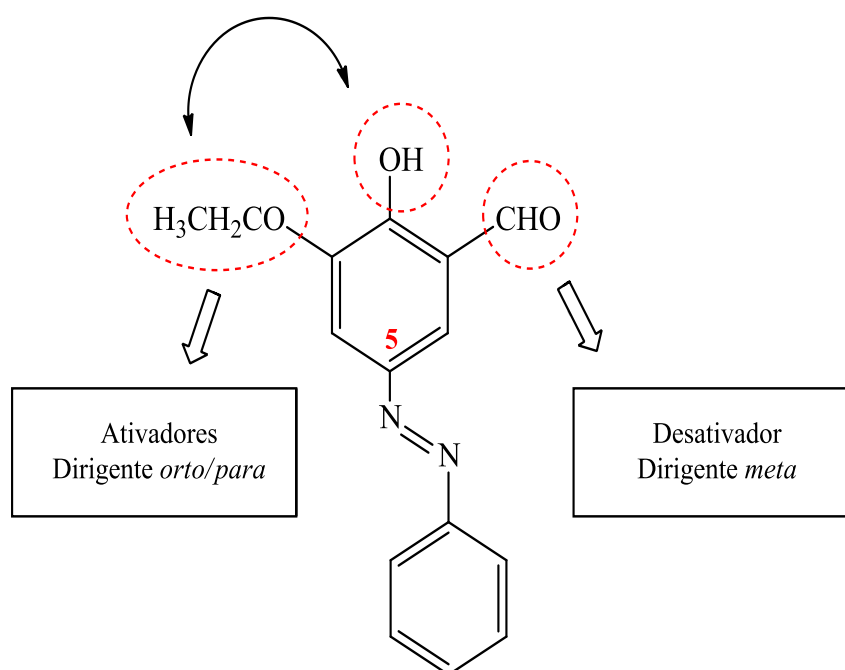
Fonte: Autor

Na Figura 29, estão ilustrados os espectros eletrônicos na região do UV-Vis para a molécula de 3-etóxi-salicilaldeído e para a molécula precursora da base de Schiff assimétrica, 5-fenilazo-3-etóxi-salicilaldeído (CAYA 01). A partir dos espectros de absorção pode-se observar que a banda referente à transição $\pi-\pi^*$ da carbonila/anel aromático (-C=O) com um máximo em 266 nm não sofre nenhum deslocamento após a síntese.

No entanto, uma segunda banda é observada em 347 nm, a qual pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do grupamento azo. (NAKAMOTO, 2008) Esta banda é caracterizada por ser alargada e possuir uma intensidade elevada quando comparada com as outras bandas do espectro. Além disso, um ombro em 444 nm também foi observado no espectro do CAYA 01. Essa banda está relacionada com a transição $n-\pi^*$, que envolve os pares de elétrons desemparelhados do grupamento azo. (JARAD; MAJEED; HUSSEIN, 2018; KHEDR et al., 2005) O grupamento azo presente na molécula é denominado de cromóforo.

Figura 30. Representação dos grupos auxocromos presentes na molécula CAYA 01

Reatividade dos grupos auxocromos



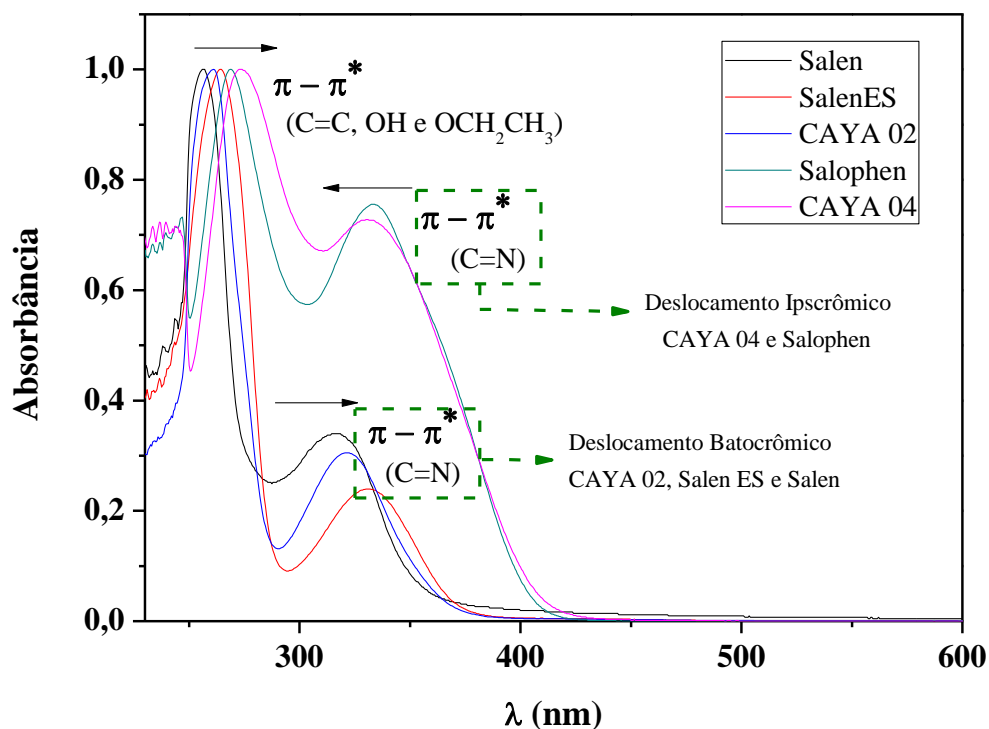
Fonte: Autor

O acoplamento do grupo azo na posição 5 do anel deve-se ao efeito ativador/desativador que os grupos exercem sobre a reatividade no anel aromático. Estes grupos estão apresentados na Figura 30 e são denominados de auxocromos. Observa-se que o anel possui três

substituintes, em que dois deles são ativadores dirigentes *orto/para* (OH e OCH₂CH₃) e um desativador dirigente meta (CHO). O efeito desativador do aldeído e o ativador da hidroxila direcionam para uma maior reatividade justamente na posição 5. Essas características ativadoras/desativadoras influenciam nas transições eletrônicas presentes na molécula. Na literatura sabe-se que azobenzenos apresentam transições eletrônicas relacionadas a ligação –N=N–, que são referentes aos orbitais n- π^* de baixa intensidade e π - π^* de alta intensidade, como pode ser observado na Figura 29. A não sobreposição destas bandas deve-se ao fato do substituinte retirador de densidade eletrônica desfavorecer o efeito doador do grupo hidroxila, que está na posição *para* ao grupo azo. Já estes substituintes doadores influenciar diretamente na sobreposição das bandas referentes a estes orbitais. (CHEN et al., 2008)

4.2.2. UV-Vis dos Ligantes Salen e Salophen

Figura 31. Espectros no UV-Vis dos Ligantes *Salen*, *Salen ES*, CAYA 02, *Salophen* e CAYA 04, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹.



Fonte: Autor

A Figura 31 apresenta uma série de ligantes *Salen* e *Salophen* em que há uma variação dos grupos substituintes etóxi (OCH₂CH₃) presentes na molécula. Os espectros de absorção na região do Uv-Vis foram obtidos utilizando-se como solvente acetato de etila em um intervalo de comprimento de onda de 200-800 nm e posteriormente adequada para uma melhor visualização do espectro.

Estes ligantes apresentam anéis benzênicos, possuindo bandas características em 184, 204, 256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes a C=C. (ZAMIAN; DOCKAL, 1996) Outro grupo que também se encontra ligado ao anel aromático é o C=N, esse grupo não possui absorção no ultravioleta próximo, a menos que esteja em conjugação. Nas bases de Schiff estão presentes transições em 320-410 nm (SZLYK et al., 2002) e 317-370 nm. (ARANHA et al., 2007; SIGNORINI et al., 1996; ZOLEZZI; DECINTI; SPODINE, 1999)

Para os ligantes propostos o intuito foi avaliar comparativamente os espectros eletrônicos obtidos com outros espectros de ligantes similares e verificar qual seria a influência da quantidade dos grupos auxocromos (OCH₂CH₃) doadores de densidade eletrônica em relação às transições características na molécula.

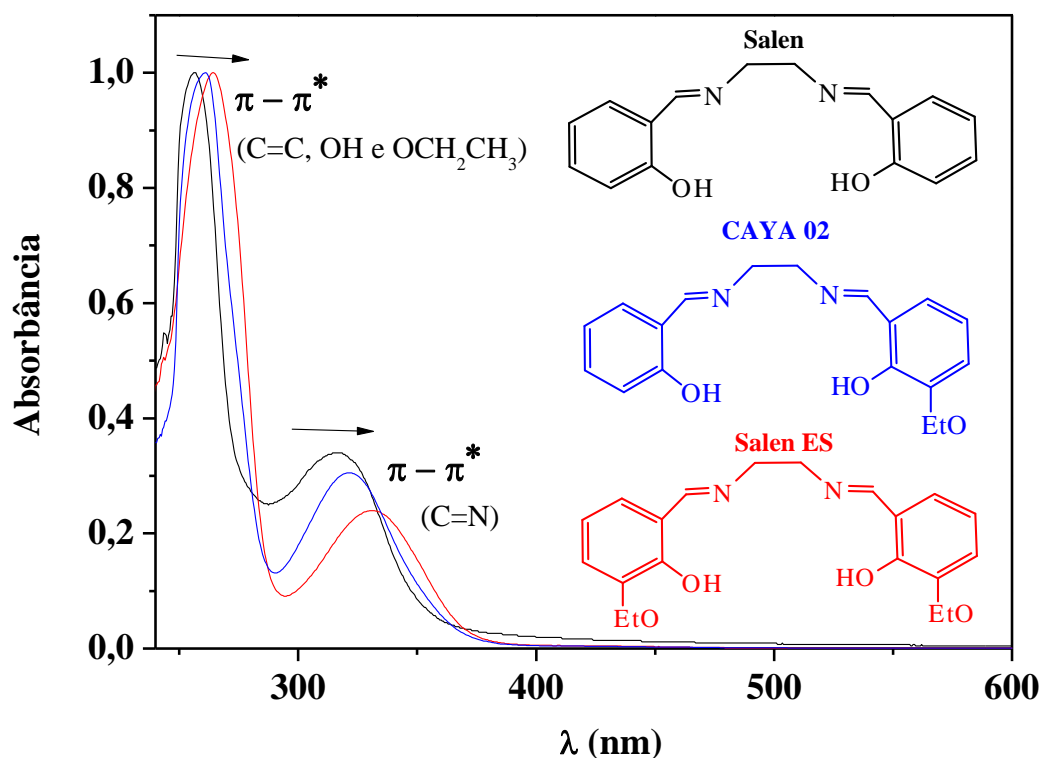
Observa-se que há um deslocamento batocrômico para as transições referentes aos orbitais dos ligantes propostos (CAYA 02, CAYA03 e CAYA 04), os valores referentes para cada molécula estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores das bandas características dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os ligantes *Salen*, CAYA 02, *Salen ES*, CAYA 03, CAYA 04 e *Salophen*.

Ligantes	Bandas (nm) e Atribuições			
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C, OH e OCH ₂ CH ₃)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (N=N)	$n \rightarrow \pi^*$ (N=N)
CAYA 02	261	321,50	--	--
CAYA 03	257	--	335	--
Salen	256,50	317	--	--
Salen ES	264	330,50	--	--
CAYA 04	273,50	330,50	--	--
Salophen	269	333	--	--

Os ligantes *Salen* e *Salophen* são bem conhecidos na literatura por suas transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) do sistema conjugado do anel aromático e $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) do grupo cromóforo, estes compostos foram apresentados apenas com interesse comparativo às bandas dos ligantes sintetizados quando comparados os valores obtidos do composto *Salen*, *Salen ES* e *Salophen* com os valores obtidos para os ligantes propostos nessa dissertação CAYA 02 na classe dos ligantes contendo diamina saturada, e para CAYA 04 na classe contendo diamina aromática, percebe-se a influência que esses substituintes possuem nas respectivas transições eletrônicas.

Figura 32. Espectros no UV-Vis do Ligante *Salen*, CAYA 02 e *Salen ES*, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹

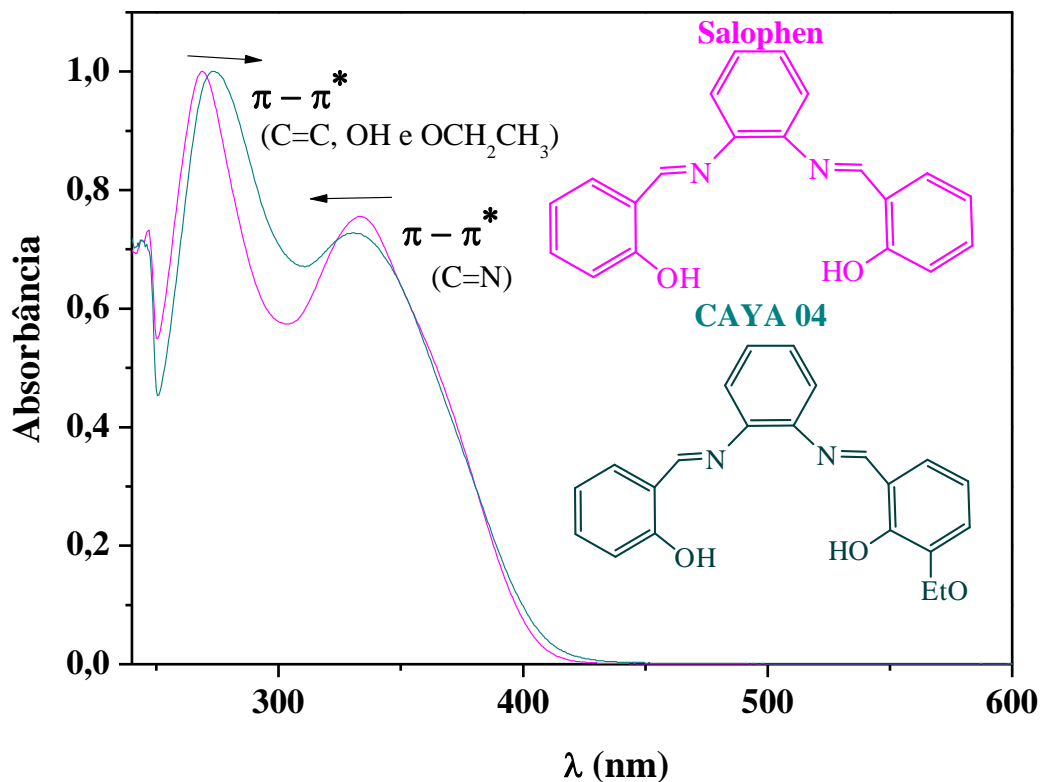


Fonte: Autor

Na Figura 32 os valores obtidos para o ligante CAYA 02 são de 261 e 322 nm respectivamente para $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N), e para um

dos ligantes comparativos *Salen ES* (contém dois substituintes etóxi na molécula) os respectivos valores envolvendo a promoção destes elétrons são 265 e 334 nm. Este deslocamento só é possível devido à capacidade doadora de densidade eletrônica deste substituinte. Juntamente com a hidroxila (OH) são denominados grupos auxocromos na molécula, e possuem pares de elétrons livres, os quais compartilham com o sistema π conjugado no anel aromático, facilitando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, causando deslocamento no comprimento de onda. (PAVIA et al., 2012)

Figura 33. Espectros no UV-Vis do Ligante *Salophen*, e CAYA 04, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹.



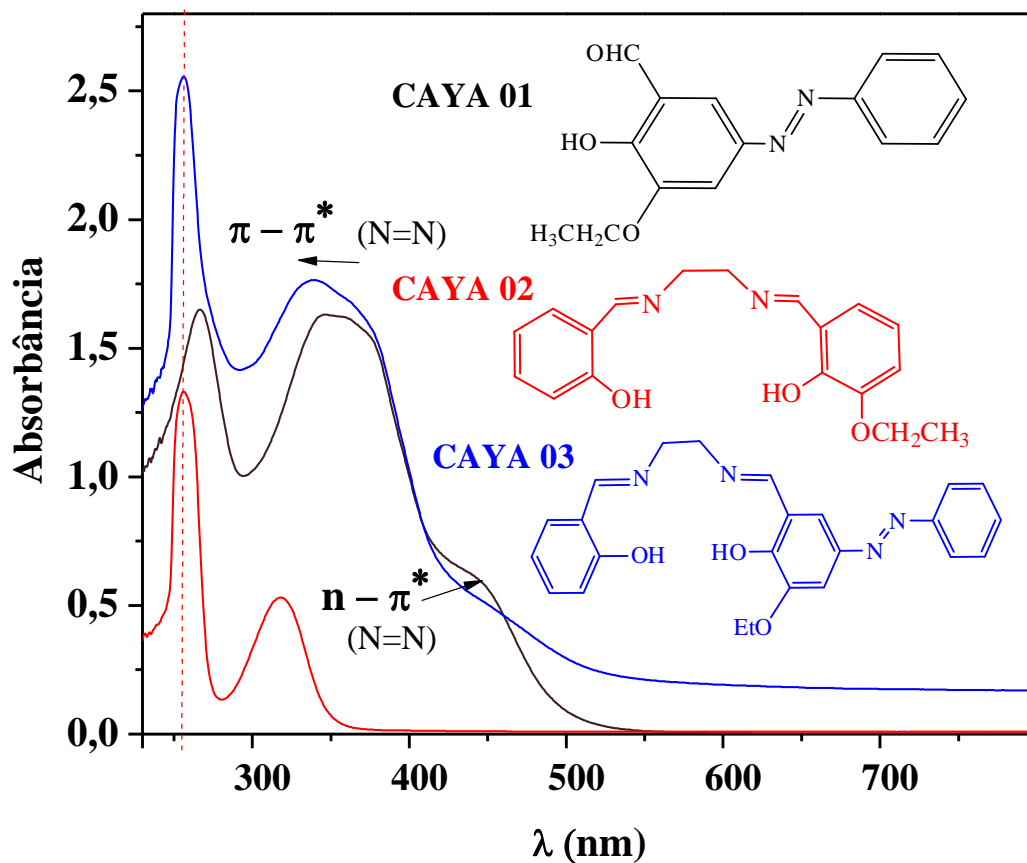
Fonte: Autor

Na Figura 33 pode-se observar este comportamento apenas para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo as transições aromáticas C=C para os compostos contendo diaminas aromáticas, as quais teriam influência direta dos grupos auxocromos. Em contrapartida a este comportamento

apresenta-se a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupamento azometina (C=N) do ligante CAYA 04, com um deslocamento hipsocrômico (maiores energias). Este comportamento pode estar diretamente relacionado ao anel aromático ligado ao nitrogênio da imina, retirando densidade através do fenômeno de ressonância fazendo com que necessite de uma maior energia para promoção destes elétrons deslocando para menores comprimentos de onda.

As transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são observadas em sistemas possuindo heteroátomos com pares de elétrons não ligantes, associados a sistemas insaturados, sendo o caso das iminas presentes nas bases de Schiff. Tais bandas são observadas em regiões de menor energia quando comparadas às demais transições dos ligantes na faixa entre 350 a 410 nm. Para as iminas alifáticas apresentam-se em regiões de menor energia e possuem baixas intensidades. No entanto, ao analisarmos os espectros na região do UV-Vis na Figura 32 não é possível encontrá-las. Esse comportamento pode estar relacionado ao efeito causado pelo solvente ou até mesmo a concentração que foi realizada nas análises, visto que para o ligante *Salen* em outros solventes foi possível observar essas transições. No caso das iminas aromáticas estas transições estão presentes na forma de ombros das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) de menor energia como podem ser observadas na Figura 33.

Figura 34. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos CAYA 01, CAYA 02 e CAYA 03, em acetato de etila na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹.

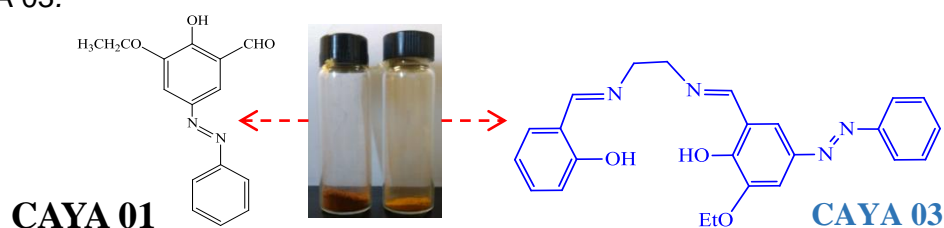


Fonte: Autor

Na Figura 34, estão representados os espectros UV-Vis dos compostos CAYA 01, CAYA 02 e CAYA 03. Comparando os compostos CAYA 01 e CAYA 03, observa-se um deslocamento hipsocrômico de 12 nm da banda referente à transição eletrônica $\pi - \pi^*$ do grupamento azo (-N=N-), caracterizado como o grupo cromóforo da molécula. Isso se deve ao aumento da deslocalização eletrônica com a formação da base de Schiff, aumentando a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO e conseqüentemente a energia de transição relacionada a esses orbitais. Este deslocamento influenciou diretamente na coloração apresentada pelos compostos após a formação da base de Schiff assimétrica. Anteriormente o composto 1 apresentava uma coloração marrom e ao

final da reação apresentou uma coloração alaranjada (Figura 35). Esta nova coloração está diretamente relacionada ao tipo de azo composto que foi formado após a reação de adição nucleofílica. Esse composto classifica-se como aminoazobenzeno, onde a capacidade doadora de elétrons dos substituintes na posição *orto* ou *para* em relação ao cromóforo faz com que as bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ aproximem-se ou sobreponham-se umas às outras na região do UV-Vis. Estas moléculas tem por característica apresentar coloração laranja.(CASADOT et al., 2003)

Figura 35. Comparação entre a coloração do precursor CAYA 01 e o ligante CAYA 03.



Fonte: Autor

Comparando os espectros no UV-Vis dos compostos CAYA 02 e CAYA 03 observa-se que não há deslocamento no comprimento de onda da banda referente à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ do grupamento imínico ($-C=N$) presente em 257 nm. No entanto, nota-se um deslocamento entre 200–300 nm quando se compara os espectros dos compostos 1 e 2 com o espectro obtido para o composto 3. Este deslocamento sugere o desaparecimento da banda referente a carbonila ($-C=O$) presente em 266 nm para o composto 1 como apresentado na Figura 28. Esta banda é característica do grupamento aldeído presente no precursor

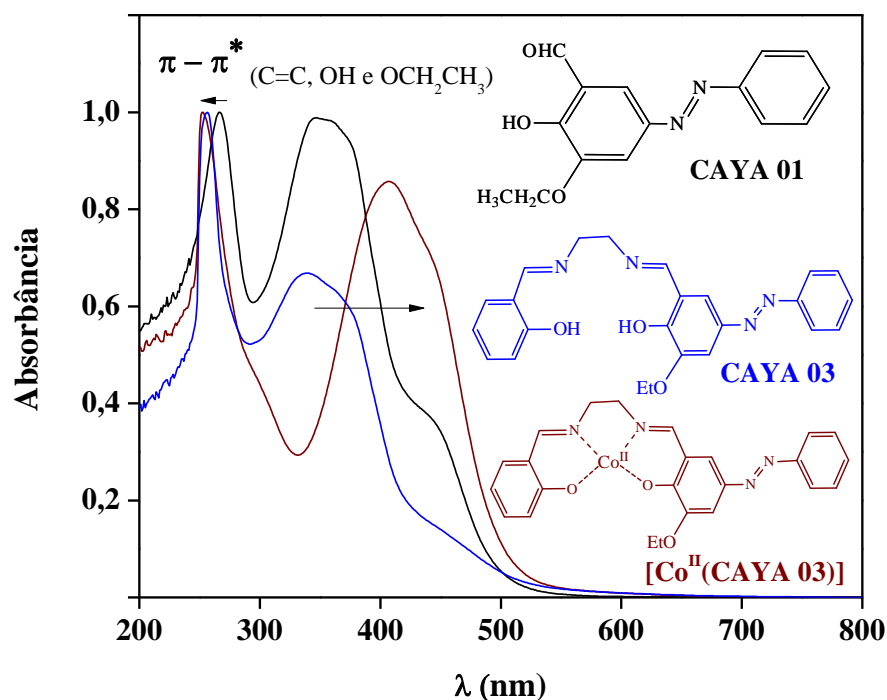
A banda em torno de 300-424 nm surgiu de uma transição envolvendo migração eletrônica ao longo de todo o sistema conjugado do ligante, envolvendo anéis aromáticos e o grupamento azo na molécula. A amplitude da banda de CT intramolecular é bastante comum para corantes azo ou compostos azometina contendo uma hidroxila em

oposição à ligação -N=N- ou C=N no anel aromático. A terceira banda observada entre 430-500 nm pode ser atribuída a uma transição eletrônica $n-\pi^*$ do cromóforo azo-aromático. (ZOLLINGER, 2003) Assim, esses deslocamentos indicam uma possível formação do ligante proposto e corroboraram com os dados dos espectros FTIR.

4.2.3. UV-Vis complexos de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$

Na Figura 36, comparando-se os espectros do precursor CAYA 01 do ligante CAYA 03 e seu respectivo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$, pode-se notar um deslocamento considerável de 72 nm da banda referente ao grupamento -N=N-. Esse deslocamento batocrômico é um forte indício da coordenação do ligante ao metal de interesse.

Figura 36. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos CAYA 01, CAYA 03 e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ em acetato de etila na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



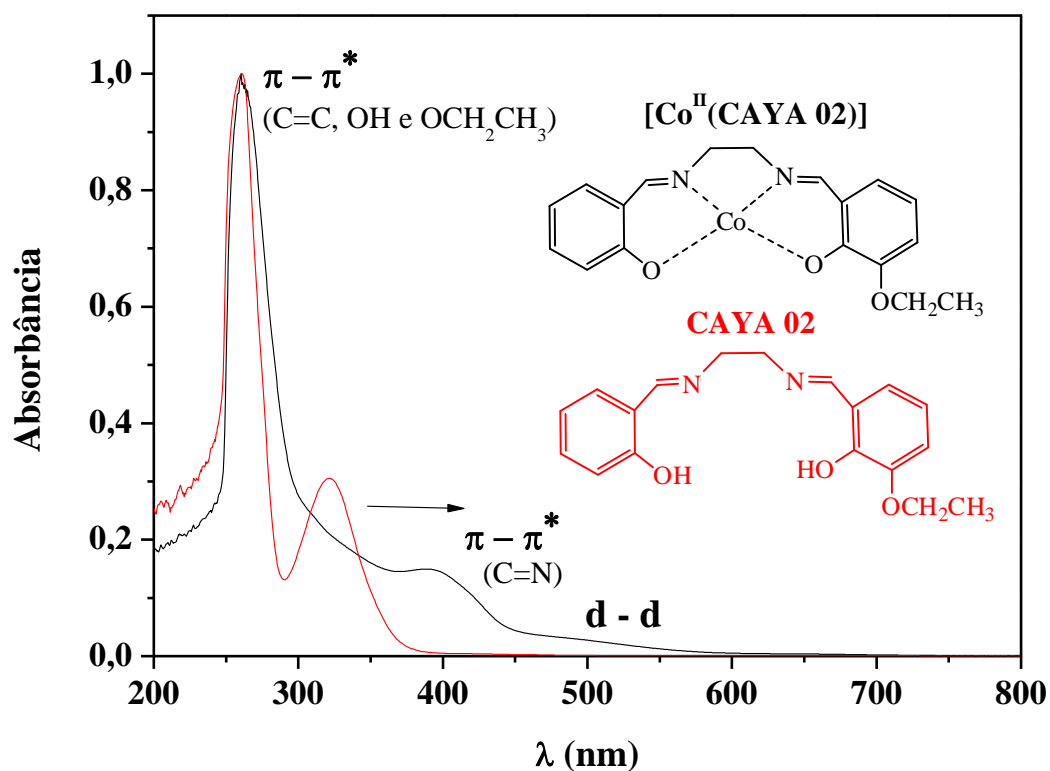
Fonte: Autor

Para o complexo [Co^{II}(CAYA 03) foram realizados estudos de espectroscopia na região do UV-Vis para maiores concentrações com o intuito de se observar as *transições d-d*. Essas bandas não puderam ser identificadas justamente pela presença de um substituinte altamente doador de densidade eletrônica OEt (etóxi). Isto ocorre porque grupos retiradores de elétrons diminuem a energia dos orbitais *d* através de interações π e aumentam a energia das excitações *d*→*d*, enquanto grupos doadores de elétrons tendem a fazer o inverso.(BROWN; GRANNEMAN, 1975) Outro fator que pode influenciar na não identificação destas bandas é devido à grande intensidade de absorvância apresentada para a transições referentes ao grupamento azo (-N=N-). Os comprimentos de onda nos máximos de absorção para os compostos de cobalto estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores das bandas características dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis

Complexos	Bandas (nm) e Atribuições			
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C, OH e OCH ₂ CH ₃)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (N=N)	d→d
[Co ^{II} (CAYA 04)]	255	386	--	493
[Co ^{II} (CAYA 02)]	261	391	--	499
[Co ^{II} (CAYA 03)]	254	--	409	--

Figura 37. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis comparativo entre ligante CAYA 02 e complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA 02})]$, em acetato de etila na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



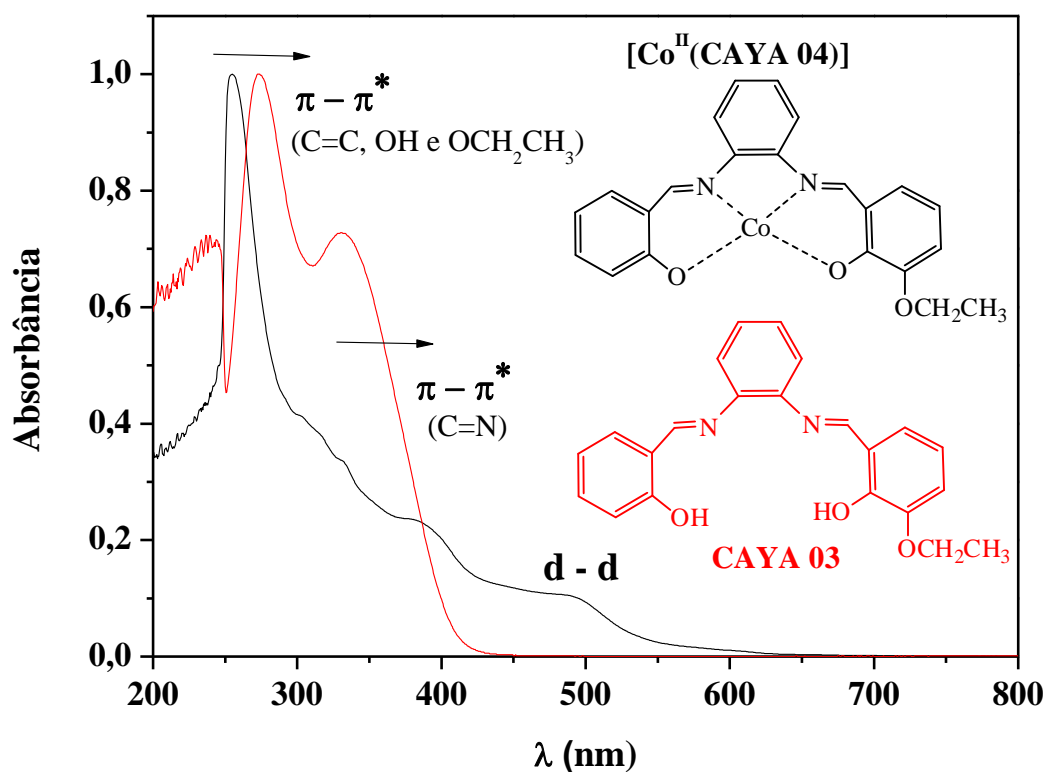
Fonte: Autor

. Quando comparados os espectros obtidos para o ligante CAYA 02 e o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA 02})]$ apresentados na Figura 37, nota-se um deslocamento batocrômico da banda referente as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo o grupamento imina da ordem de 73,5 nm fornecendo um indício de sua coordenação ao centro metálico de cobalto o mesmo não foi observado para as transições envolvendo os grupos substituintes na molécula (OH, OCH_2CH_3 e C=C).

Para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA 04})]$ apresentado na Figura 38 observa-se um deslocamento batocrômico (em maiores comprimentos de onda) relacionado transição eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ da imina (C=N) em 386 nm, e um deslocamento hipocrômico para a transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ relativo aos substituintes (OH, OCH_2CH_3), na região de 255 nm. Estes

deslocamentos são da ordem de 52 e 19 nm respectivamente para cada transição quando comparados os ligante CAYA 04 e o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$.

Figura 38. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis comparativo entre ligante CAYA 04 e complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$, em acetato de etila na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor

Nas Figuras 37 e 38 na região entre 450 a 600 nm, pode-se observar o aparecimento de bandas que estão associadas às transições $d \rightarrow d$. Estas são menos energéticas e localizam-se em menores valores de comprimento de onda, quando comparadas com as demais transições eletrônicas presentes na molécula. De acordo com as intensidades destas bandas para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, observa-se que para o primeiro complexo citado há um aumento da intensidade destas bandas, que pode estar diretamente relacionado a presença do anel aromático ligado aos nitrogênios provenientes da diamina, visto que

substituintes retiradores de densidade eletrônica favorecem o aparecimento desta transição $d \rightarrow d$. Para o complexo [Co^{II}(CAYA 04)] apresentado na Figura 36 apresentou uma nova transição quando comparada ao ligante denominada de $d \rightarrow d$ em 493 nm

Após as análises dos espectros na região do UV-Vis apresentados na Figura 31, pôde-se comparar os gráficos obtidos para moléculas similares aos ligantes de estudo, e assim constatar sua formação devido aos deslocamentos das bandas referentes às transições eletrônicas características para cada molécula. A possível evidência da formação do ligante foi corroborada com os espectros posteriores dos complexos, em que observa-se deslocamentos batocrômicos e hipsocrômicos específicos para cada molécula de acordo com a influência exercida pelos seus substituintes, tal como o aparecimento de bandas relacionadas às transições $d \rightarrow d$ diretamente associadas ao centro metálico de cobalto.

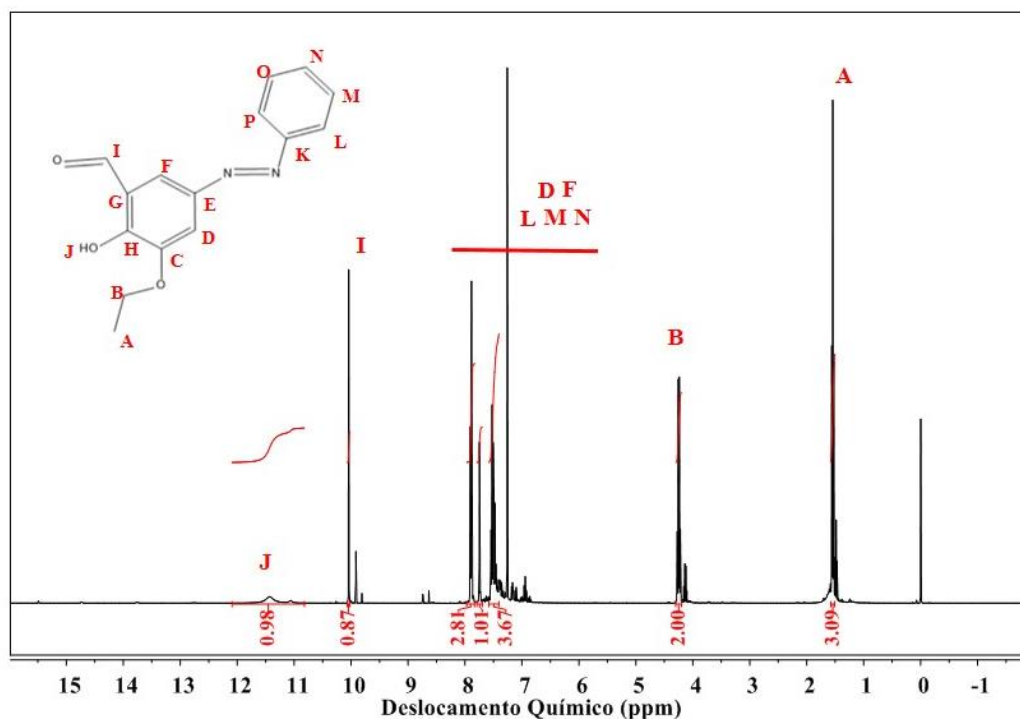
4. 3. Caracterização por RMN de ¹H

4. 3. 1. RMN precursor CAYA 01

Foram analisados os espectros de RMN ¹H para o precursor CAYA 01, com a finalidade de atribuir as quantidades de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura da molécula. Todas as atribuições foram feitas com base na literatura e em espectros teóricos, simulados no programa ChemDraw Ultra 12.0®.

Na Tabela 8 estão listados os valores em ppm, obtidos para os deslocamentos químicos do precursor. Os valores tabelados podem ser corroborados com o espectro apresentado na Figura 37, o qual se relaciona com a blindagem dos núcleos de hidrogênios presentes na molécula.

Figura 39. Espectro de RMN ^1H do precursor CAYA 01



Fonte: Autor

Na Figura 39 São observados os sinais dos deslocamentos químicos que foram integrados para se quantificar os hidrogênios na molécula. Inicialmente em 1,54 e 4,25 ppm estão presentes os sinais relacionados ao substituinte etóxi, em que o primeiro está associado ao CH_3 e o segundo ao CH_2 . Os sinais apresentados em 7,74 e 7,88 ppm estão relacionados aos hidrogênios presentes no anel aromático que contém o grupamento aldeído; juntamente a estes sinais encontram-se outros três que se relacionam com o anel aromático proveniente do azoacoplamento, com valores entre 7,50, 7,52 e 7,90 ppm. Os últimos sinais relacionam-se com os hidrogênios mais ácidos presentes na molécula atribuídos aos grupamentos aldeídos (CHO) e hidroxila (OH) que são caracterizados pelos respectivos valores em 10,04 e 11,4 ppm. (KAMAZANI; SALEK SOLTANI; ZONOUZI, 2016)

Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C para o precursor CAYA 01.

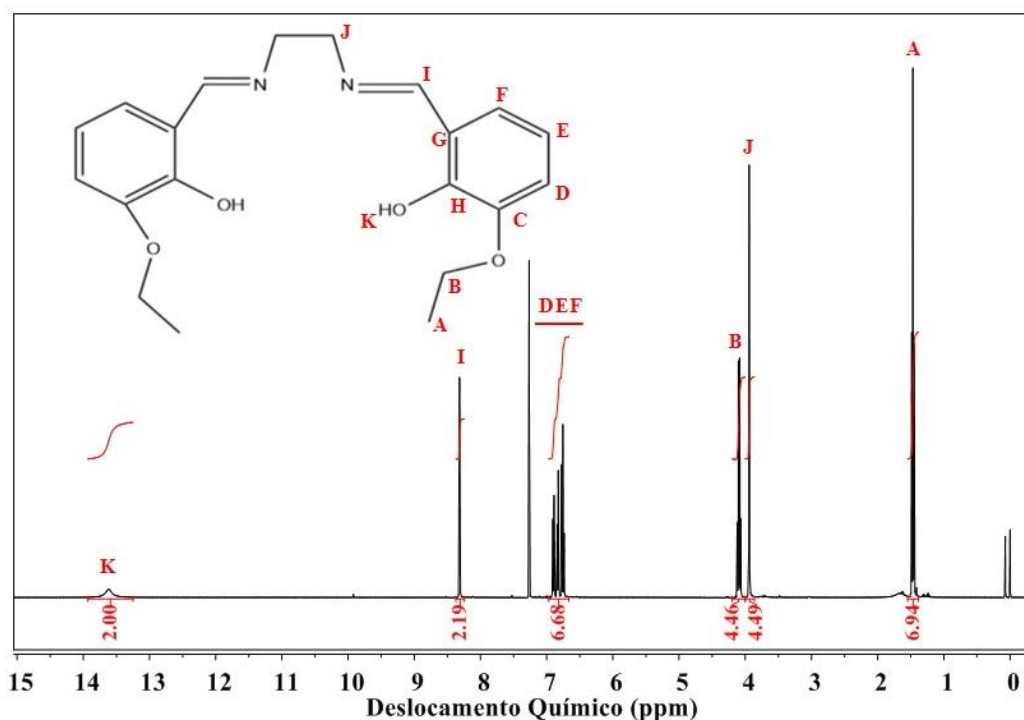
Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
CAYA 01	A –CH ₃	1.54
	B –CH ₂	4.25
	C	--
	D – Ar-CHO	7.74
	E	--
	F – Ar-CHO	7.88
	G	--
	H	--
	I – CHO	10.04
	J – OH	11.4
	K	--
	L – Ar-N=N	7.90
	M – Ar-N=N	7.52
	N – Ar-N=N	7.50
	O	M
P	L	

4. 3. 2. RMN dos Ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04

Para se evidenciar a formação dos ligantes não simétricos propostos, primeiramente foi realizada a síntese de um ligante *Salen* tetradentado Simétrico (*Salen ES*) e outro precursor tridentado *Salophen* Tri. O intuito desta primeira análise era verificar quais seriam os sinais referentes ao deslocamento químico para uma molécula simétrica do ligante tetradentado e do ligante tridentado, a fim de comparar com os dados obtidos para as sínteses dos ligantes não simétricos.

Na Tabela 9 tem-se os valores (em ppm) obtidos para os deslocamentos químicos do ligante *Salen ES* (ligante simétrico). Os valores tabelados podem ser comparados com os espectros apresentados na Figura 40, em que o espectro se relaciona com a blindagem dos núcleos de hidrogênio presentes em *Salen ES*.

Figura 40. Espectro de RMN ^1H do ligante *Salen ES*



Fonte: Autor

Na Figura 40 podem ser observados os sinais que representam os deslocamentos químicos referentes a cada hidrogênio e sua posição na molécula, estes foram quantificados através das integrações destes sinais. Inicialmente em 1,45 e 4,08 ppm estão presentes os sinais relacionados ao substituinte etóxi, em que o primeiro está associado ao CH_3 e o segundo ao CH_2 . Em 3,94 ppm verifica-se um sinal dos hidrogênios metilênicos da ligação entre carbono e nitrogênio proveniente do precursor etilenodiamina. Os sinais apresentados em 6,90, 6,75 e 6,83 ppm estão relacionados aos hidrogênios presentes no anel aromático. Os últimos sinais relacionam-se com os hidrogênios mais ácidos presentes na molécula referentes aos grupamentos azometina ($\text{C}=\text{N}$) e hidroxí (OH) que são caracterizados pelos respectivos sinais em 8,32 e 13,6 ppm. (BERMEJO et al., 2007; HAZRA et al., 2016; NEJO et al., 2011)

Tabela 9. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C para o ligante *Salen ES*.

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
Salen ES	A – CH_3	1.45
	B – CH_2	4.08
	C	--
	D – Ar	6.90
	E – Ar	6.75
	F – Ar	6.83
	G	--
	H	--
	I – $\text{C}=\text{N}$	8.32
	J – $\text{C}-\text{N}$	3.94
	K – OH	13.6

A partir dos valores apresentados na Tabela 9, pode-se comparar com os valores obtidos para os ligantes CAYA 02 e CAYA 03 presentes na Tabela 11 e 12 respectivamente. Verificou-se uma notável diferença em relação aos sinais dos grupamentos hidroxila (O-H) e imina (H-C=N) em compostos assimétricos quando comparados a compostos simétricos. Para as bases de Schiff não simétricas propostas, os prótons de grupamentos OH dos grupos fenólicos aparecem em diferentes valores em *ppm* de deslocamento químico. Para o ligante CAYA 02 os hidrogênios das hidroxilas (Figura 41) estão representados pelas letras K e T na Tabela 10 e são respectivamente 13,62 e 13,2 ppm.(NEJO; KOLAWOLE; NEJO, 2010) Estes sinais apresentam-se em valores diferentes, este comportamento pode ser explicado devido à presença do grupo etóxi como substituinte em um dos lados da molécula ocasionando uma maior desblindagem do hidrogênio próximo a ele, deslocando para maior valor de deslocamento químico.

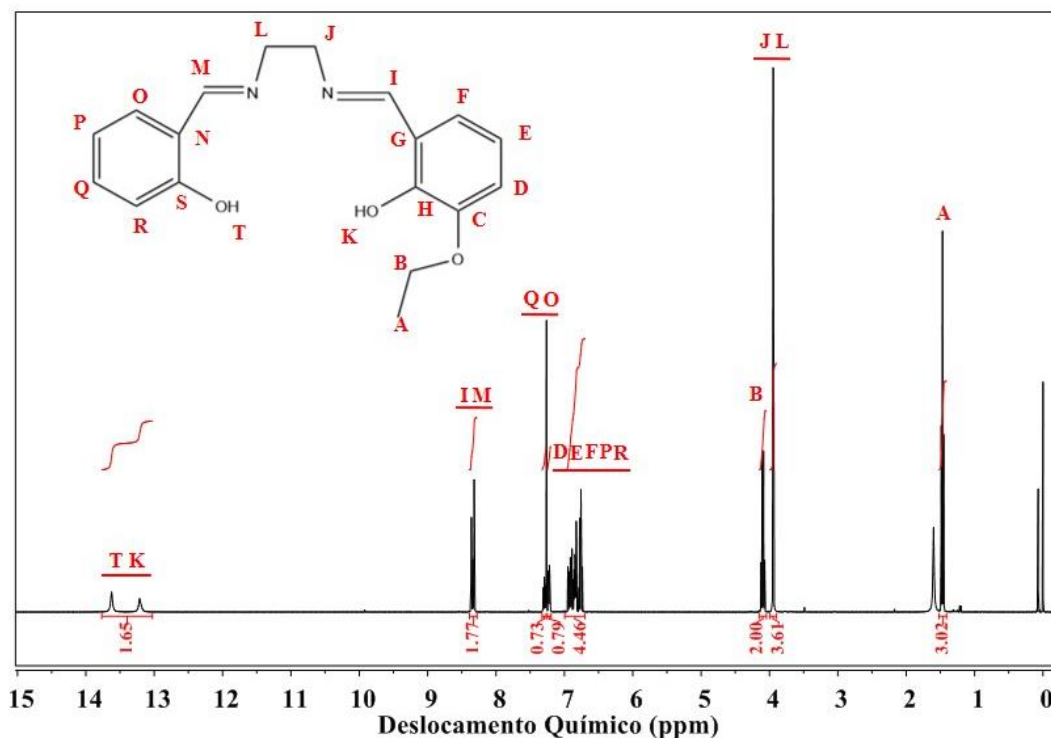
Para o ligante CAYA 03 apresentado na Figura 42, pode-se observar o mesmo comportamento do ligante CAYA 02, em que os valores apresentados referentes ao deslocamento químico para as hidroxilas estão presentes na Tabela 11 pelas letras T e J e seus respectivos valores são 13,2 e 13,62 ppm. Outra diferença observada

para a molécula CAYA 03, está associada ao aparecimento de alguns sinais relacionados ao anel aromático proveniente do azo-acoplamento. Os valores estão apresentados na Tabela 11 e foram identificados pelas letras V, W e X.

Tabela 10. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante CAYA 02 .

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
CAYA 02	A – CH ₃	1.47
	B – CH ₂	4.10
	C	--
	D –Ar(EtO)	6.90
	E – Ar(EtO)	6.75
	F – Ar(EtO)	6.84
	G	--
	H	--
	I–C=N(EtO)	8.32
	J–C–N(EtO)	3.95
	K–OH(EtO)	13.62
	L– C–N	J
	M– C=N	8.36
	N	--
	O– Ar	7.22
	P– Ar	6.82
	Q– Ar	7.30
R– Ar	6.92	
S	--	
T– OH	13.2	

Figura 41. Espectro de RMN ^1H do ligante CAYA 02



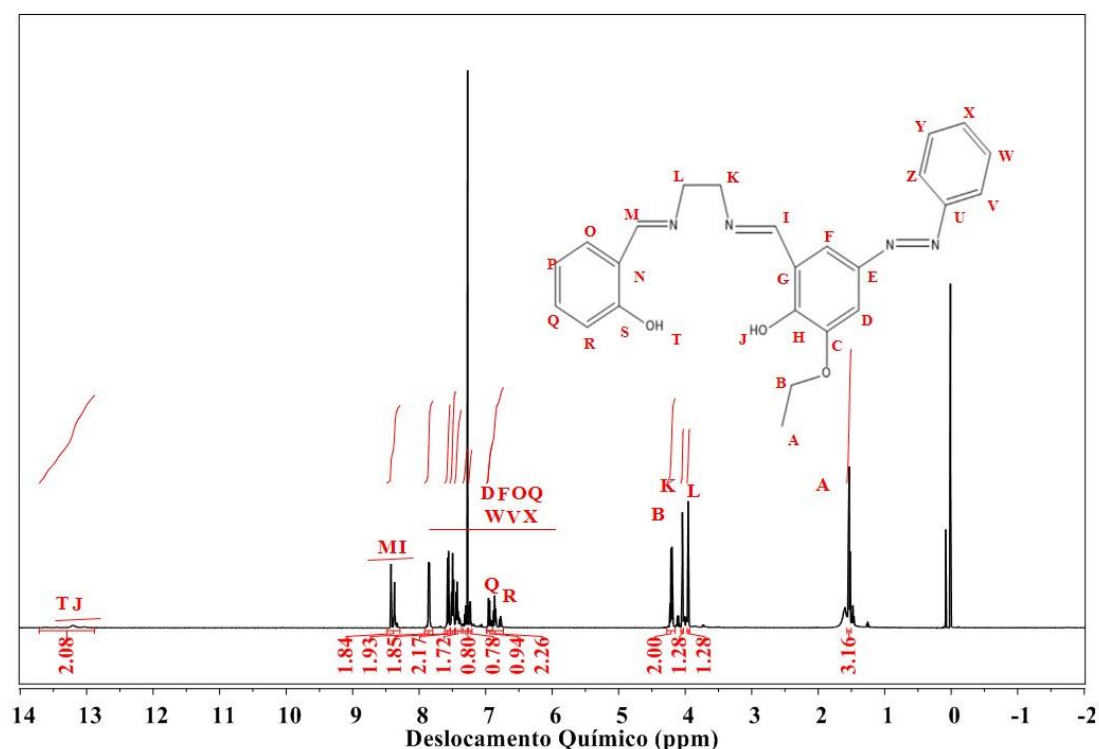
Fonte: Autor

Tabela 11. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante CAYA 03 .

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
CAYA 03	A- CH_3	1.53
	B- CH_2	4.21
	C	--
	D- Ar(EtO)	7.56
	E	--
	F- Ar(EtO)	7.57
	G	--
	H	--
	I-C=N(EtO)	8.42
	J-OH(EtO)	13.62
	K-C-N(EtO)	4.04
	L-C-N	3.95
	M-C=N	8.37
	N	--
	O-Ar	7.24
	P-Ar	6.88
	Q-Ar	7.30
R-Ar	6.94	
S	--	

T-OH	13.2
U	--
V-Ar(N=N)	7.85
W-Ar(N=N)	7.50
X-Ar(N=N)	7.43
Y-Ar(N=N)	W
Z-Ar(N=N)	V

Figura 42. Espectro de RMN ¹H do ligante CAYA 03



Fonte: Autor

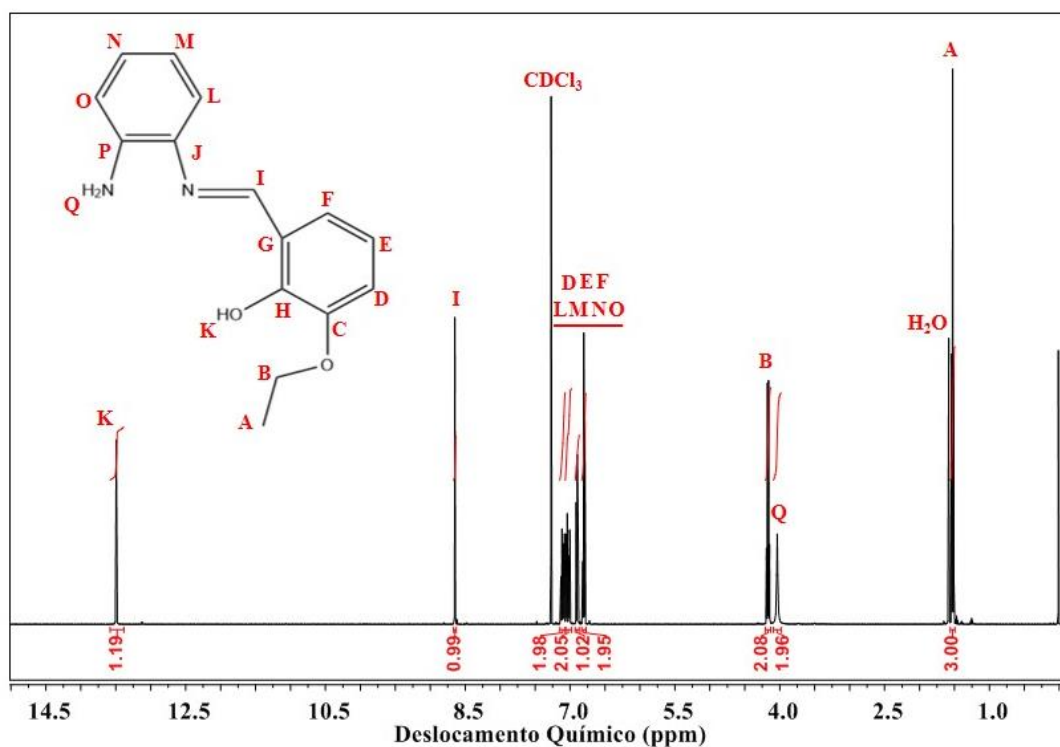
A Figura 43 apresenta o espectro RMN do ligante Tridentado *Salophen Tri*, os valores de deslocamento químico (Tabela 12) para o substituinte etóxi em 1,53 e 4,17 ppm. Para a caracterização da formação da imina (C=N) há o aparecimento de um sinal 8,65 ppm fornecendo indício de uma reação de adição nucleofílica e formação da ligação azometina. Também foi atribuído um sinal relacionado ao grupamento hidroxila em 13,49 ppm, este sinal caracterizado como hidrogênio mais ácido na molécula. O diferencial do espectro obtido na Figura 41 e que nos auxilia para uma posterior confirmação do ligante CAYA 04, está na

presença de um sinal em 4,04 ppm que evidencia a presença dos hidrogênios do grupamento amino na molécula. Seu aparecimento indica que apenas uma das aminas reagiu através de um mecanismo de adição nucleofílica e que esta molécula não se trata de uma base de Schiff tetradentada. (HORMNIRUN et al., 2006)

Tabela 12. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante Salophen Tri .

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
Salophen Tri	A-CH ₃	1.53
	B-CH ₂	4.17
	C	--
	D-Ar(EtO)	7.00
	E-Ar(EtO)	6.89
	F-Ar(EtO)	7.04
	G	--
	H	--
	I-C=N	8.65
	J-C-N(EtO)	--
	K-OH	13.49
	L-Ar(NH ₂)	6.78
	M-Ar(NH ₂)	7.10
	N-Ar(NH ₂)	6.80
	O-Ar(NH ₂)	7.07
	P	--
	Q-NH ₂	4.04

Figura 43. Espectro de RMN ^1H do ligante *Salophen Tri*



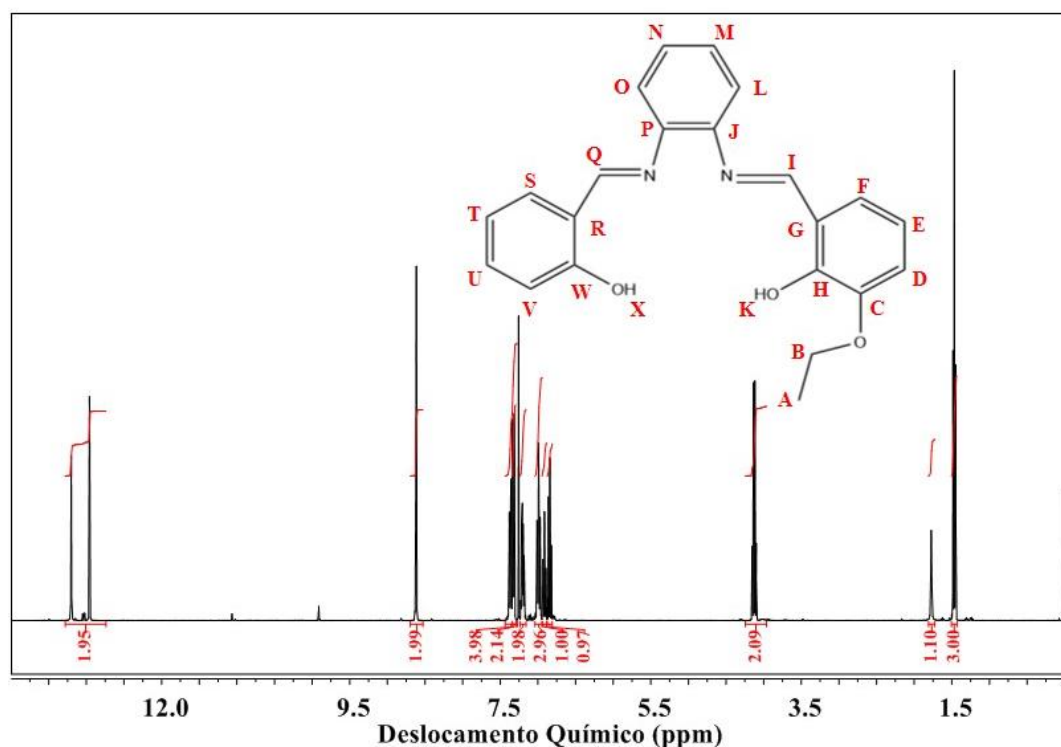
Fonte: Autor

Na Figura 44 está representado o espectro de RMN de ^1H do ligante CAYA 04, e seus valores de deslocamento químico estão presentes na Tabela 13. Quando comparado o espectro RMN ^1H do ligante CAYA 04 (Figura 44) com o espectro do ligante *Salophen Tri* (Figura 43) pode-se notar que a principal diferença é o aparecimento de dois sinais relacionados aos grupos hidroxilas na molécula. Essa diferença indica a formação do ligante tetradentado não simétrico, assim como a presença destes grupos em diferentes ambientes químicos, caracterizados pelas letras K e X, em que estão presentes na Tabela 14 respectivamente em 13,20 e 12,96 ppm. (PLITT et al., 2005)

Tabela 13. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante CAYA 04.

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
CAYA 04	A-CH ₃	1.47
	B-CH ₂	4.13
	C	--
	D-Ar(EtO)	6.98
	E-Ar(EtO)	6.84
	F-Ar(EtO)	6.99
	G	--
	H	--
	I-C=N(EtO)	8.61
	J	--
	K-OH(EtO)	13.20
	L-Ar(C-N)	7.31
	M-Ar(C-N)	7.19
	N-Ar(C-N)	M
	O-Ar(C-N)	L
	P	-
	Q-C=N	8.62
	R	--
	S-Ar	7.37
	T-Ar	6.91
U-Ar	7.34	
V-Ar	7.00	
W	--	
X-OH	12.96	

Figura 44. Espectro de RMN ^1H do ligante CAYA 04



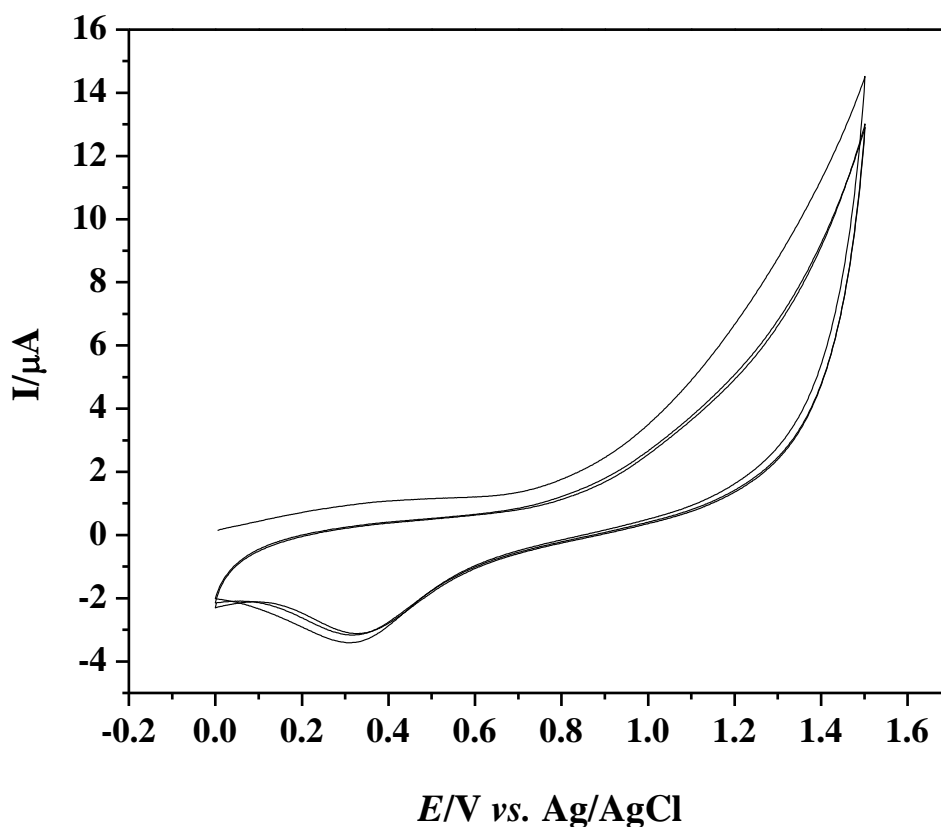
Fonte: Autor

4. 4. Caracterização por Voltametria Cíclica

A eficiência mediadora de um complexo, no controle da CMRP, depende, entre outras propriedades, das características eletroquímicas deste complexo. O equilíbrio de ativação/desativação das espécies participantes do mecanismo da polimerização está diretamente relacionado ao equilíbrio redox que o complexo de cobalto sofre ao ir para o estado de oxidação Co^{III} (quando a espécie dormente é formada, deslocando o equilíbrio no sentido da desativação dos radicais poliméricos) e ao voltar para o estado de oxidação Co^{II} (quando, por clivagem homolítica da ligação $\text{Co}-\text{C}$, as espécies radicalares são novamente formadas, deslocando o equilíbrio no sentido da ativação e dando continuidade à polimerização). Por isso a importância do estudo por voltametria cíclica e análise do comportamento eletroquímico dos complexos sintetizados.

Primeiramente foi realizada a voltametria cíclica apenas do solvente DMF (dimetilformamida) contendo o eletrólito de suporte TBAPF6 em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 45). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos aplicando 3 ciclos em um intervalo de potencial de 0 a $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Figura 45. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de 0 a $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

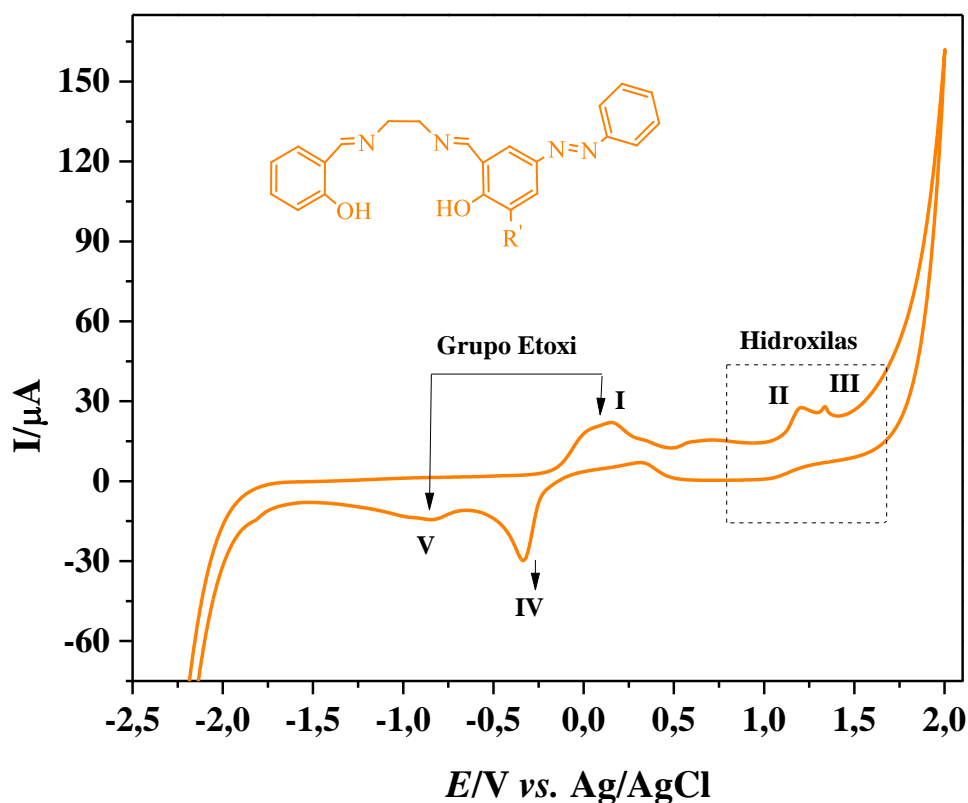


Fonte: Autor

Os precursores e o complexo sintetizado foram caracterizados por voltametria cíclica em solução de DMF, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF6. A partir do voltamograma cíclico do ligante livre CAYA 03, apresentado na Figura 46, evidencia-se que o ligante é eletroativo no intervalo de potencial de $-2,5$ a $+2,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em solvente DMF. O voltamograma apresenta três processos de oxidação e dois de redução. O processo de

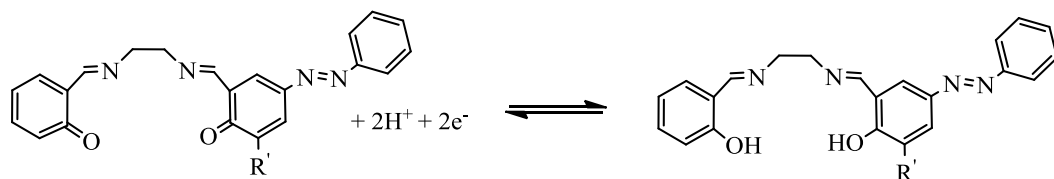
oxidação observado em $E_{paI} = 0,17$ V pode ser atribuído à oxidação do grupo etóxi (OCH_2CH_3) presente na posição 3 do anel aromático, enquanto que os outros dois processos observados em $E_{paII} = 1,2$ e $E_{paIII} = 1,34$ V Ag/AgCl, podem ser atribuídos à oxidação dos fenóis para semiquinona e também à oxidação do grupamento diazo $R-N=N-R$. Pode-se dizer que os processos II e III estão envolvidos com a oxidação dos grupos hidroxila da molécula para formação das semiquinonas conforme ilustrado Figura 44. Em potenciais acima de 1,0 V estes processos ocorrem em duas etapas, sendo possível observar a desprotonação e a transferência eletrônica (Figura 47). (ASADI et al., 2005) Os mesmos processos são evidenciados para os ligantes CAYA 02 e CAYA 04 como apresentado na Figura 48.

Figura 46. Voltamograma cíclico do ligante CAYA 04 livre em solução de DMF, em eletrólito suporte TBAPF6 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de -2,5 a 2,0 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .



Fonte: Autor

Figura 47. Representação da formação do par hidroxila/semiquinona.



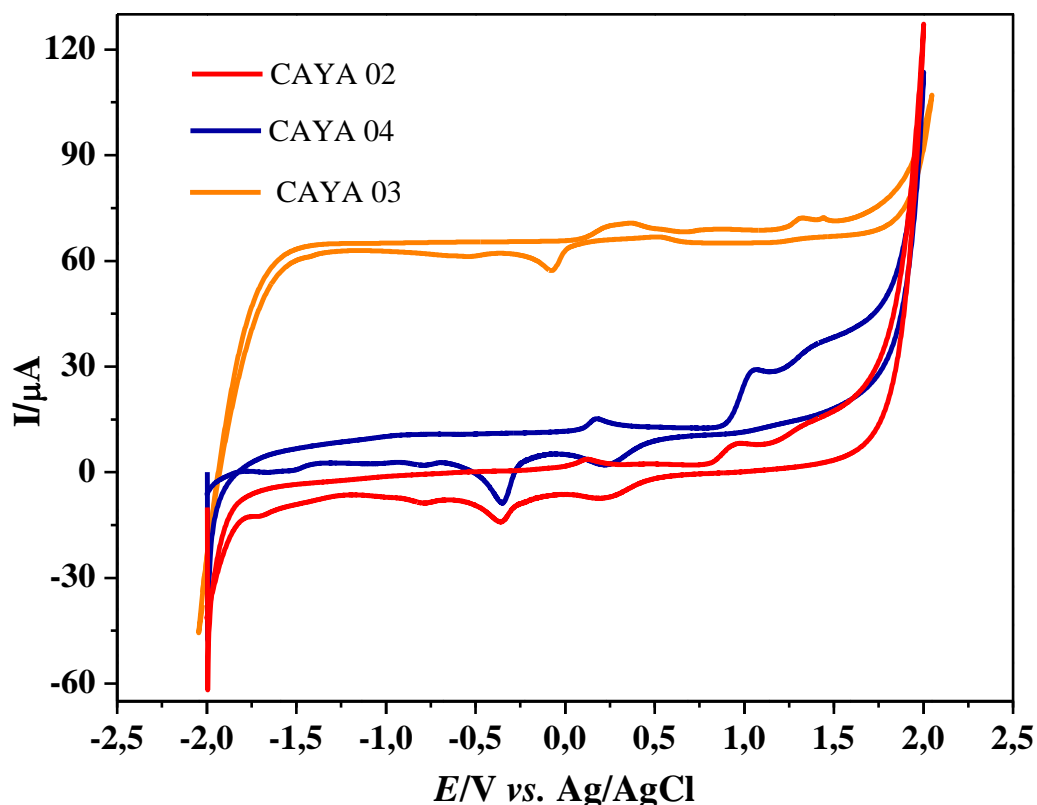
Fonte: Autor

Os processos de redução são observados em $E_{pcIV} = -0,34$ e $E_{pcV} = -0,86$ V vsAg/AgCl, respectivamente. O primeiro é atribuído à redução da função semiquinona, azo, ou imina, enquanto o último atribui-se à redução do grupo etóxi. No entanto, Betchtold reportou em 2001, que o pico catódico IV pode também ser referente à redução do grupo diazo. (OURARI; AGGOUN, 2015) Os valores de potenciais obtidos estão sumarizados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de potenciais eletroquímicos para o ligante Azo-Salen.

Ligante	Voltametria Cíclica – E (V) vs Ag/AgCl				
	E_{pal}	E_{pall}	E_{palll}	E_{pcIV}	E_{pcV}
CAYA 02	0,13	0,98	1,30	-0,37	-0,80
CAYA 04	0,18	1,05	1,41	-0,35	-0,81
CAYA 03	0,17	1,2	1,34	-0,34	-0,86

Figura 48. Voltamogramas cíclicos dos ligantes CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04 livre em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de 0,1 mol L⁻¹, aplicando um intervalo de potencial de -2,5 a 2,0 V vs Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹.

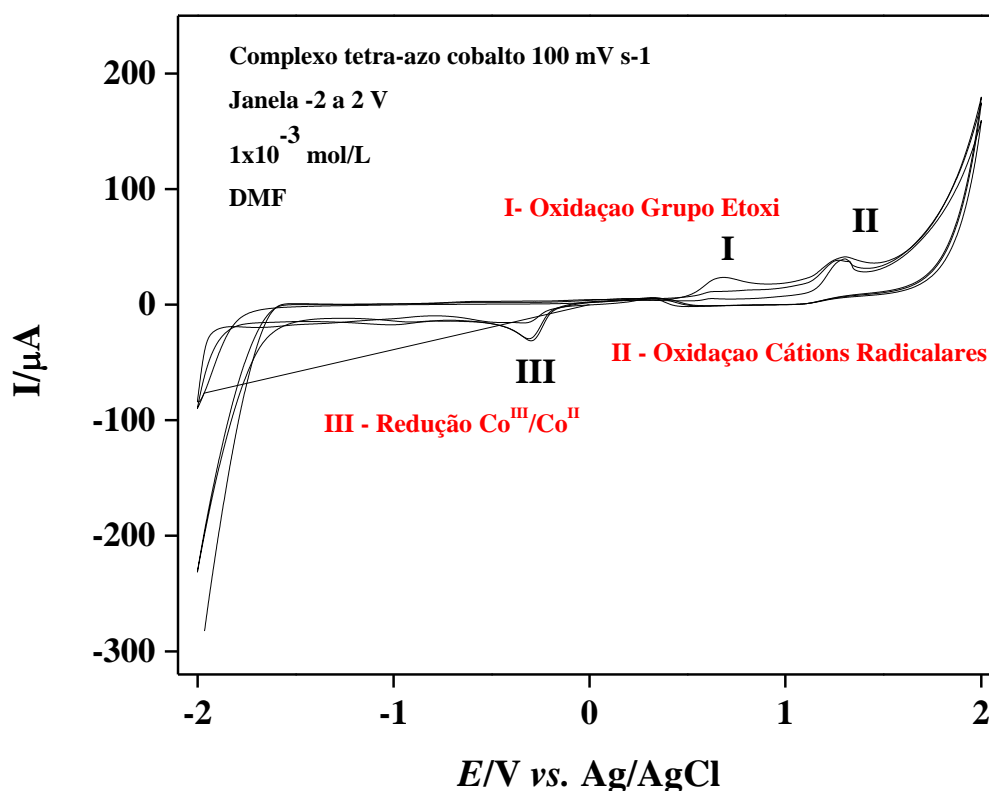


Fonte: Autor

Para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)] (Figura 49), primeiramente foi realizado um estudo em um intervalo de potencial de -2,0 a 2,0 V vs Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, com a finalidade de se investigar os processos eletroquímicos envolvidos no ligante e no par redox referente ao centro metálico. Através do voltamograma cíclico obtido observa-se um processo no sentido anódico com um valor de potencial de $E_{pa} = 0,64$ V vs Ag/AgCl referente a oxidação do grupo etóxi. Pode-se notar um deslocamento do valor de potencial para o mesmo grupamento quando comparado ao ligante livre, indicando uma menor disponibilidade destes elétrons para oxidação, evidenciando a coordenação do ligante ao centro metálico.

Um segundo pico foi observado no sentido anódico em $E_{paII} = 1,3$ V vs Ag/AgCl, referente a formação dos cátions radicalares, que são característicos de ligantes tipo *Salen* e já foram observados para o ligante não coordenado.⁸⁵ Um terceiro processo foi observado no sentido catódico em $E_{paIII} = -0,3$ V vs Ag/AgCl, podendo ser referente ao par redox Co^{II}/Co^{III} ou à redução do grupamento azometina, azo ou hidroxila.(CARNEIRO et al., 2004)

Figura 49. Voltamograma cíclico do complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF₆ na concentração de $0,1\ mol\ L^{-1}$, aplicando um intervalo de potencial de -2 a 2.0 V vs Ag/AgCl a $100\ mV\ s^{-1}$.

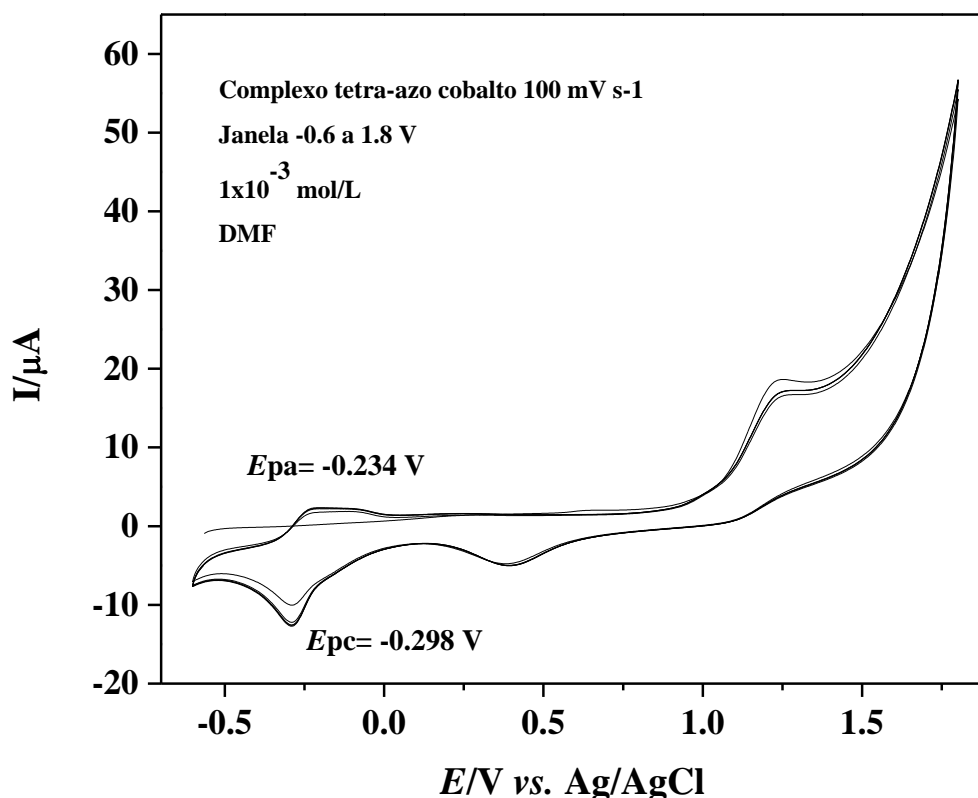


Fonte: Autor

Posteriormente foi aplicado um intervalo de potencial menor, de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl, com o intuito de se observar o comportamento redox do metal. Verificou-se no voltamograma cíclico da Figura 50, um pico de potencial no sentido anódico $E_{pa} = -0,234$ V indicando a oxidação

do $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ e um segundo pico relacionado à redução do $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ no sentido catódico em um potencial $E_{\text{pc}} = -0,298 \text{ V}$. A variação de potencial ΔE , de $0,064 \text{ V}$, indica um processo de transferência eletrônica quase reversível. (CARNEIRO et al., 2004) O mesmo estudo foi realizado para os complexos não simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ como apresentado na Figura 51.

Figura 50. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando um intervalo de potencial de $-0,6$ a $1,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .



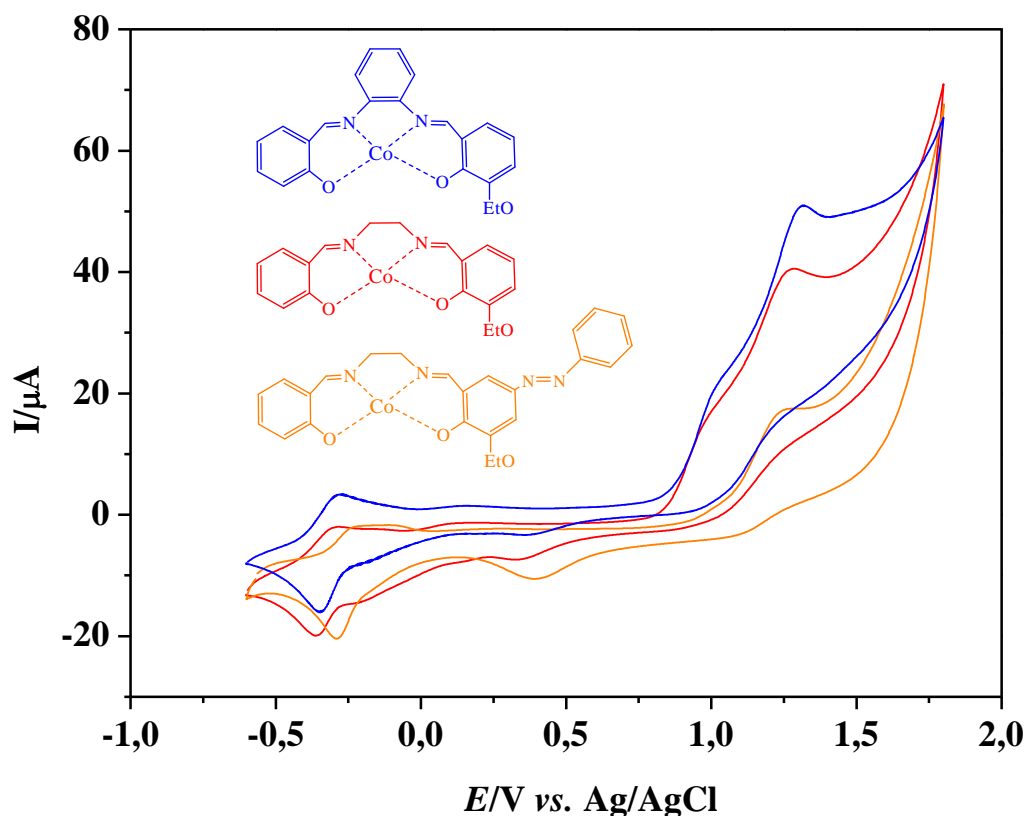
Fonte: Autor

Como o par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ observado na Figura 48, está muito próximo à região de redução de alguns grupamentos do ligante, realizou-se uma comparação entre os voltamogramas do ligante livre e do complexo de Co^{II} , no mesmo intervalo de potencial (Figura 52). Observa-se um par redox entre $-0,298 \text{ V}$ vs Ag/AgCl atribuído ao processo $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, o qual não é observado no voltamograma do ligante. Além

disso, um deslocamento do processo relacionado aos oxigênios do ligante de 1,0 V para 1,24 V vs Ag/AgCl, também é observado. Essas alterações no voltamograma indicam a formação do complexo e os valores de potencial estão resumidos na Tabela 15.(ELGRISHI et al., 2018)

Observa-se na Figura 51 que há um deslocamento relacionado aos potenciais dos pares redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ e $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, este deslocamento para maiores valores de potencial, estão diretamente ligados aos grupos retiradores de densidade eletrônica presentes na molécula. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ possui em sua estrutura um anel aromático ligado diretamente às iminas coordenadas ao centro metálico, retirando densidade eletrônica do metal ocasionando assim um deslocamento de potencial redox quando comparado ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$. Para o voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$, nota-se que esse deslocamento é ainda maior, indicando que o substituinte Fenilazo na posição *para* aos oxigênios retiram ainda mais densidade eletrônica do cobalto.

Figura 51. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF6 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando um intervalo de potencial de $-0,6$ a $1,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

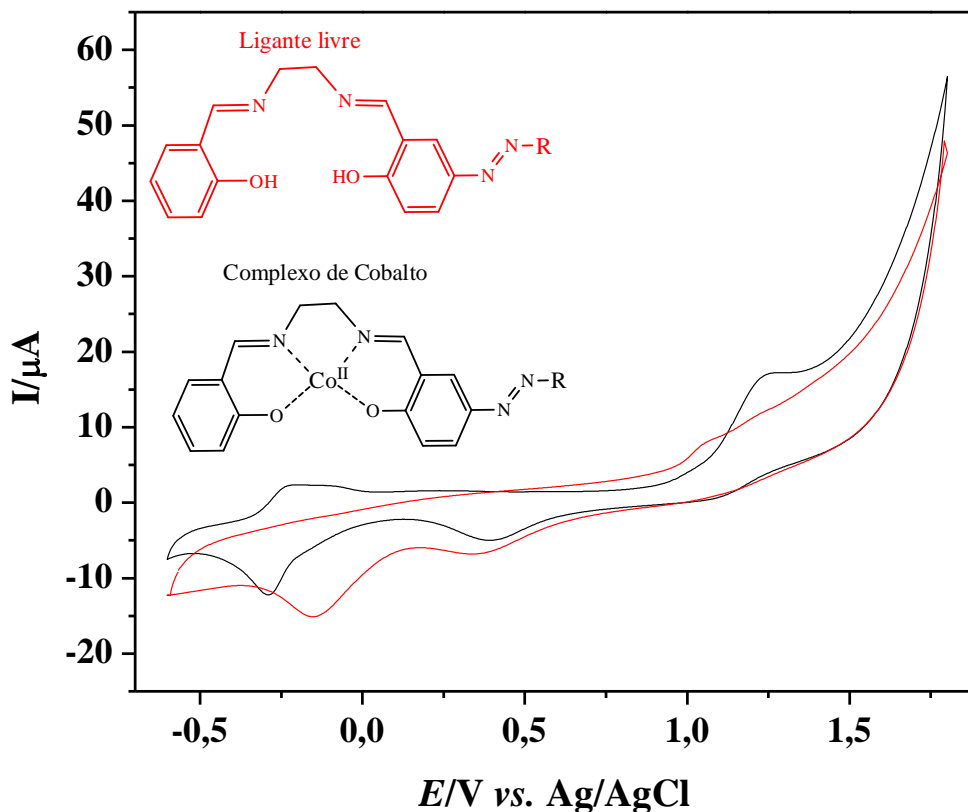


Fonte: Autor

Tabela 15. Valores de potencias de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), $E_{1/2}$ e variação de potencial de pico (ΔE_p) para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04\text{Salophen EA})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$.

Complexo	Voltametria Cíclica - $E(\text{V})$			
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$	-0,317	-0,369	-0,343	0.052
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$	-0,302	-0,348	-0,325	0,046
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$	-0,234	-0,298	-0,266	0.064

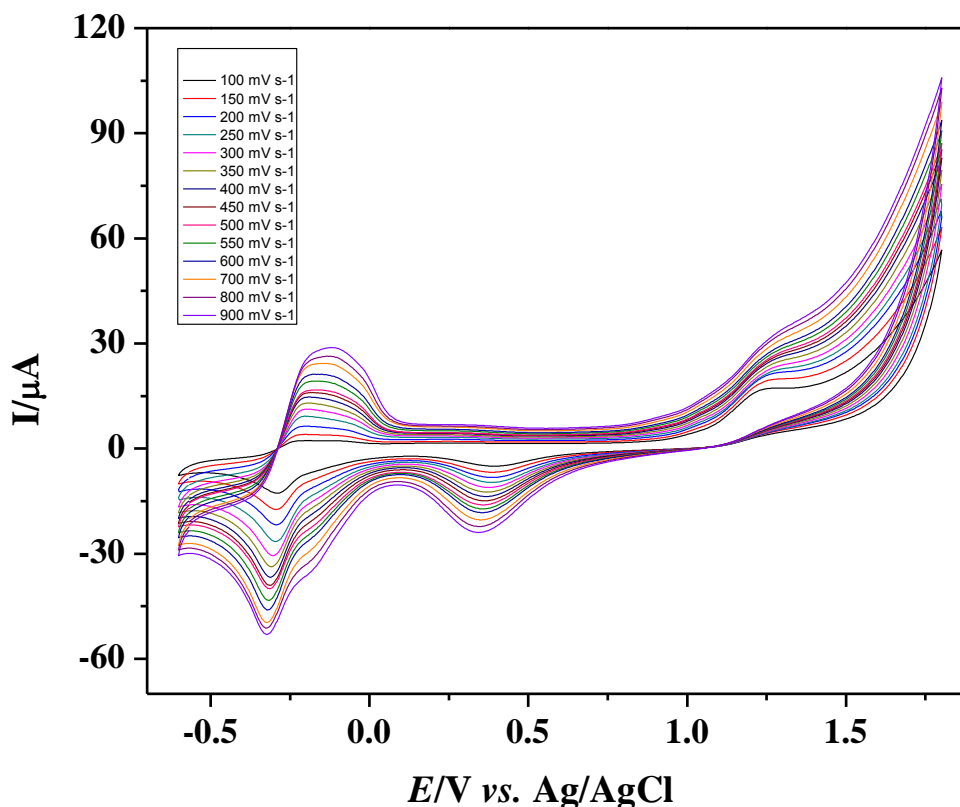
Figura 52. Voltamograma cíclico do complexo [Co^{II}(CAYA 03)] e do ligante em solução de DMF, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹.



Fonte: Autor

A Figura 53 apresenta uma série de voltamogramas cíclicos representando o estudo da velocidade de varredura. O objetivo desta análise foi de investigar a reversibilidade do par redox Co^{II}/Co^{III}. Os valores empregados de velocidade foram de 100 a 900 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V Ag/AgCl.

Figura 53. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100 – 900 mV s⁻¹).



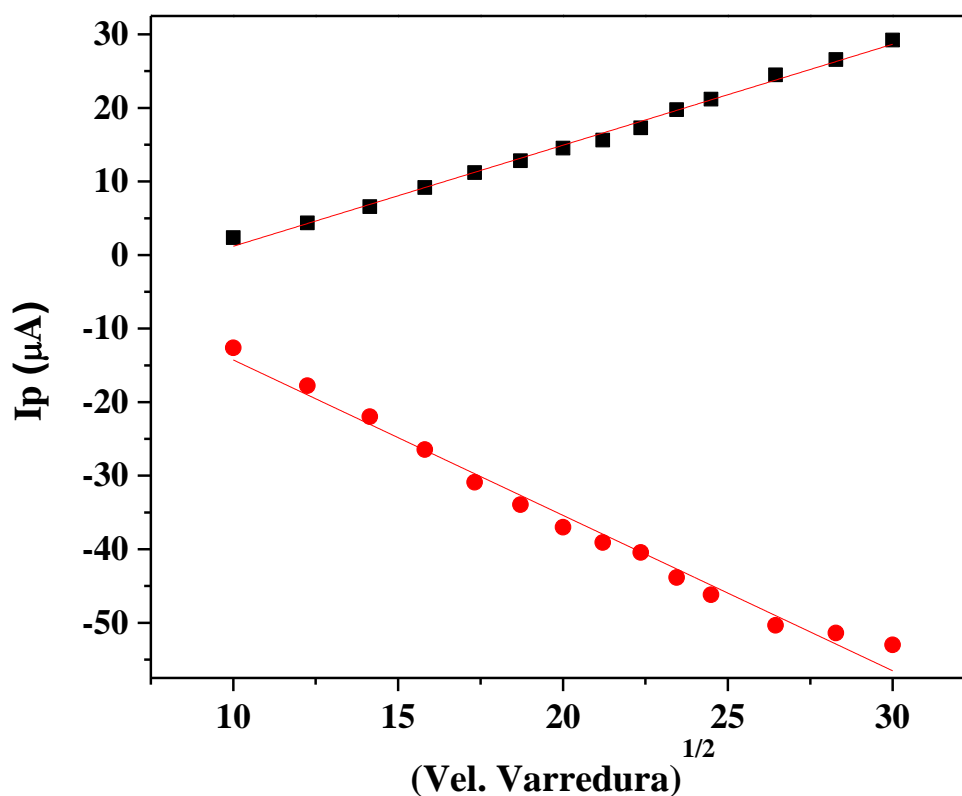
Fonte: Autor

Observa-se um aumento da corrente em função das velocidades de varredura aplicadas. Este comportamento indica que com o aumento da velocidade mais espécies em solução estão sendo oxidadas e reduzidas.

Na Figura 54 estão presentes os valores de corrente de pico anódico e catódico em função da $(\text{Vel. Varredura})^{1/2}$ com a finalidade de se investigar a reversibilidade do par redox Co(II)/Co(III) e o processo de transferência eletrônica envolvido no sistema. Pode-se observar que há um comportamento próximo da linearidade caracterizando um processo de transferência eletrônica difusional em que as espécies migram do seio da solução até a superfície do eletrodo para sofrerem a reação

eletroquímica. Entretanto, há uma desproporcionalidade entre os valores de corrente obtidos em relação ao par redox, indicando que o sistema em questão não apresenta característica reversível. (BOTTCHER et al., 1997)

Figura 54. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)].

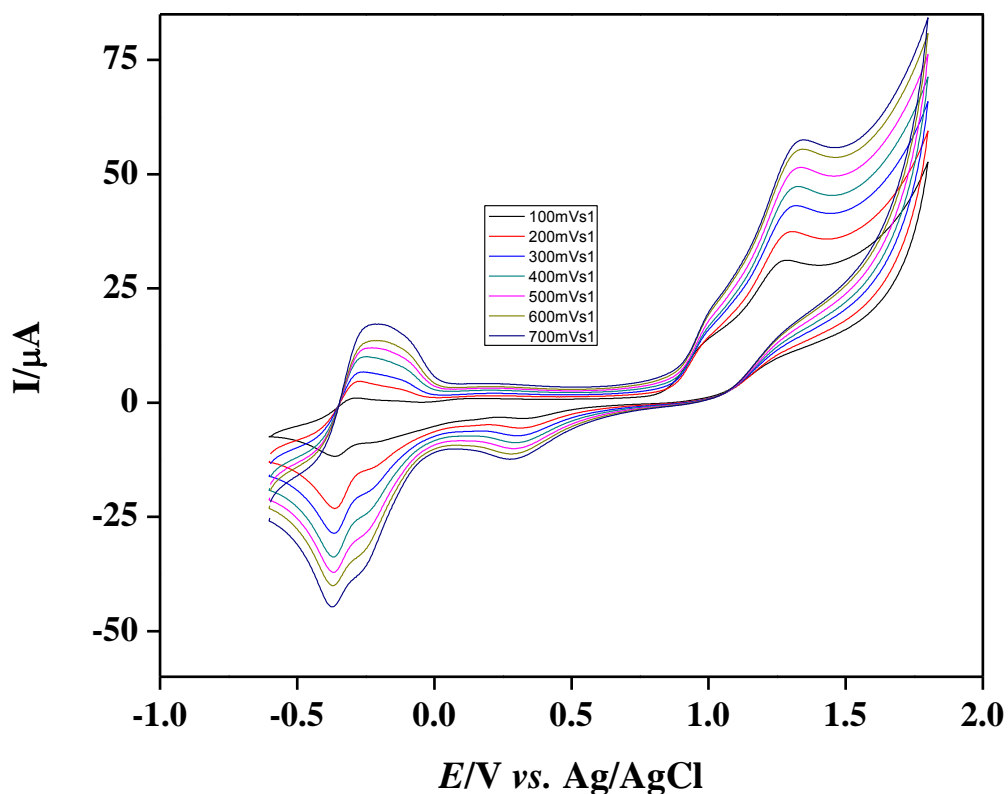


Fonte: Autor

Os maiores valores de corrente para o Co^{III} podem influenciar positivamente na reação de CMRP, pois para que o controle seja eficiente o mecanismo de reação deve estar deslocado para o estado dormente, ou seja, para maior número de oxidação do metal.

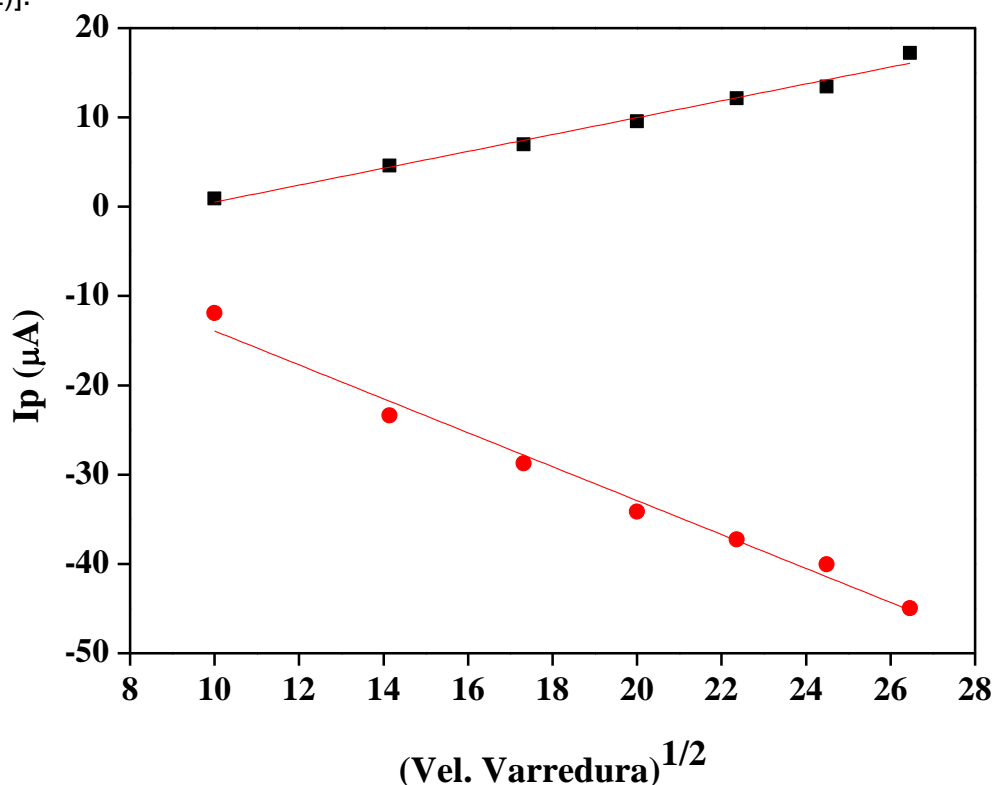
Nas Figuras 55 e 57 estão apresentados o voltamogramas cíclicos do estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)] e [Co^{II}(CAYA 04)] respectivamente, pode-se observar o mesmo comportamento anteriormente apresentado na Figura 53, em que com o aumento da velocidade de varredura de potencial há um aumento nos valores de corrente tanto para os processos envolvendo o par redox Co^{II}/Co^{III} em valores de potenciais negativos quanto os processos envolvendo os ligantes observados em potencial acima de 1 V.

Figura 55. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100 – 700 mV s⁻¹).



Fonte: Autor

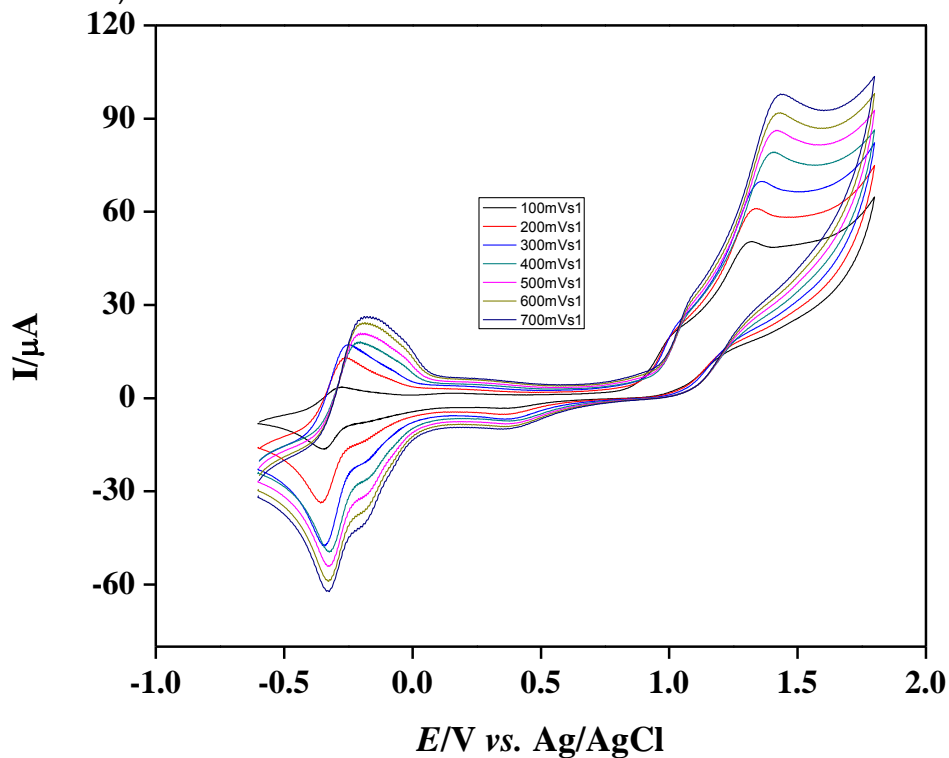
Figura 56. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)].



Fonte: Autor

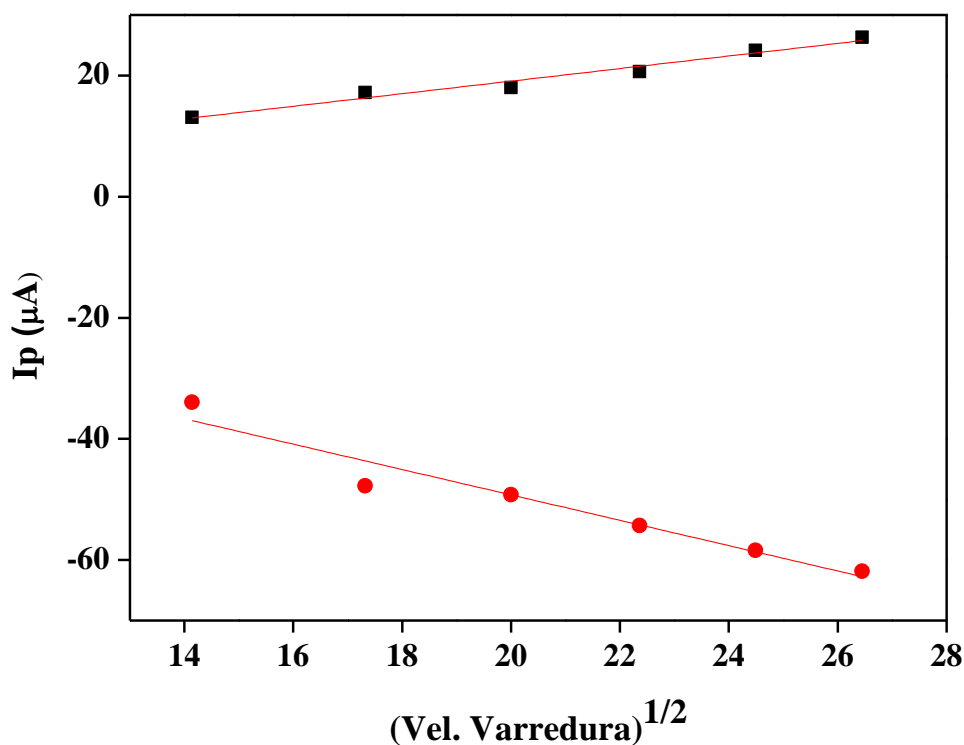
Nas Figuras 56 e 58 estão apresentados os gráficos da variação da corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os complexos [Co^{II}(CAYA 02)] e [Co^{II}(CAYA 04)] respectivamente. Este estudo como na Figura 54 indica o processo de transporte de massa que está ocorrendo na célula eletroquímica em que para os complexos contendo ligantes CAYA 02 e CAYA 04 apresentaram um comportamento difusional devido a linearidade apresentada nos valores de corrente nos sentidos anódicos e catódicos. a diferença entre este dois sistemas esta justamente relacionada a reversibilidade em que quando observa-se a Figura 54 e 56 nota-se que se extrapolar-se a reta o valores se aproximam de zero levando o sistema a uma maior reversibilidade, em contrapartida na Figura 58 ao extrapolar a reta o valor ainda se mantém muito distante de zero levando a um sistema não tão reversível.

Figura 57. Estudo da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 04)] em solução de DMF, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte, aplicando um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl em diferentes velocidades de varredura (100 – 700 mV s⁻¹).



Fonte: Autor

Figura 58. Variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o complexo [Co^{II}(CAYA 04)].



Fonte: Autor

4.5. Reações de Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)

4.5.1. Estudo da Temperatura

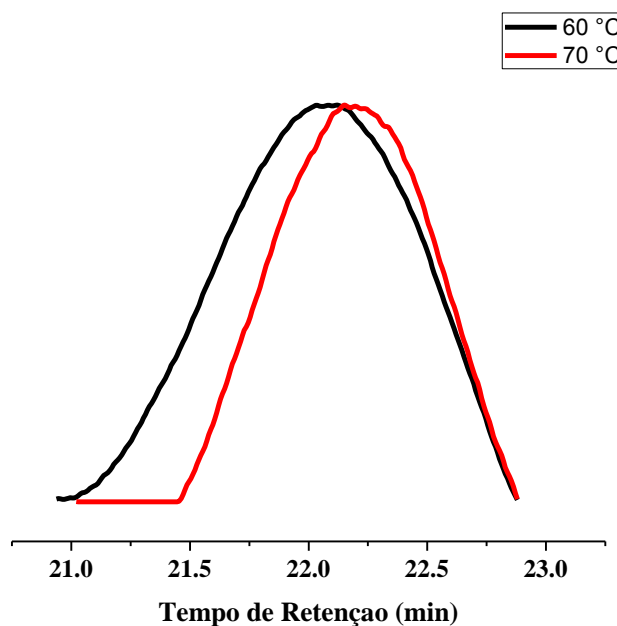
Inicialmente realizou-se um estudo da temperatura na CMRP do acetato de vinila utilizando-se apenas o complexo [Co^{II}(CAYA 03)] como mediador para que pudesse otimizar os parâmetros de estudo. A razão molar [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc] foi mantida constante em 1/3,25/542 e as temperaturas estudadas foram 60 e 70°C. Após 48 horas de reação os polímeros foram precipitados adicionando-se 2 mL de metanol. Na Tabela 16 estão presentes os valores de conversão, massas molares dos polímeros (M_n) e polidispersidade (\mathcal{D}).

Tabela 16. Valores de conversão, massas molares (M_n) e polidispersidades (\mathcal{D}) para os polímeros obtidos através do estudo da temperatura.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	M_n	\mathcal{D}
60	20	12.191	1.27
70	28	14.286	1.19

Na Figura 59 estão representados os dois cromatogramas obtidos na análise da temperatura. Nota-se um pequeno deslocamento de um cromatograma em relação ao outro, indicando o aumento da massa molar em relação ao tempo de retenção, e a maior área indica um maior valor de polidispersidade.

Figura 59. Cromatogramas obtidos para as temperaturas de 60 e 70°C, com THF como solvente e como mediador da reação o complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$.



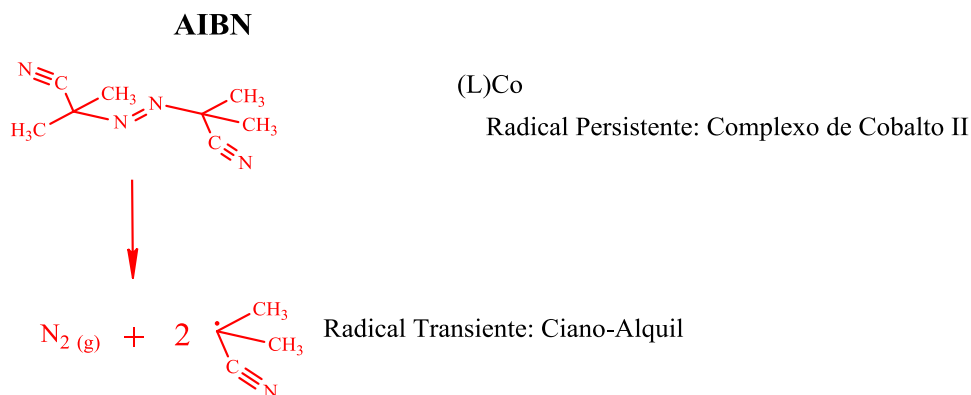
Fonte: Autor

Os pequenos valores de conversão relacionados a um elevado tempo de reação estão associados com um mecanismo de transferência de hidrogênio- β proveniente do radical gerado pelo iniciador (radical ciano-alquil). Esse tempo de reação é denominado tempo de indução.

Após a abstração deste hidrogênio pelo centro metálico do cobalto, ocorre uma mudança do seu estado de oxidação de 2+ para 3+ e uma momentânea inativação do complexo (pseudo-adição oxidativa) juntamente com a formação de uma dupla ligação para o ciano-álquil e inativação do radical.

A terceira etapa ocorre quando o monômero vinílico (VAc) abstrai o hidrogênio coordenado ao metal, que retorna ao seu menor estado de oxidação. Ocorre, então, a formação de um novo radical denominado de radical monomérico que inicia a propagação da cadeia polimérica. Todas essas sequências de reações estão representadas na Figura 60 e são necessárias para a formação de um radical mais estável que é estabilizado por ressonância. (BARD; FAULKNER, 2002)

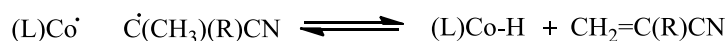
Figura 60. Representação do mecanismo de tempo de indução para o iniciador AIBN.



1ª Etapa: Acoplamento entre Radical Transiente e Radical Persistente.



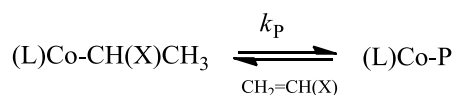
2ª Etapa: Abstração do hidrogênio-beta do radical Ciano-Alquil e formação do Hidreto de cobalto (L)Co-H.



3ª Etapa: Adição do monômero ($CH_2=CH(X)$) para a formação do complexo Organometálico in situ ((L)Co-CH(X)CH₃).



4ª Etapa: Clivagem da unidade monomérica (CH(X)CH₃) e início da propagação.



Fonte: BARD; FAULKNER, 2002

O elevado tempo de indução também foi reportado para um complexo [Co^{II}(Salen)] simétrico similar ao desse trabalho, o qual possuía um tempo de indução de 19 horas. Alguns trabalhos reportam que este comportamento está relacionado aos ligantes que perfazem a esfera de

coordenação do metal, principalmente aqueles que possuem uma grande capacidade σ doadora. (LIAO et al., 2013; PENG et al., 2008; QI et al., 2008; SVIDCHENKO; SIGAN; KUZNETSOV, 2014)

Sabe-se que os compostos de coordenação podem sofrer reações de adição oxidativa, e um dos fatores que auxiliam nesta reação é a presença de ligantes σ doadores de densidade eletrônica.

O complexo sintetizado possui um ligante em que além de estar coordenado por oxigênios ao centro de cobalto, têm também a presença de um grupo etóxi (OCH_2CH_3) na posição *orto* a este oxigênio, o que aumenta ainda mais sua capacidade doadora de densidade eletrônica.

Este comportamento do substituinte etóxi pode ser observado se compararmos a Figura 46 com a Figura 49. Os valores de potenciais observados na voltametria cíclica referentes à oxidação deste grupo aumentam quando o ligante é coordenado ao metal, evidenciando uma menor disponibilidade dos elétrons em serem oxidados. Outro indício é o deslocamento dos potenciais relacionado ao par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ que foi observado na Figura 50, quando comparados a outros complexos na literatura para regiões negativas caracterizando a ação de um agente doador de densidade eletrônica.

4.5.2. Cinética de Polimerização

Para a cinética de polimerização manteve-se a razão molar em 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc) e a temperatura selecionada foi de 70°C. Foram retiradas alíquotas de 0,2 mL da solução por 69 horas, ressaltando que nem todas essas alíquotas foram analisadas devido ao elevado tempo de indução já observado no estudo anterior.

Posteriormente as alíquotas foram diluídas em 1 mL de THF e mantidas em repouso por 2 dias. Antes de serem injetadas no GPC foram filtradas em filtro apropriado. Os valores referentes às massas molares,

polidispersidades e conversões para a reação mediada pelo complexo [Co^{II}(CAYA 03)] estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato de vinila para o complexo [Co^{II}(CAYA 03)] à 70°C.

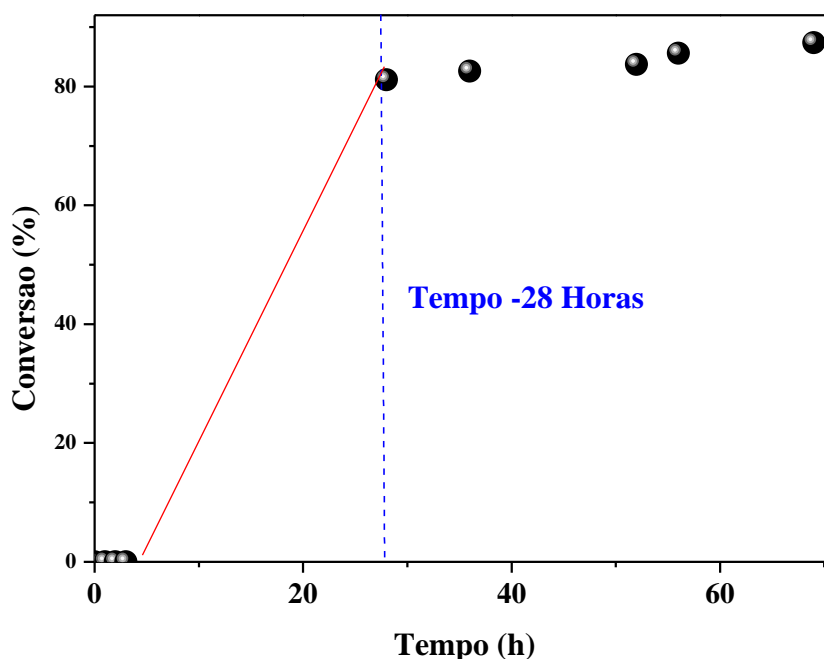
Proporção (Co/AIBN/VAc)	Conversão (%)	M _n	D (M _w /M _n)	
[Complexo/AIBN/VAc] 1/3,25/542	T0 -	0	-	
	T1 -	0	-	
	T2 -	0	-	
	T3 -	0	-	
	T28 -	81,2	19.184	1.31
	T36 -	82,6	21.133	1.32
	T52 -	83,7	23.685	1.30
	T58 -	85,6	24.289	1.32
	T69 -	87,4	26.567	1.31

Observa-se que durante as 3 horas iniciais de reação não houve formação de polímero (Figura 61). Após este tempo, a reação foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 24 horas sem que fosse retirada alíquotas. A partir de 28 horas de reação foi novamente retirada uma alíquota e, assim, sucessivamente até o final da reação (Tabela 17). Este intervalo de 24 horas foi estabelecido mediante observações na literatura, em que um complexo com uma estrutura similar [Co(Salen)] possuía um tempo de indução de 19 horas. (LIAO et al., 2013; PENG et al., 2008; QI et al., 2008; SVIDCHENKO; SIGAN; KUZNETSOV, 2014)

Observa-se na Tabela 17 que após 28 horas de reação, a alíquota retirada apresenta um valor de conversão de 81,2%, indicando que mais alíquotas deveriam ter sido analisadas. A cinética de polimerização atingiu um patamar de saturação de conversão nos tempos acima de 28 horas, conforme ilustrado na Figura 61, o que pode ser explicado pelo pequeno aumento nos valores de M_n.

O comportamento de crescimento linear observado é o que se espera de ideal em uma polimerização radicalar que esteja ocorrendo na presença de um agente mediador. Essa linearidade indica que, no tempo avaliado, as reações de propagação de cadeia foram mais relevantes do que as reações de terminação que causariam a morte dos radicais, fazendo com que a curva da conversão assumisse, após determinado tempo, um patamar de saturação, onde passaria a se aproximar de um valor constante.

Figura 61. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc para o complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ na proporção de $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]=1/3,25/542$, *in bulk* a 70 °C, por 69 h.

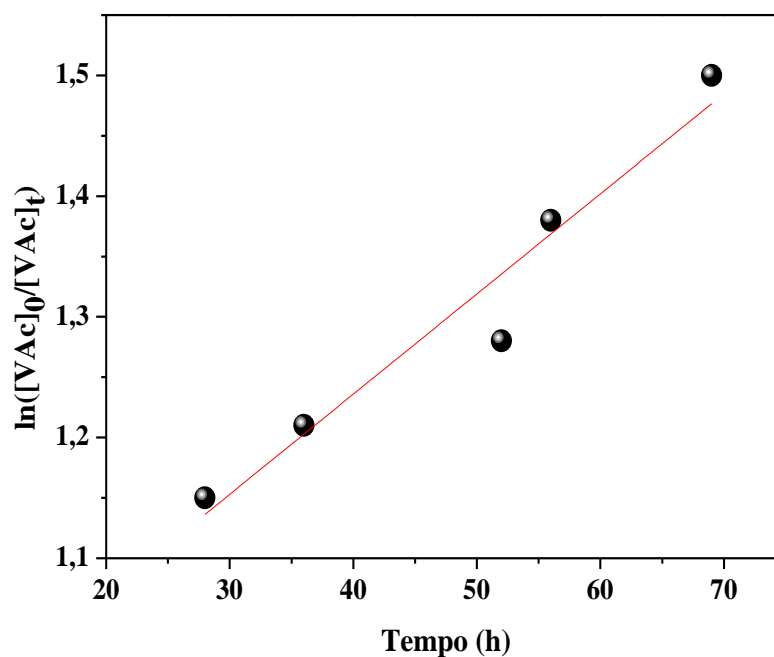


Fonte: Autor

Através da Figura 62 pode-se observar que, após o período de indução, uma dependência linear entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização é apresentada. Este comportamento indica que a reação obedece a uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que

a concentração de monômero — solvente da reação — pode ser tida como constante, fazendo com que a velocidade da polimerização dependa, apenas, da concentração de radicais que entram na reação. O fato do complexo mediador sintetizado fornecer um perfil linear, implica ainda em dizer que uma concentração constante de radicais propagantes ($[R\bullet]$) pode ser atingida no curso da reação — $[R\bullet] = ((k_i/2k_t) \times [AIBN]_0)^{1/2}$; onde k_i e k_t são as constantes de iniciação e terminação, respectivamente, e $[AIBN]_0$ é a concentração de AIBN no início da reação.

Figura 62. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ na proporção de $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542$, *in bulk* a 70 °C, por 69 h.



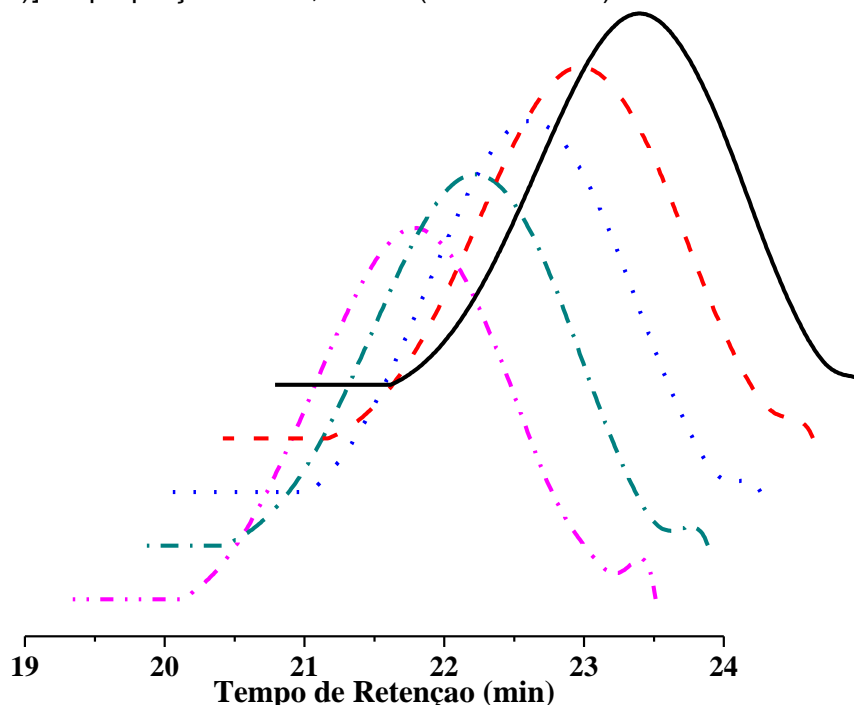
Fonte: Autor

Para que uma polimerização seja considerada controlada deve-se avaliar algumas propriedades que estão relacionadas ao crescimento da cadeia polimérica como M_n e \mathcal{D} . O controle da reação está associado com o aumento do M_n em relação a conversão do monômero, ou seja,

uma polimerização em que ocorre um aumento de M_n e conversão simultaneamente, e que seja mantido o grau de uniformidade das cadeias poliméricas. Na cinética de polimerização estudada, foram obtidos valores de polidispersidade em torno de 1,3, caracterizando o controle da reação.

Na Figura 63 estão representados os cromatogramas obtidos durante o estudo cinético, observa-se um perfil monomodal em todos, o que mostra a uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas.

Figura 63. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$ na proporção de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc).



Fonte: Autor

Na Tabela 18 estão apresentados os valores de conversão (%), M_n e \bar{M}_w para o estudo cinético da reação do complexo $[Co^{II}(CAYA\ 02)]$ na proporção de 1/3,25/542 (Co^{II}/AIBN/VAc). Observa-se que a primeira hora de reação é caracterizada por uma não formação do polímero, fato que está diretamente ligado ao tempo de indução para formação do radical termodinamicamente mais estável.

Tabela 18. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato de vinila para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)] à 70°C.

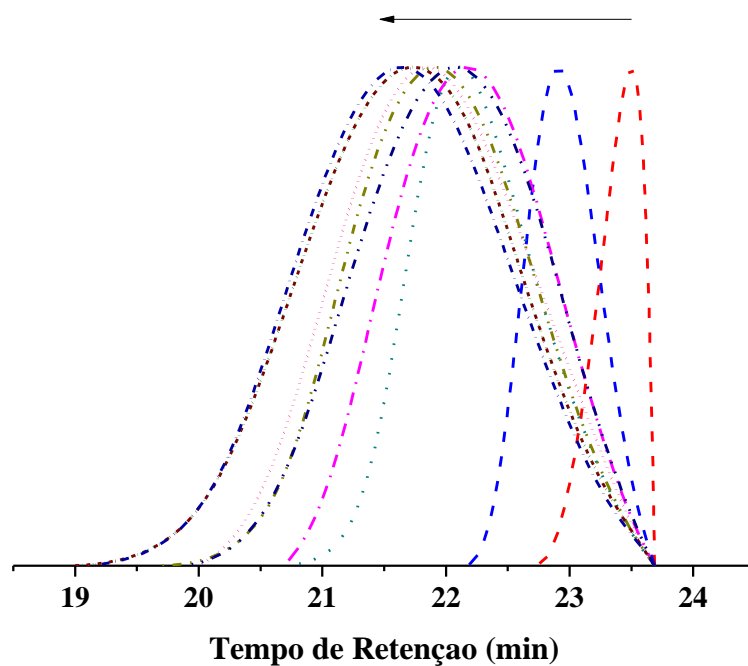
Proporção (Co/AIBN/VAc)	Conversão(%)	M _n	Đ(M _w /M _n)
[Co ^{II} (CAYA02)]/AIBN/VAc 1/3,25/542	T0 - 0	-	-
	T1 - 0	-	-
	T2 - 43	966	1,19
	T3 - 48,5	3663	1,24
	T4 - 57,6	14.742	1,51
	T5 - 60,4	14.935	1,68
	T7 - 63,8	18.591	1.80
	T8 - 67,2	12.386	2,06
	T9- 69,7	9.176	2,76
	T10-.....74,3	7.905	2.93
	T11-.....79,5	13.537	2.09
	T12-.....84	9.737	2.71

A partir da segunda hora de polimerização foi dado início na etapa de propagação, em que se pôde notar o aparecimento de um polímero inicial com um valor de M_n de 966 e uma polidispersidade de 1,19 caracterizando assim um controle da reação neste tempo inicial. Este controle seguiu-se até o tempo de 4 horas em que o valor de polidispersidade se manteve próximo de 1,5. Nos tempos seguintes (T5 e T7), houve um aumento dos valores de M_n, mas a reação caracterizou-se como descontrolada, pois seus valores de polidispersidade ultrapassaram 1,5.

Nos tempos subsequentes a cinética não apresentou um padrão comportamental tanto em relação ao aumento de M_n quanto no controle da reação; este fato pode estar relacionado a presença de reações secundárias que podem afetar o crescimento da cadeia polimérica

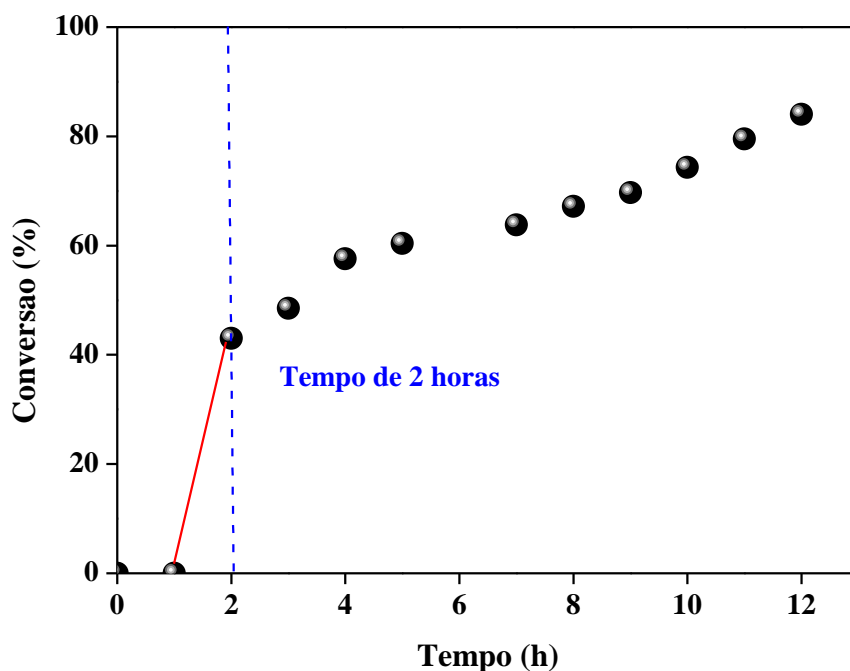
ocasionando um descontrole na sua formação. Este valores foram obtidos através da análise dos cromatogramas apresentados na Figura 64.

Figura 64. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$ na proporção de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc).



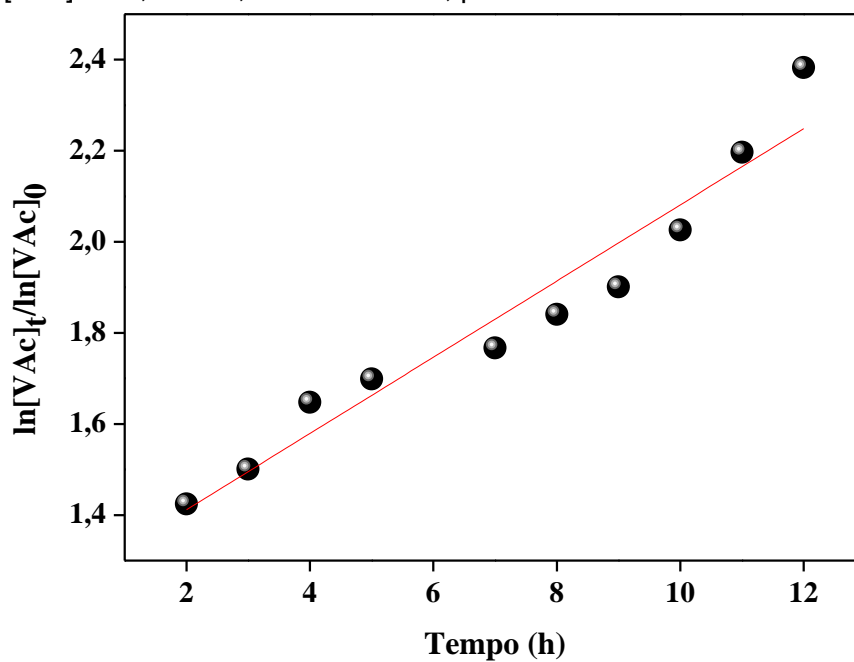
Fonte: Autor

Figura 65. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc; para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)] na proporção de [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, *in bulk* a 70 °C, por 12 h.



Fonte: Autor

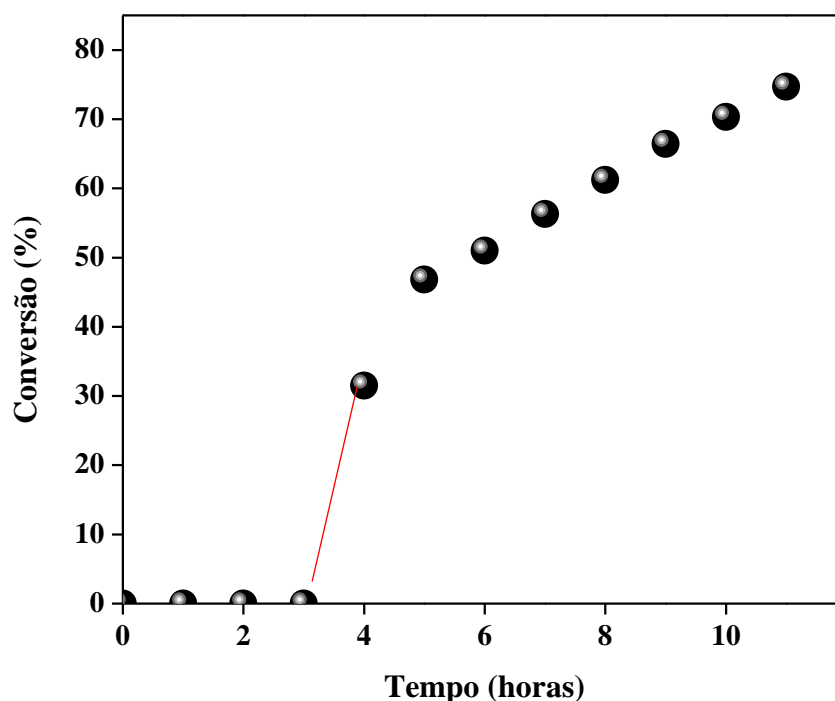
Figura 66. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo [Co^{II}(CAYA 02)] na proporção de [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542, *in bulk* a 70 °C, por 12 h.



Fonte: Autor

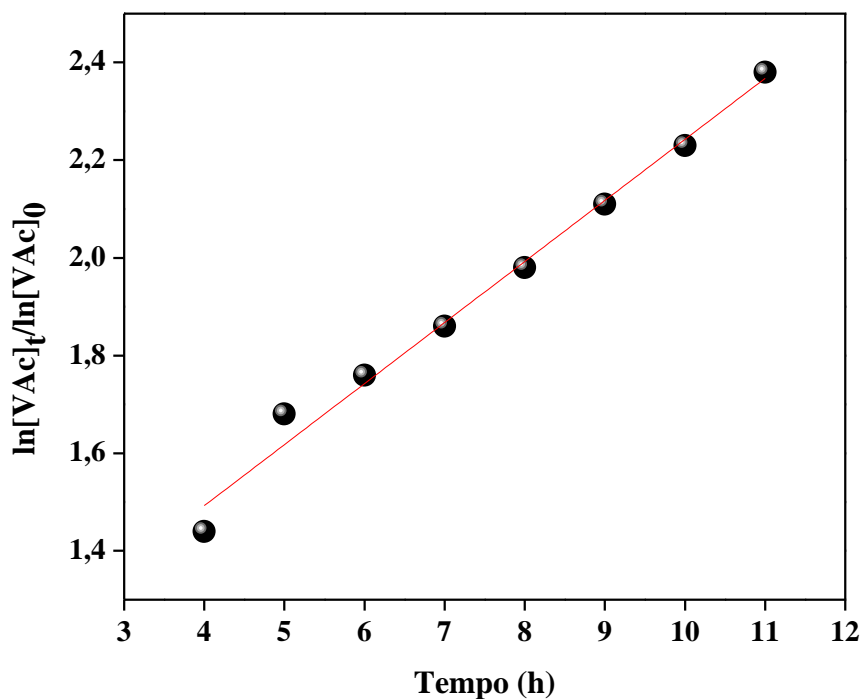
Para a cinética de polimerização do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$, os valores obtidos de Conversão(%), M_n e \bar{M}_w estão apresentados na Tabela 19. Primeiramente foi avaliada a conversão através do consumo de monômero em função do tempo de reação. O gráfico obtido na Figura 67 indica a conversão do monômero se deu a partir da quarta hora de reação com um rendimento de 31,5 % em que foi crescente ao longo de toda a reação. A partir do gráfico apresentado na Figura 67 pode-se indicar a ordem de reação para a cinética em que se apresenta a exemplo dos demais complexos com uma cinética de pseudo-primeira ordem apresentado na Figura 68.

Figura 67. Dependência da conversão com a variação do tempo para CMRP do VAc; para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ na proporção de $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}] = 1/3,25/542$, *in bulk* a 70 °C, por 11 h.



Fonte: Autor

Figura 68. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, para o complexo $[Co^{II}(CAYA\ 04)]$ na proporção de $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]= 1/3,25/542$, *in bulk* a 70 °C, por 11 h.



Fonte: Autor

Pôde-se observar que os valores atribuídos de Mn apresentados na Tabela 19 aumentam conforme o decorrer da reação. Quando comparados estes valores com os obtidos para os complexos $[Co^{II}(CAYA\ 02)]$ e $[Co^{II}(CAYA\ 03)]$, pode-se perceber que não houve um aumento significativo de massa molecular no decorrer da reação.

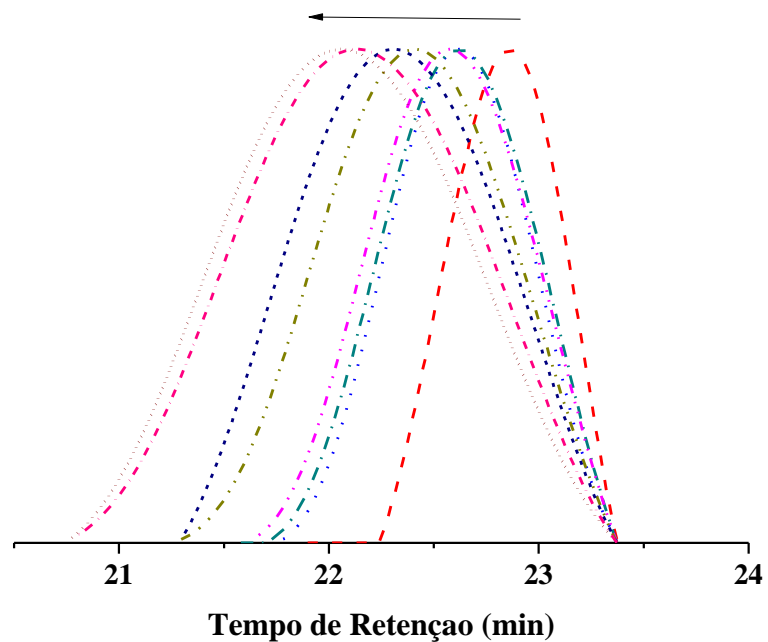
Tabela 19. Valores das massas molares, polidispersidades e conversões obtidos na CMRP do acetato de vinila para o complexo [Co^{II}(CAYA 04)] à 70°C.

Proporção (Co/AIBN/VAc)	Conversão(%)	M _n	Đ(M _w /M _n)
	T0 - 0	-	-
	T1 - 0	-	-
	T2 - 0	-	-
	T3 - 0	-	-
	T4 - 31,5	2.580	1,19
[Co^{II}(CAYA04)]/AIBN/VAc	T5 - 46,8	3.116	1,32
1/3,25/542	T6 - 51	4.160	1,33
	T7 - 56,3	4.384	1,36
	T8 - 61,2	5.406	1,49
	T9 - 66,4	5.958	1,53
	T10 - 70,4	6.118	1,80
	T11 - 74,7	6.191	1,78

O complexo [Co^{II}(CAYA 04)] apresenta um tempo de indução maior (2 horas) que o complexo [Co^{II}(CAYA 02)], fato este que pode estar relacionado a uma maior tendência deste complexo a se manter no estado dormente da reação (Co^{III}-R), dificultando a clivagem do radical e assim a propagação do mesmo.

Em relação ao controle da reação, o complexo [Co^{II}(CAYA 04)] apresentou baixos valores de polidispersidade em um intervalo de tempo de T4 a T9. Nos tempos T10 e T11 os valores de M_n continuam crescentes, mas com elevados valores de Đ caracterizando um descontrole da reação. Os valores na Tabela 20 foram extraídos dos cromatogramas apresentados na Figura 69.

Figura 69. Cromatogramas de GPC para cinética de polimerização do complexo [Co^{II}(CAYA 04)] na proporção de 1/3,25/542 (Co/AIBN/VAc).



Fonte: Autor

5. CONCLUSÃO

O precursor CAYA 01 e os ligantes bases de Schiff não-simétricos tetradentados (CAYA 02, CAYA 03 e CAYA 04) foram sintetizados e caracterizados por FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica e RMN de ^1H , o que possibilitou em seguida a síntese dos complexos de Co^{II} planejados. Os complexos também foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica, sendo posteriormente utilizado como mediador na reação de OMRP do acetato de vinila.

O estudo cinético da reação de OMRP apresentou um perfil de pseudo-primeira ordem, onde os valores de M_n foram aumentando com o aumento da conversão e a polidispersidade se manteve entre os valores de 1 a 1,5 para o complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 03)]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 04)]$ caracterizando a reação como controlada. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAYA } 02)]$ não seguiu o mesmo perfil comportamental dentro das cinéticas de polimerização, visto que em tempos superiores a 8 horas houve uma queda nos valores de M_n além de apresentar um descontrole da reação com elevados valores de polidispersidade acima de 1,5. Estes processos podem caracterizar uma deficiência da capacidade mediadora deste complexo em tempos superiores a 8 horas, sendo que em até 4 horas de reação apresentou valores de M_n e \bar{M}_w condizentes a um sistema dito controlado.

Esses estudos preliminares demonstram a capacidade mediadora dos complexos de cobalto(II) planejados e sintetizados, pois houve um controle da reação de polimerização. Esse controle pode estar relacionado com os substituintes do anel aromático que conferem maior estabilização na espécie cobalto(III) (estado dormente). Esse efeito juntamente com a alta disponibilidade dos orbitais (geometria) garante um acoplamento mais efetivo dos radicais envolvidos, favorecendo o controle da reação de polimerização.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterização do complexo por EPR, suscetibilidade magnética, análise elementar e termogravimetria.
- Estudos cinéticos detalhados e também a adição de piridina para avaliação do tempo de indução e mecanismo;
- Estudo fotoquímico do ligante azo (clivagem da ligação), como também a avaliação do complexo de Co(II) na *foto-OMRP*;
- Acompanhamento cinético por UV-Vis para análise do tempo de indução, formação das espécies iniciadoras;

7. REFERÊNCIAS

ALAGHAZ, A. N. M. A.; AMMAR, R. A. New dimeric cyclodiphosph(V)azane complexes of Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II): Preparation, characterization and biological activity studies. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 45, p. 1314–1322, 2010.

ALLAN, L. E. N.; PERRY, M. R.; SHAVER, M. P. Progress in Polymer Science Organometallic mediated radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 37, p. 127–156, 2012.

ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; ROMERA, S.; DOCKAL, E. R. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, [s. l.], v. 26, p. 1373, 2007.

ASADI, M.; SARVESTANI, A. H.; ASADI, Z.; SETOODEHKHAH, M. Synthesis and thermodynamic studies of cobalt(III) Schiff base complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, [s. l.], v. 35, p. 639–644, 2005.

ATKINS, R.; BREWER, G.; KOKOT, E.; MOCKLER, G. M.; SINN, E. Copper(I) and Nickel(I) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 24, p. 127–134, 1985.

BARD, A.; FAULKNER, L. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. **Russian Journal of Electrochemistry**, [s. l.], 2002.

BERMEJO, M. R.; FERNÁNDEZ, M. I.; GÓMEZ-FÓRNEAS, E.; GONZÁLEZ-NOYA, A.; MANEIRO, M.; PEDRIDO, R.; RODRÍGUEZ, M. J. Self-assembly of dimeric Mn III -Schiff-base complexes tuned by perchlorate anions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 24, p. 2789–3797, 2007.

BOTTCHER, A.; TAKEUCHI, T.; HARDCASTLE, K. I.; MEADE, T. J.; GRAY, H. B.; CWIKEL, D.; KAPON, M.; DORI, Z. Spectroscopy and Electrochemistry of Cobalt (III) Schiff Base Complexes. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 36, p. 2498, 1997.

BRAUN, D. **Origins and development of initiation of free radical polymerization processes**, 2009.

BROWN, K. L. *Chemistry and Enzymology of Vitamin B 12*. **Chemical**

Reviews, [s. l.], v. 105, p. 2075, 2005.

BROWN, E. V.; GRANNEMAN, G. R. Cis-Trans Isomerism in the Pyridyl Analogs of Azobenzene. A Kinetic and Molecular Orbital Analysis. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 97(3), p. 621–627, 1975.

BRUNSCHWIG, B. S.; CHOU, M. H.; CREUTZ, C.; GHOSH, P.; SUTIN, N. Mechanisms of Water Oxidation to Oxygen: Cobalt(IV) as an Intermediate in the Aquocobalt(II)-Catalyzed Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 105, p. 4832–4833, 1983.

BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, [s. l.], 2019.

CARNEIRO, P. A.; BORALLE, N.; STRADIOTTO, N. R.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Decolourization of anthraquinone reactive dye by electrochemical reduction on reticulated glassy carbon electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 15, p. 587–594, 2004.

CASADOT, J.; PAPPENFUS, T. M.; MILLER, L. L.; MANN, K. R.; ORT, E.; VIRUELA, P. M.; POU-AMÉRIGO, R.; HERNÁNDEZ, V.; LÓPEZ NAVARRETE, J. T. Nitro-functionalized oligothiophenes as a novel type of electroactive molecular material: Spectroscopic, electrochemical, and computational study. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 125, p. 2524–2534, 2003.

CHEN, X.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; JIANG, Z.; SHI, G.; LI, Y.; SONG, Y. Preparation and nonlinear optical studies of a novel thermal stable polymer containing azo chromophores in the side chain. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 77, p. 223–228, 2008.

COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. **Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles**, 1996.

COZZI, P. G. **Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects**, 2004.

DEBUIGNE, A.; CAILLE, J. R.; JEROME, R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 44, p. 1101–1104, 2005.

DEBUIGNE, A.; POLI, R.; JÉRÔME, C.; JÉRÔME, R.; DETREMBLEUR, C. **Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects**, 2009.

DESTARAC, M. **Controlled radical polymerization: Industrial stakes, obstacles and achievements**, 2010.

DZIEMBOWSKA, T.; AMBROZIAK, K.; MAJERZ, I. Analysis of the vibrational spectra of trans-N,N'-bis-salicylidene- 1',2'-cyclohexanediamine tautomers. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 738, p. 15–24, 2005.

EL-SHERIF, A. A.; ELDEBSS, T. M. A. Synthesis, spectral characterization, solution equilibria, in vitro antibacterial and cytotoxic activities of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with Schiff base derived from 5-bromosalicylaldehyde and 2-aminomethylthiophene. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 79, p. 1803–1814, 2011.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 95, p. 197–206, 2018.

EMARA, A. A. A.; ALI, A. M.; EL-ASMY, A. F.; RAGAB, E. S. M. Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], 2014.

GEE, G. Progress in polymer science. **Polymer**, [s. l.], v. 13, p. 244, 2003.
HAGHBEEN, K.; TAN, E. W. Facile Synthesis of Catechol Azo Dyes. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 63, p. 4503–4505, 1998.

HARRIMAN, A.; PICKERING, I. J.; THOMAS, J. M.; CHRISTENSEN, P. A. Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [s. l.], v. 84, p. 2795, 1988.

HAWKER, C. J.; BOSMAN, A. W.; HARTH, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 101, p. 3661–3688, 2001.

HAZRA, S.; TITIŠ, J.; VALIGURA, D.; BOČA, R.; MOHANTA, S. Bis-phenoxido and bis-acetato bridged heteronuclear {Co III Dy III } single molecule magnets with two slow relaxation branches. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, p. 7510–7520, 2016.

HORMNIRUN, P.; MARSHALL, E. L.; GIBSON, V. C.; PUGH, R. I.; WHITE, A. J. P. Study of ligand substituent effects on the rate and stereoselectivity of lactide polymerization using aluminum salen-type

initiators. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 103, p. 15343–15348, 2006.

HURTGEN, M.; DETREMBLEUR, C.; JEROME, C.; DEBUIGNE, A. **Insight into organometallic-mediated radical polymerization**, 2011.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the “Gold Book”). **Blackwell Scientific Publications, Oxford**, [s. l.], 1997.

IVÁN, B. Specialty and advanced polymers by carbocationic macromolecular engineering. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 75, p. 181–186, 1993.

JARAD, A. J.; MAJEED, I. Y.; HUSSEIN, A. O. Synthesis and spectral studies of heterocyclic azo dye complexes with some transition metals. In: JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES 2018, **Anais...** [s.l.: s.n.]

JARRAHPOUR, A. A.; MOTAMEDIFAR, M.; PAKSHIR, K.; HADI, N.; ZAREI, M. Synthesis of novel azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities. **Molecules**, [s. l.], v. 9, p. 815–824, 2004.

KAMAZANI, S. F.; SALEK SOLTANI, S.; ZONOUZI, A. Highly efficient synthesis of new 2H-chromene dyes using Cu-SBA-15. **Oriental Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 32, p. 2543–2548, 2016.

KATO, M.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. 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**, [s. l.], p. v.28 p. 1721-1723, 1995.

KEMMITT, R. D. W. Chemistry of the elements. **Endeavour**, [s. l.], v. 10, p. 102, 2004.

KENNEDY, J. P. Novel designed polyisobutylene-based biopolymers: Synthesis, characterization, and biological testing of amphiphilic chameleon networks. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, [s. l.], v. 31, p. 1771–1790, 1994.

KHEDR, A. M.; GABER, M.; ISSA, R. M.; ERTEN, H. Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1,2,4-triazolyl-azo)-2,4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1,3-diaminopropane (TAAP) and 1,6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt(. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 67, p. 117–

126, 2005.

KIM, J. H.; GIBB, H. J.; HOWE, P. D. **Cobalt and inorganic cobalt compounds**, 2006.

LACROIX-DESMAZES, P.; SEVERAC, R.; BOUTEVIN, B. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. **Macromolecules**, [s. l.], v. 38, p. 6299–6309, 2005.

LI, X.; ZHANG, D.; LIU, Z.; XU, Y.; WANG, D. Synthesis, characterization of a ternary Cu(II) Schiff base complex with degradation activity of organophosphorus pesticides. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 471, p. 280–289, 2018.

LIAO, C. M.; HSU, C. C.; WANG, F. S.; WAYLAND, B. B.; PENG, C. H. Living radical polymerization of vinyl acetate and methyl acrylate mediated by Co(Salen*) complexes. **Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 4, p. 3098, 2013

LIU, X.; MANZUR, C.; NOVOA, N.; CELEDÓN, S.; CARRILLO, D.; HAMON, J. R. **Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis**, 2018.

LUO, W.; SHI, T.; LIU, S.; ZUO, W.; LI, Z. Well-Designed Unsymmetrical Salphen-Al Complexes: Synthesis, Characterization, and Ring-Opening Polymerization Catalysis. **Organometallics**, [s. l.], v. 36, p. 1736–1742, 2017.

MATYJASZEWSKI, K. Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014. In: **ACS Symposium Series**. [s.l: s.n.]. p. 1–17.

MENATI, S.; AZADBAKHT, A.; AZADBAKHT, R.; TAEB, A.; KAKANEJADIFARD, A. Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel, azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 98, p. 499–506, 2013.

MOHAMED, G. G.; EL-WAHAB, Z. H. A. Mixed ligand complexes of bis(phenylimine) Schiff base ligands incorporating pyridinium moiety: Synthesis, characterization and antibacterial activity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 61, p. 1059–1068, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition**. [s.l: s.n.].

NEJATI, K.; REZVANI, Z.; SEYEDAHMADIAN, M. The synthesis,

characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 83, p. 304–311, 2009.

NEJO, A. A.; KOLAWOLE, G. A.; NEJO, A. O. Synthesis, characterization, antibacterial, and thermal studies of unsymmetrical Schiff-base complexes of cobalt(II). **Journal of Coordination Chemistry**, [s. l.], v. 63, p. 4398–4410, 2010.

NEJO, A. A.; KOLAWOLE, G. A.; NEJO, A. O.; SEGAPELO, T. V.; MULLER, C. J. Synthesis, Structural, and Insulin-Enhancing Studies of Oxovanadium(IV) Complexes. **Australian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 64, p. 1574, 2011.

NEJO, A. A.; KOLAWOLE, G. A.; OPOKU, A. R.; MULLER, C.; WOLOWSKA, J. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). **Journal of Coordination Chemistry**, [s. l.], v. 62, p. 3411–3424, 2009.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization (3. Kapitel)**. [s.l: s.n.].

OURARI, A.; AGGOUN, D. Synthesis and spectral analysis of N-substituted pyrrole salicylaldehyde derivatives-electropolymerization of a new nickel(II)-Schiff base complex derived from 6-[3'-N-pyrrolpropoxy]-2-hydroxyacetophenone and 1,2-diaminoethane. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [s. l.], v. 12, p. 1893–1904, 2015.

PATAI, S. **The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups**. [s.l: s.n.].

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. [s.l: s.n.].

PENG, C. H.; SCRICCO, J.; LI, S.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B. Organocobalt mediated living radical polymerization of vinyl acetate. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, p. 2338–2373, 2008.

PLITT, P.; PRITZKOW, H.; OESER, T.; KRAEMER, R. Biphenyl derived oxovanadium(IV) and copper(II) salen-type complexes - Structure and redox tuning. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 99, p. 1230–1237, 2005.

QI, X. J.; LI, Z.; FU, Y.; GUO, Q. X.; LIU, L. Anti-spin-delocalization effect in Co-C bond dissociation enthalpies. **Organometallics**, [s. l.], v. 27, p. 2688–2698, 2008.

REINHARDT, B. A.; BROTT, L. L.; CLARSON, S. J.; DILLARD, A. G.; BHATT, J. C.; KANNAN, R.; YUAN, L.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Highly Active Two-Photon Dyes: Design, Synthesis, and Characterization toward Application. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 10, p. 1863–1874, 1998.

ROBERT J. YOUNG AND PETER A. LOVELL. **1. Introduction To Polymers Third Edition**. [s. l.: s. n.].

SHIMOGORI, Y.; HAMAMATSU, T.; FUJINAMI, T.; HAGIWARA, H.; MATSUMOTO, N.; RE, N.; MROZINSKI, J.; ISHIKAWA, Y.; IGASHIRA-KAMIYAMA, A.; KONNO, T. A linear CuII–GdIII–CuII–GdIII complex derived from the assembly reaction of [NaCuIIH3Ldpen(meso)] and [GdIII(thd)3(H2O)2] (H3L=meso-1,2-diphenyl-1-(2-oxybenzamido)-2-(2-oxy-3-ethoxybenzylideneamino)ethane and Hthd=2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptanedione). **Polyhedron**, [s. l.], v. 30, p. 1127–1133, 2011.

SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G.; OLIVA, G. Synthesis and characterization of aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI). **Polyhedron**, [s. l.], v. 15, p. 245–255, 1996.

SILVA, Y. F.; RIGA, B. A.; DEFLON, V. M.; SOUZA, J. R.; SILVA, L. H. F.; MACHADO, A. E. H.; MAIA, P. I. S.; VALDEMIRO P, C. J.; GOI, B. E. Organometallic-mediated radical polymerization using well-defined Schiff base cobalt(II) complexes. **Journal of Coordination Chemistry**, [s. l.], p. 1–22, 2018.

SMITH, C. W.; LOON, G. W. Van; BAIRD, M. C. Tertiary phosphine complexes of the cobalt(III) NN'-ethylenebis(salicylideneiminato) and bisdimethylglyoximato systems. **Canadian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 54, p. 1875–1883, 2006.

SMITH, K. M.; MCNEIL, W. S.; ABD-EL-AZIZ, A. S. Organometallic-mediated radical polymerization: developing well-defined complexes for reversible transition metal-alkyl bond homolysis. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 211, p. 10–16, 2010.

SU, W.-F. **Principles of Polymer Design and Synthesis**. [s. l.: s. n.].

SVIDCHENKO, E. A.; SIGAN, A. L.; KUZNETSOV, A. A. Photoinitiated controlled radical polymerization of vinyl acetate in the presence of the Coll(salen) complex. **Doklady Chemistry**, [s. l.], v. 454, p. 32–35, 2014.

SZKURHAN, A. R.; GEORGES, M. K. Stable free-radical emulsion polymerization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 37, p. 4776–4782, 2004.

SZLYK, E.; SURDYKOWSKI, A.; BARWIOLEK, M.; LARSEN, E. Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with schiff bases N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneimina. **Polyhedron**, [s. l.], v. 21, p. 2711–2717, 2002.

SZWARC, M. Living polymers. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 176, p. 1168, 1956.

SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R. **Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers**, 1956.

TAO, T.; XU, F.; CHEN, X. C.; LIU, Q. Q.; HUANG, W.; YOU, X. Z. Comparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 92, p. 916–922, 2012.

THOMAS, L. M.; RAMASUBBU, N.; BHANDARY, K. K.; SHRIDHARA, K.; HOLLA, B. S. A new class of substituted 1,2,4-triazolo-1,3,4-thiadiazepines. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, [s. l.], v. 50, p. 1608–1612, 1994.

UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 35, p. 2–17, 1995.

WANG, J.-S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 117, p. 5614–5615, 1995.

WAYLAND, B. B.; PENG, C.-H.; FU, X.; LU, Z.; FRYD, M. Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins. **Macromolecules**, [s. l.], v. 39, p. 8219–8222, 2006.

WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; FRYD, M. Metalloradical Reactions of Rhodium(II) Porphyrins with Acrylates: Reduction, Coupling, and Photopromoted Polymerization. **Organometallics**, [s. l.], v. 11, p. 3534–3542, 1992.

WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; MUKERJEE, S. L.; FRYD, M. Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 116, p. 7943–7944, 1994.

ZAMIAN, J. R.; DOCKAL, E. R. Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes. **Transition Metal Chemistry**, [s. l.], v. 21, p. 370–376, 1996.

ZOLEZZI, S.; DECINTI, A.; SPODINE, E. Syntheses and characterization of copper(II) complexes with Schiff-base ligands derived from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde. **Polyhedron**, [s. l.], v. 18, p. 897–904, 1999.

ZOLLINGER, H. Color of Organic compounds. In: **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. [s.l: s.n.].