



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

Patrícia Kazuyo Hashimoto

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

Presidente Prudente
2018

Patrícia Kazuyo Hashimoto

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

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

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi
Co-Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de
Carvalho Júnior

Presidente Prudente
2018

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

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

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

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

Claudia Adriana Spindola
CRB-8ª/5790

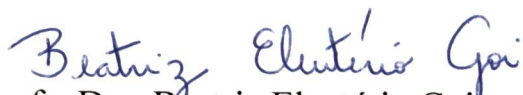
Complexos de Mn(II) e Fe(II) Coordenados à Bases de Schiff Bidentadas
Derivadas de Cicloalquilaminas como Mediadores da OMRP de Acetato de
Vinila

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

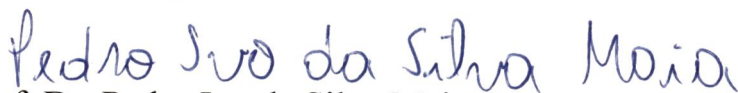
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Beatriz
Eleutério Goi

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

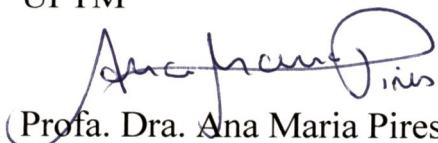
Comissão Examinadora



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



Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia
UFTM



Profa. Dra. Ana Maria Pires
UNESP/ SJRP

Presidente Prudente
2018

RESUMO

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

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

ABSTRACT

In the last decades, controlled radical polymerization (CRP) has become very important, since it facilitates the synthesis of macromolecules of specific architectures with excellent control over the chemical and physical properties. Thus, this work presents the synthesis of new Mn(II) and Fe(II) complexes coordinated with the bidentate Schiff bases ligands, which are the result of the condensation of salicylaldehyde with cycloalkylamines: (1) cyclopentylamine, (2) cyclohexylamine, (3) cycloheptylamine and (4) cyclooctylamine, so that they can be used as mediators of radical polymerization mediated by organometallic (OMRP). The ligands synthesized were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The synthesized Mn(II) and Fe(II) complexes were studied by FTIR, UV-Vis, cyclic voltammetry (CV) and melting point (m.p.). Kinetic polymerization studies were performed for the manganese and iron complexes. The $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{bis}(\text{N-Salicylidene-Cyclopentylamine})]$, $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$, complex showed a better control in the polymerization of vinyl acetate with lower values of polydispersity and the molecular mass curve (M_n) closer to the values of the theoretical curve. However, the iron mediator complexes presented a more similar behavior, not having much difference in the kinetic curves.

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

LISTA DE FIGURAS

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

Figura 15. Complexos de Fe(II). (a) $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$ (b) $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ (c) $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ (d) $\text{Fe}(\text{L}_4)_2$	45
Figura 16. Representação geral da reação para a síntese dos complexos de Mn(II) e Fe(II).	46
Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclopentilamina e o ligante (L_1).	50
Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloexilamina e o ligante (L_2).	51
Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloeptilamina e o ligante (L_3).	51
Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclooctilamina e o ligante (L_4).	52
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Ciclopentilamina, (L_1).	54
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Cicloexilamina, (L_2).	54
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Cicloeptilamina, (L_3).	55
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante <i>N</i> -Salicilideno-Ciclooctilamina, (L_4).	55
Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_1 e $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$	59
Figura 26. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_2 e $\text{Mn}(\text{L}_2)_2$	59
Figura 27. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_3 e $\text{Mn}(\text{L}_3)_2$	60
Figura 28. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_4 e $\text{Mn}(\text{L}_4)_2$	60
Figura 29. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_1 e $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$	61
Figura 30. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_2 e $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$	61

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

Figura 46. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$ (5mM) em solução de CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L ⁻¹ de <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	76
Figura 47. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ (5mM) em solução de CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L ⁻¹ de <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	77
Figura 48. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ (5mM) em solução de CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L ⁻¹ de <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ . Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.....	77
Figura 49. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$	85
Figura 50. Dependência do $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$; $[\text{Mn}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}] = 1/3,25/542$	86
Figura 51. Dependência do M_n e $\bar{D}$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$	87
Figura 52. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$	90
Figura 53. Dependência do $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$; $[\text{Fe}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}] = 1/3,25/542$	91
Figura 54. Dependência do M_n e $\bar{D}$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau de pureza (%) dos reagentes utilizados para as sínteses dos ligantes e dos complexos.....	30
Tabela 2. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$	36
Tabela 3. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de $Fe(II) Fe(L_{1-4})_2$	36
Tabela 4. Rendimento dos ligantes <i>N</i> -Salicilideno-Cicloalquilamina.....	43
Tabela 5. Rendimento dos complexos $[Mn^{II} bis(N\text{-Salicilideno-Cicloalquilamina})]$	43
Tabela 6. Rendimento dos complexos de $[Fe^{II} bis(N\text{-Salicilideno-Cicloalquilamina})]$..	45
Tabela 7. Teste de solubilidade dos complexos de $Mn(II)$ e complexos de $Fe(II)$ com alguns solventes orgânicos.	47
Tabela 8. Valores das bandas características dos espectros no infravermelho das cicloalquilaminas e dos ligantes (L_{1-4}).....	53
Tabela 9. Valores dos deslocamentos químicos de RMN de 1H atribuídos aos ligantes 1a-d.	57
Tabela 10. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos 1a-d e 2a-d.	63
Tabela 11. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos 1a-d e 3a-d.	64
Tabela 12. Atribuição do espectro eletrônico para os ligantes (L_{1-4}).	73
Tabela 13. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$, em solução de CH_2Cl_2 ($10^{-5} mol.L^{-1}$).	73
Tabela 14. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de $Fe(L_{1-4})_2$, em solução de CH_2Cl_2 ($10^{-5} mol.L^{-1}$).	74
Tabela 15. Potenciais redox dos complexos de $Fe(II)$ em solução de $CH_2Cl_2 + 0,1 M$ de $n\text{-Bu}_4NPF_6$	76
Tabela 16. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de $Mn(II)$	79
Tabela 17. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de $Fe(II)$	80

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

LISTA DE SIGLAS

SIGLAS	DESCRIÇÃO
CRP	Polimerização Radicalar Controlada (<i>Controlled radical polymerization</i>)
OMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico (<i>Organometallic mediated radical polymerization</i>)
DT	Transferência Degenerativa (<i>Degenerative transfer</i>)
RT	Terminação Reversível (<i>Reversible termination</i>)
CCT	Transferência Catalítica de Cadeia (<i>Catalytic chain transfer</i>)
D	Polidispersidade
M_n	Massa Molecular Numérica Média
M_{n,th}	Massa Molecular Numérica Média Teórica
[VAc]₀	Concentração de Monômero no Tempo Zero
[VAc]_t	Concentração de Monômero em um dado Tempo
[VAc]	Acetato de Vinila
AIBN	Azobisisobutironitrila
R[•]	Radical
Mⁿ	Complexo Metálico no menor Estado de Oxidação
Mⁿ⁺¹	Complexo Metálico no Estado de Oxidação mais Elevado
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
VC	Voltametria Cíclica
E_{1/2}	Potencial de Meia Vida
ΔE_p	Variação de Potencial de Pico
E_{pa}	Potencial de Pico Anódico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (<i>Gel permeation chromatography</i>)
CG	Cromatografia Gasosa (<i>Chromatography gas</i>)

CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
p.f.	Ponto de Fusão
rf	Radiofrequência
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
acac	acetilacetionato
H₂salen	<i>N,N'</i> -bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina))
Cp	Ciclopentadieno
MAO	Metilaluminoxano
HATR	Reflectância Total Atenuada Horizontal
k_a	Constante de ativação/iniciação
k_d	Constante de desativação/terminação
k_p	Constante de propagação
L₁	Ligante <i>N</i> -Salicilidenociclopentilamina
L₂	Ligante <i>N</i> -Salicilidenocicloexilamina
L₃	Ligante <i>N</i> -Salicilidenocicloeptilamina
L₄	Ligante <i>N</i> -Salicilidenociclooctilamina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Bases de Schiff.....	18
1.1.1	<i>Bases de Schiff coordenadas a metais.....</i>	<i>20</i>
1.1.2	<i>Aplicação dos complexos de base de Schiff.....</i>	<i>21</i>
1.2	Manganês.....	21
1.3	Ferro.....	23
1.4	Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico.....	24
2	OBJETIVOS	28
2.1.1	<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>28</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Procedimentos Gerais.....	29
3.2	Síntese dos Ligantes <i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilaminas (L₁₋₄):.....	30
3.3	Síntese dos Complexos [Mn^{II} bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Mn(L₁₋₄)) e [Fe^{II} bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Fe(L₁₋₄))	31
3.3.1	<i>Desprotonação dos ligantes <i>N</i>-Salicilideno-Cicloalquilamina.....</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Síntese dos complexos</i>	<i>32</i>
3.4	Procedimento para as reações de OMRP e acompanhamento cinético	34
3.5	Instrumentação e Análises	37
3.5.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	<i>37</i>
3.5.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível</i>	<i>37</i>
3.5.3	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....</i>	<i>37</i>
3.5.4	<i>Voltametria cíclica</i>	<i>38</i>
3.5.5	<i>Ponto de fusão</i>	<i>38</i>
3.5.6	<i>Análise Elementar de CHNS/O</i>	<i>39</i>
3.5.7	<i>Cromatografia de permeação em gel</i>	<i>39</i>
3.5.8	<i>Cromatografia gasosa</i>	<i>40</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Síntese e Caracterização.....	41
4.2	Caracterização dos Ligantes Base de Schiff (L₁₋₄)	47
4.2.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	<i>47</i>
4.2.2	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....</i>	<i>53</i>
4.3	Caracterização dos Complexos Mn(L₁₋₄)₂ e Fe(L₁₋₄)₂	57

4.3.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	57
4.3.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível</i>	64
4.3.3	<i>Voltametria cíclica para os complexos $Mn(L_{1-4})_2$ e para os complexos $Fe(L_{1-4})_2$</i>	74
4.4	Análise Elementar CHNS/O	78
4.5	Acompanhamento cinético da reação de OMRP	80
4.5.1	<i>Cinética de polimerização – Complexos $Mn(L_{1-3})_2$</i>	81
	<i>[Mn^{II}bis(N-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C</i>	82
	<i>[Mn^{II}bis(N-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C</i>	83
	<i>[Mn^{II}bis(N-Salicilideno-Cicloetilamina)] a 65°</i>	84
4.5.2	<i>Atividade catalítica dos complexos $Fe(L_{1-3})_2$</i>	87
	<i>[Fe^{II}bis(N-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C</i>	88
	<i>[Fe^{II}bis(N-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C</i>	88
	<i>[Fe^{II}bis(N-Salicilideno-Cicloetilamina)] 65°C</i>	89
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
	BIBLIOGRAFIA	95

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

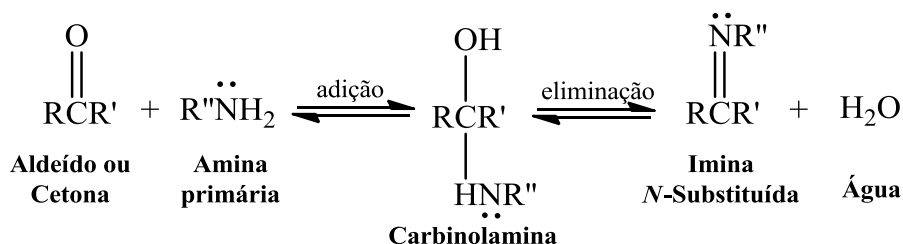
1.1 Bases de Schiff

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

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

Figura 1).

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

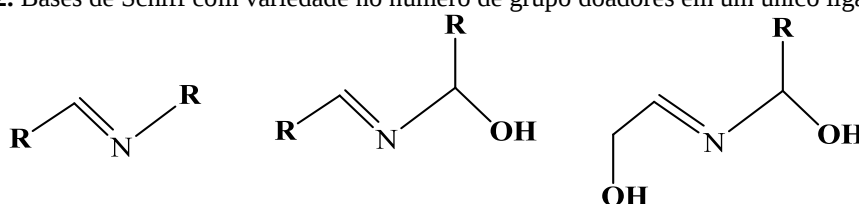


Fonte: (Lash, 1996)

1.1.1 Bases de Schiff coordenadas a metais

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

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



Fonte: Elaborado pela autora.

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

1.1.2 Aplicação dos complexos de base de Schiff

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

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

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

1.2 Manganês

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

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

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

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

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

1.3 Ferro

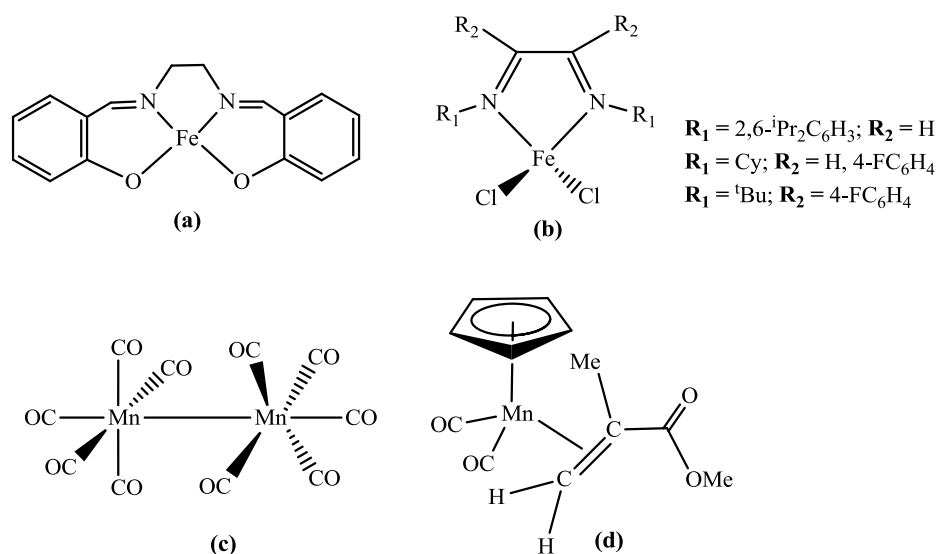
O ferro é um importante constituinte na abordagem supramolecular sintética, devido à sua significância em modelos sintéticos de sistemas biológicos (metaloenzimas) e como uma parte da oxidação de álcoois ou catalisadores de hidrolisação. Uma vez que os íons Fe(II) são d^6 , eles podem ser de spin baixo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

Complexos à base de ferro têm atraído atenção em particular como catalisadores na polimerização radicalar por transferência de átomo (*Atom transfer radical polymerization* – ATRP), a outra grande estratégia de polimerização controlado que faz uso de complexos de metais de transição (Kamigaito *et al.*, 2001; Di Lena e Matyjaszewski, 2010). Certos complexos de FeCl₂ com ligantes diiminas têm sido utilizados como agentes capazes de reter reversivelmente cadeias poliméricas radicalares, mas a eliminação de β-H e processos de transferência de átomo interagem e até mesmo dominam o processo de polimerização radicalar (Shaver *et al.*, 2006; Allan *et al.*, 2007). Há apenas um relato disponível sobre o uso de Fe dentro de uma abordagem pura da OMRP, e apenas para a polimerização de estireno, usando vários complexos de Fe^{II} macrocíclicos na polimerização iniciada por AIBN. Dado o valor da aplicação do ferro na polimerização, além do desenvolvimento da OMRP utilizando complexos como agentes de retenção parece justificável, particularmente para monômeros menos reativos tais como o VAc, já que os métodos para assegurar um bom controle para a polimerização desse monômero ainda são limitados (Xue e Poli, 2012; 2013).

1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Organometálico

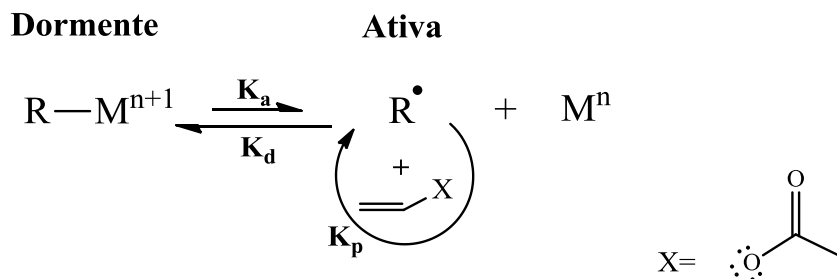
O primeiro exemplo de polimerização radicalar mediada por organometálico (OMRP), foi reportado em 1992 por Wayland et al. (1992), que usou um complexo metálico com base no Rh(II). O trabalho mais desenvolvido nesta área tem sido feito com complexos de cobalto como centro metálico, sendo os primeiros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

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



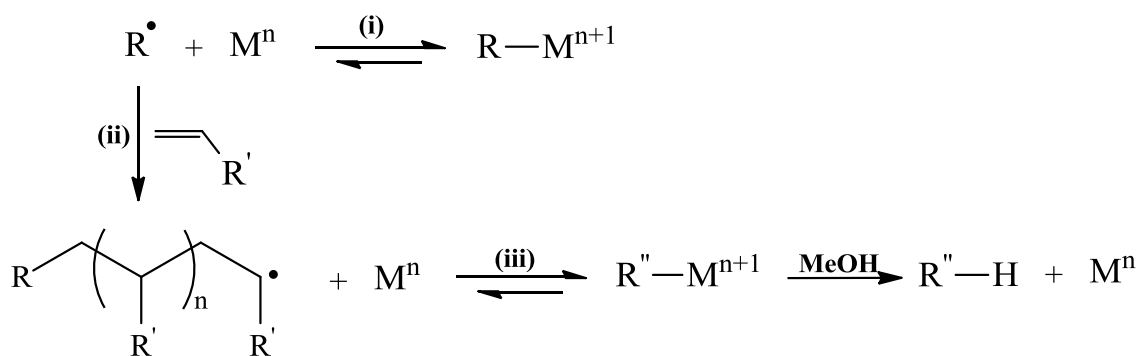
Fonte: (Koumura et al., 2008; Allan et al., 2012; Kolyakina et al., 2017).

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

Figura 4. Equilíbrio entre as espécies dormente e ativa.

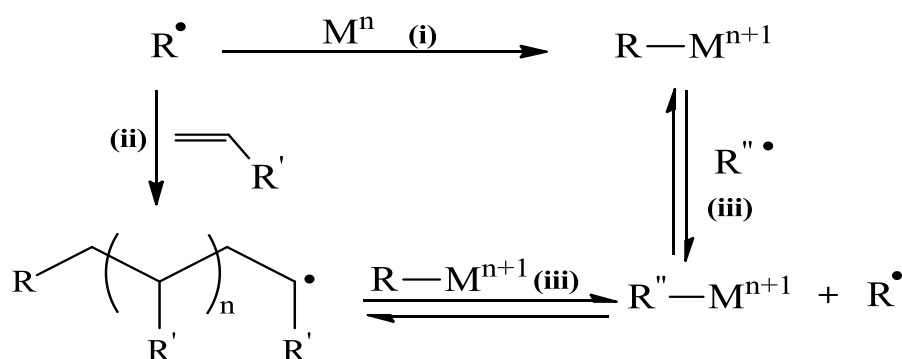
Fonte: Allan *et al.* (2012)

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

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

Fonte: Allan *et al.* (2012)

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



Fonte: Allan *et al.* (2012)

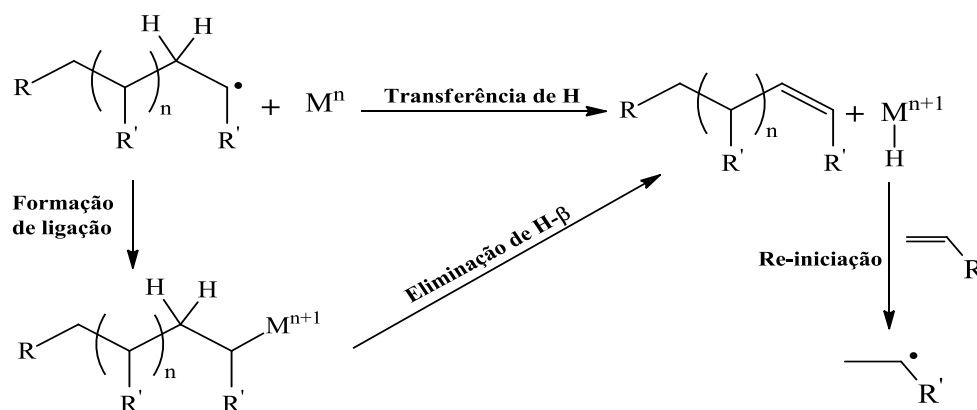
Quando a polimerização segue o mecanismo de terminação reversível (RT), a espécie ativa se encontra em equilíbrio com a espécie dormente, porém, neste caso, a espécie que protegerá a espécie dormente ($R-M^{n+1}$), será o próprio complexo metálico o qual estará no seu estado de oxidação mais elevado.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

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

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

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

Figura 7. Transferência catalítica de cadeia (CCT).



Fonte: Allan et al. (2012)

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de novos complexos de manganês(II) e ferro(II), através da variação dos substituintes bases de Schiff, (L_{1-4}), para atuar como mediadores da polimerização radicalar mediada por organometálico (OMRP).

2.1.1 *Objetivos Específicos*

Para que o objetivo geral seja alcançado, as seguintes etapas foram concluídas:

- i. Síntese e caracterização dos ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilaminas (L_{1-4}).
- ii. Síntese e caracterização dos complexos de manganês(II): $Mn(L_{1-4})$ e dos complexos de ferro(II): $Fe(L_{1-4})$
- iii. Avaliação da eficiência catalítica dos complexos de manganês(II) e ferro(II) como mediadores da polimerização radicalar mediada por organometálico do acetato de vinila.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, de acordo com as técnicas padrão de Schlenk para fornecer uma atmosfera inerte. Para isso, foi utilizado o gás comprimido nitrogênio 5.0 (>99,999%) e a bomba de alto vácuo Edwards modelo RV5. Nas sínteses dos ligantes e dos complexos de manganês(II) e ferro(II) foram utilizados solventes de grau analítico HPLC. O grau de pureza dos reagentes utilizados está descrito na Tabela 1.

Para a caracterização dos ligantes (L₁₋₄) foram empregadas as seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis 2600), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H/CDCl₃), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (*Fourier-transform infrared spectroscopy-FTIR*), equipado com acessório de reflexão total atenuada horizontal (HATR) com cristal de seleneto de zinco, para amostras líquidas.

Na caracterização dos complexos de manganês(II) e ferro(II), foram empregadas as técnicas de: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis 2600), voltametria cíclica (VC), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ponto de fusão (p.f.) e análise elementar CHNS/O.

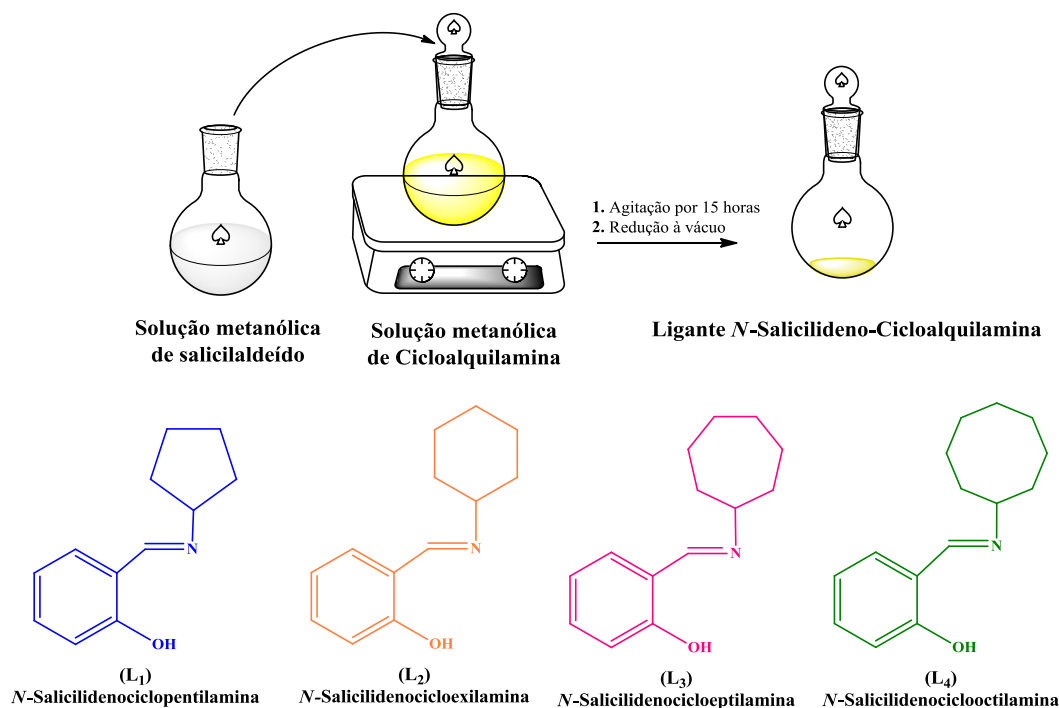
Tabela 1. Grau de pureza (%) dos reagentes utilizados para as sínteses dos ligantes e dos complexos.

Reagentes	Grau de pureza (%)
Salicilaldeído, $C_7H_6O_2$	99
Ciclopentilamina, $C_{12}H_{15}NO$	99
Cicloexilamina, $C_{13}H_{17}NO$	99
Cicloetilamina, $C_{14}H_{19}NO$	99
Ciclooctilamina, $C_{15}H_{21}NO$	99
Metanol, CH_3OH	99,9
Hidróxido de sódio, $NaOH$	≥ 98
Diclorometano, CH_2Cl_2	$\geq 99,8$
Cloreto de manganês(II) tetrahidratado, $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$	≥ 98
Cloreto de ferro(II) tetrahidratado, $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$	$\geq 99,9$

3.2 Síntese dos Ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilaminas (L_{1-4}):

A um balão de uma boca de 50 mL, contendo uma mistura de metanol (5 mL) e salicilaldeído (4,0 mmol), adicionou-se lentamente uma solução metanólica (10 mL) das respectivas cicloalquilaminas (ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloetilamina e ciclooctilamina) (4,0 mmol). A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 15 horas. Após esse período, o produto obtido foi uma solução amarelada, que ao reduzir o volume de solvente à pressão reduzida, apresentou um aspecto oleoso (Figura 8) (Van Wyk et al., 2008).

Figura 8. Esquema do procedimento de síntese dos ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilamina.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 Síntese dos Complexos [Mn^{II} bis(*N*-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Mn(L₁₋₄)₂) e [Fe^{II} bis(*N*-Salicilideno-Cicloalquilamina)] (Fe(L₁₋₄)₂)

Para a síntese dos complexos Mn(L₁₋₄)₂ e Fe(L₁₋₄)₂ foi necessário um tratamento prévio das soluções dos ligantes. Tal tratamento correspondeu a uma reação de desprotonação ao grupo hidroxila (OH) através da adição de uma massa de hidróxido de sódio (NaOH), a uma solução metanólica de ligante.

3.3.1 Desprotonação dos ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilamina

A um balão de 50 mL de uma boca, adicionou-se metanol (10 mL) e na sequência a solução dos ligantes sintetizados na etapa anterior. Em seguida foi adicionado foi adicionado hidróxido de sódio, NaOH (4 mmol) para que ocorresse a reação de desprotonação. Essa mistura foi então deixada sob agitação magnética borbulhando-se gás nitrogênio durante duas horas.

3.3.2 Síntese dos complexos

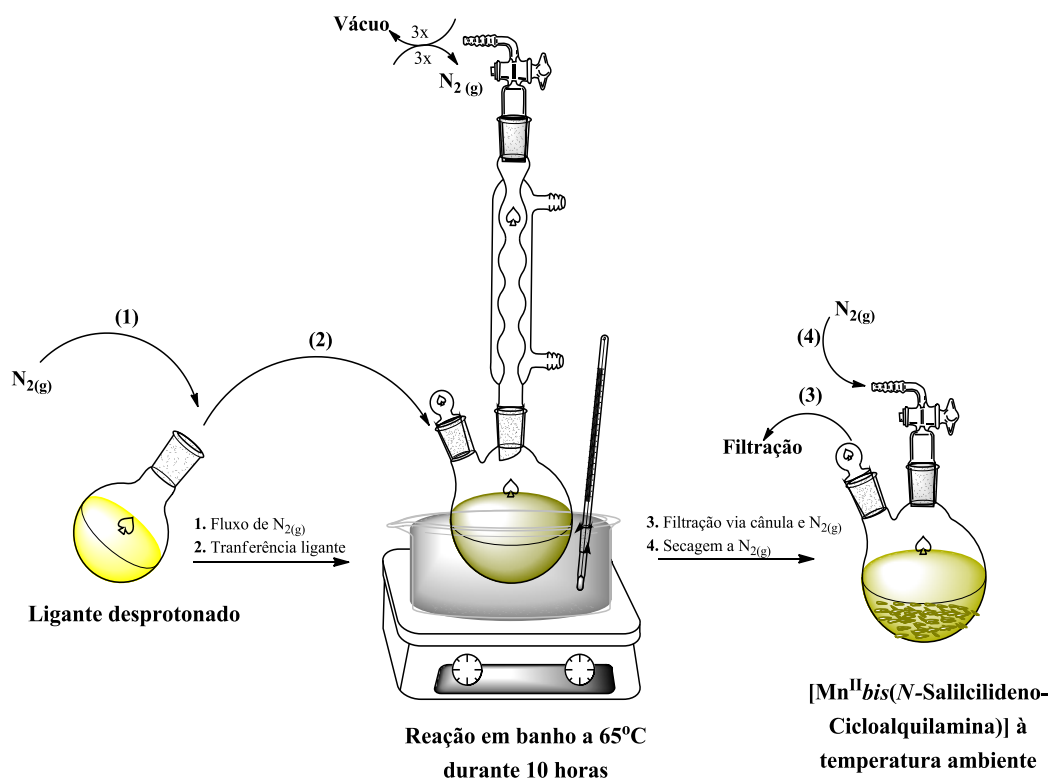
Para a síntese dos complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$ secou-se o cloreto de manganês tetraidratado em estufa a 100°C por 24 horas para se eliminar a água presente no composto. Já para a síntese dos complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$, a secagem do cloreto de ferro tetraidratado foi realizada no dia da síntese, fazendo-se vácuo durante uma hora, para evitar a formação de óxidos.

Em seguida, montou-se um sistema de refluxo para a reação de complexação, onde foi utilizado um balão de duas bocas de 50 mL. Antes de ser transferida a solução dos ligantes desprotonados ao balão reacional o qual já continha as respectivas massas de cloreto de manganês e cloreto de ferro desidratados, foram realizados três ciclos de vácuo/gás nitrogênio, para garantir a eliminação de qualquer vestígio de oxigênio.

Após esse procedimento e o tempo de reação de desprotonação do ligante ter sido alcançado, transferiu-se esta solução sob fluxo de gás nitrogênio para os respectivos balões reacionais. Durante essa etapa, foi possível observar que à medida que a solução de ligante era transferida para o balão contendo a massa de cloreto de manganês(II), a mistura passou a apresentar uma coloração amarelo-esverdeada, como pode ser observado na Figura 9 .

Figura 9. Esquema de síntese para os complexos $[\text{Mn}^{\text{II}} \text{bis}(N\text{-Salilcilideno-Cicloalquilamina})]$.

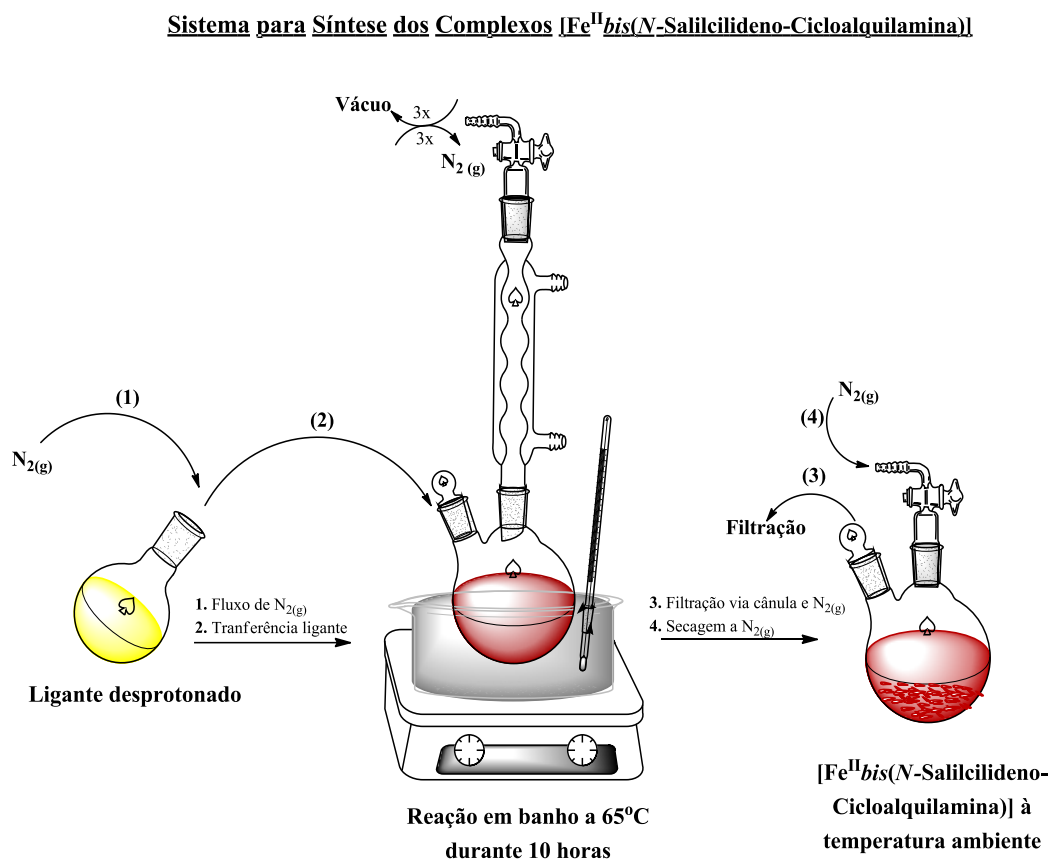
Sistema para Síntese dos Complexos $[\text{Mn}^{\text{II}} \text{bis}(N\text{-Salilcilideno-Cicloalquilamina})]$



Fonte: Elaborado pela autora.

Já no balão reacional contendo o cloreto de ferro(II), a mistura apresentou uma coloração vermelho escuro (Figura 10).

Figura 10. Sistema de síntese para os complexos $[\text{Fe}^{\text{II}} \text{bis}(N\text{-Salicilideno} - \text{Cicloalquilamina})]$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Essas misturas foram mantidas sob agitação magnética em um banho a 65°C durante 10 horas, sob sistema de refluxo (Cozzi, 2004).

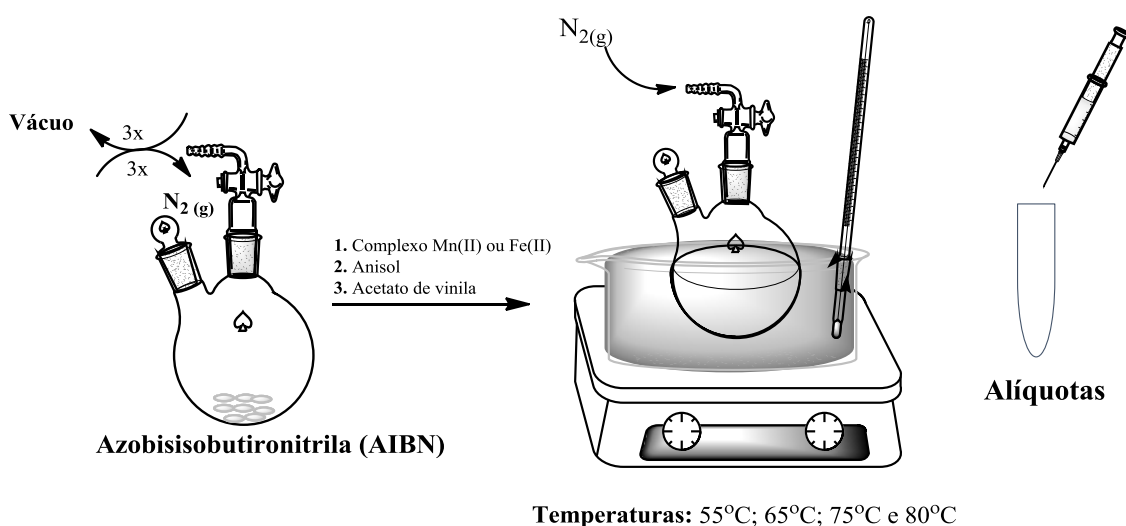
Para a filtração dos complexos de manganês(II), manteve-se o sistema sob fluxo de gás nitrogênio para que o sobrenadante fosse filtrado via cânula e os precipitados obtidos foram secos sob fluxo de gás nitrogênio afim de se evitar a oxidação.

3.4 Procedimento para as reações de OMRP e acompanhamento cinético

A solução do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, 0,2 M em tolueno) foi adicionada a um balão de Schlenk de 50 mL contendo uma barra magnética e vedado com uma rolha de vidro. Foram feitos três ciclos de vácuo e gás nitrogênio para que todo o tolueno fosse evaporado e o iniciador fosse deixado como um sólido branco cristalino e também, durante esse tempo, foram deixados borbulhando gás N_2 as soluções do

monômero de estudo, o acetato de vinila (vinyl acetate - VAc) e o padrão interno anisol. Na sequência, sob fluxo positivo de gás N₂, foram adicionados na ordem: (1) a respectiva massa dos complexos de Mn(II) e Fe(II) (0,02 mmol), (2) anisol (0,5 mL) e (3) acetato de vinila (5 mL). Após esses procedimentos, antes de colocar o balão em banho de areia já previamente estabilizado na temperatura de estudo, retirou-se a primeira alíquota, correspondente ao tempo zero (T₀). Foi então colocado o balão em banho e a reação foi acompanhada durante 12 horas, onde durante esse tempo, alíquotas foram retiradas e então diluídas em um volume de tetrahidrofurano (THF/HPLC) (Figura 11).

Figura 11. Esquema geral do acompanhamento cinético para os complexos de Mn(II) e Fe(II).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nas Tabela 2 e na Tabela 3 encontram-se as temperaturas e as proporções de [Complexo^{II}]/[AIBN]/[VAc] que foram utilizadas para o acompanhamento cinético. A proporção utilizada foi obtida a partir de informações obtidas da literatura e então otimizados para o estudo.

Tabela 2. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de Mn(L₁₋₄)₂

Complexo	[Mn^{II}]/[AIBN]/[VAc]	Temperatura (°C)
Mn(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	55
Mn(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	65
Mn(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	75
Mn(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	80

Tabela 3. Condições utilizadas para o estudo cinético dos complexos de Fe(II) Fe(L₁₋₄)₂.

Complexo	[Fe^{II}]/[AIBN]/[VAc]	Temperatura (°C)
Fe(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	55
Fe(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	65
Fe(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	75
Fe(L₁₋₄)₂	1/3,25/542	80

3.5 Instrumentação e Análises

3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros FTIR para medidas de amostras sólidas foram realizados utilizando o espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR[®], na região de 400 a 4000 cm⁻¹, com a resolução de 8 cm⁻¹ e um número de 120 varreduras. Para as amostras líquidas utilizou-se o dispositivo HATR, que substitui o suporte e a célula de KBr, numa região de 650 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 8 cm⁻¹ e 100 varreduras, respectivamente. Este equipamento está disponível na central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP. As pastilhas foram preparadas utilizando a proporção de 1:100 (analito/suporte).

3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração 10-5 mol.L⁻¹ dos complexos em diclorometano (CH₂Cl₂) em cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, na região de 700 nm a 200 nm através do espectrofotômetro UV-2600, Shimadzu[®], utilizando o software UVProbe 2.61, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, FCT/UNESP.

3.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃) a 25,0 ± 0,1°C, através de um espectrofotômetro Bruker DRX-400[®], disponível na central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQS/USP.

Os deslocamentos químicos foram obtidos em ppm, através da diferença entre a frequência do próton observado comparado com a frequência do padrão tetrametilsilano (TMS).

3.5.4 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204[®] pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM). Este equipamento é constituído por uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho: disco estacionário de platina; (2) contra-eletrodo: fio de platina e (3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução de cloreto de potássio KCl 3 mol.L⁻¹.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, sob atmosfera de gás nitrogênio e utilizando como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutylamônio n-Bu4NPF6 cuja concentração foi de 0,1 mol.L⁻¹. Os analitos de estudo estavam em uma concentração de 5x10⁻³ mol.L⁻¹ e em solução de diclorometano (10 mL).

Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos a partir da média aritmética dos picos catódico e anódicos $[E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}]$.

3.5.5 Ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão é um método simples e rápido usado para se obter uma primeira impressão da pureza de uma dada substância, isto porque mesmo pequenas quantidades de impurezas influenciam o ponto de fusão ou, pelo menos, aumentam o intervalo de valores do ponto de fusão. A presença de impurezas interfere na malha cristalina, tornando-se mais fácil a quebra das forças de interação entre as moléculas. Uma vez que é necessário menos calor para quebrar essas interações intermoleculares, o ponto de fusão da mistura é inferior ao da substância pura. Consequentemente, o intervalo de valores também é expandido pois diferentes regiões do sólido possuem diferentes quantidades de impurezas. Esse intervalo de valores relativo ao ponto de fusão é medido a partir do momento em que o primeiro cristal do sólido começa a fundir e o momento em que o último cristal conclui o processo de fusão (Shriner et al., 1956).

As medidas de ponto de fusão foram realizadas usando capilares de vidro, pelo equipamento Microprocessor Melting-Point Apparatus, WRS-2A, disponível na Central de laboratórios da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, FCT/UNESP.

3.5.6 *Análise Elementar de CHNS/O*

Os dados de análise elementar foram obtidos através de uma Analisador Elementar CHNS/O – Perkin Elmer 2400 série II[®], pertencente ao Laboratório de Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – IQ/UFU. As análises foram realizadas para os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos de Mn(II) e Fe(II).

3.5.7 *Cromatografia de permeação em gel*

A massa molecular e a distribuição da massa molecular dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel usando 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/HPLC como eluente, a 40°C com velocidade de fluxo igual a 1,000 mL.min⁻¹. Para as análises, as amostras dos polímeros foram retiradas diretamente da reação e então diluídas em THF/HPLC. Antes das injeções as amostras foram duplamente filtradas em filtros descartáveis de teflon (Ø = 0,45 µm). O volume injetado foi de 40 µL.

Os valores das massas moleculares teóricas foram calculadas utilizando a equação

$$M_{n,th} = ([Monômero]_0/[Mn^{II}]_0) \times (Conversão/100) \times M_{Mmonômero}$$

$$M_{n,th} = ([\text{Monômero}]_0 / [\text{Fe}^{\text{II}}]_0) \times (\text{Conversão}/100) \times M_{\text{Mmonômero}}$$

3.5.8 Cromatografia gasosa

As conversões das reações de polimerização no acompanhamento cinético da OMRP foram determinadas via cromatografia gasosa. O cromatógrafo gasoso utilizado foi o GC-14B Shimadzu utilizando o software GC solution – pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciência e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP, equipado com uma coluna capilar DB-5 Agilent® (5% Fenil-metilpolisiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25µm) e configurado com temperatura de injeção em 250°C, com o forno ajustado inicialmente em 40°C (isoterma de 1 min), com um segundo aquecimento a uma razão de 2°C/min até 60°C, até 140°C a 6°C/min e até 200°C a 15°C/min mantendo por 5 minutos, e temperatura máxima da coluna em 350°C.

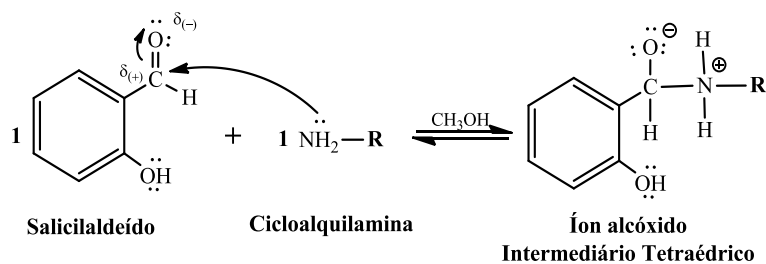
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e Caracterização

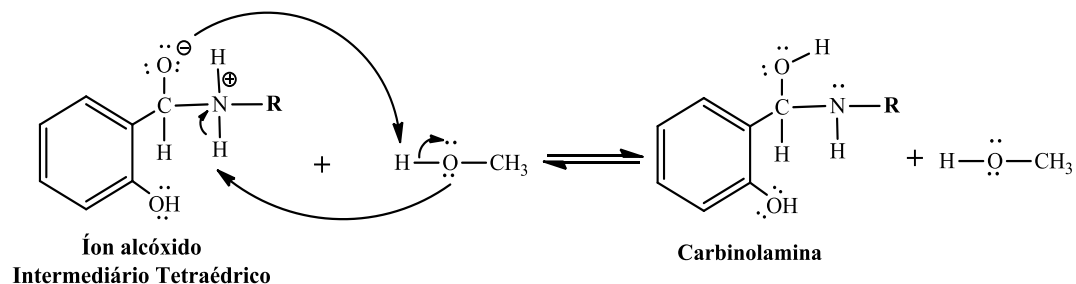
Os ligantes (L_{1-4}) foram obtidos a partir de uma reação de adição nucleofílica clássica, entre as respectivas cicloalquilaminas primárias e salicilaldeído, de forma análoga ao procedimento adotado por Van Wyk et al. (2008). O mecanismo geral dessa reação de adição nucleofílica pode ser observado na Figura 12.

Figura 12. Mecanismo da reação de adição nucleofílica para a síntese dos ligantes (L_{1-4}).

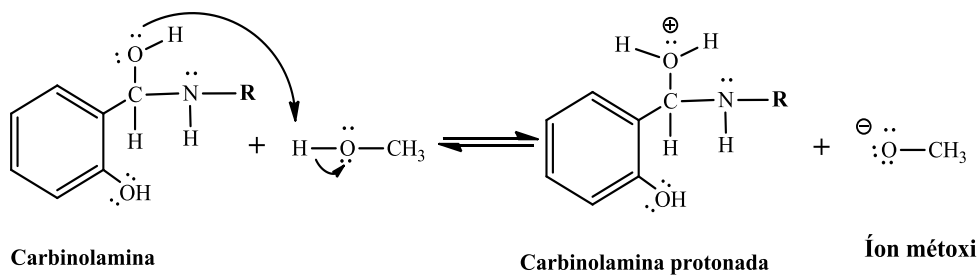
Mecanismo - Ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilaminas



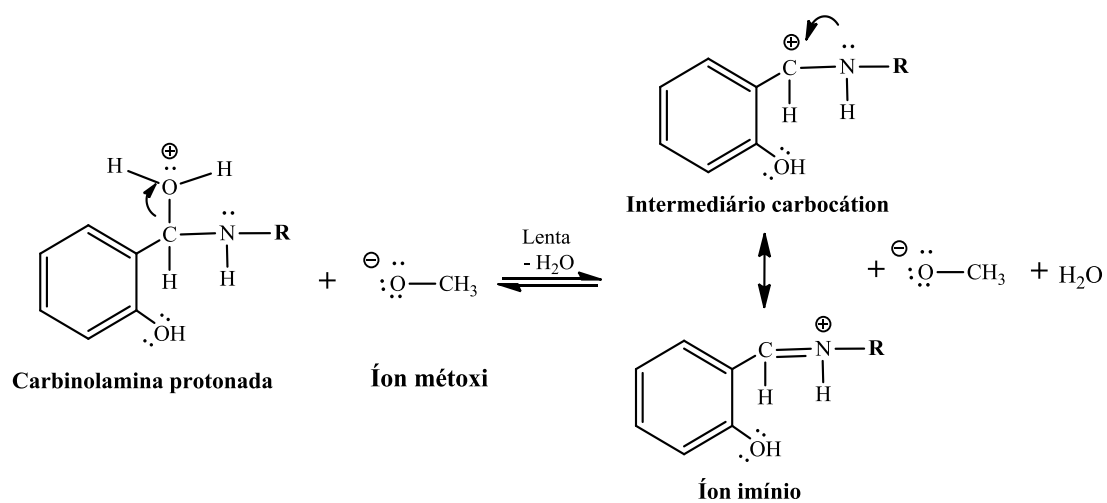
Etapla 2- Formação da carbinolamina (amino álcool neutro).



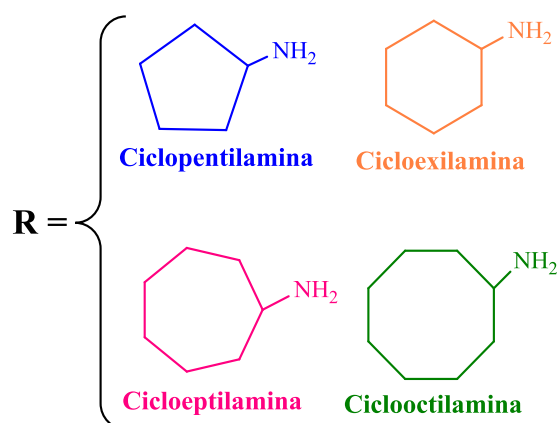
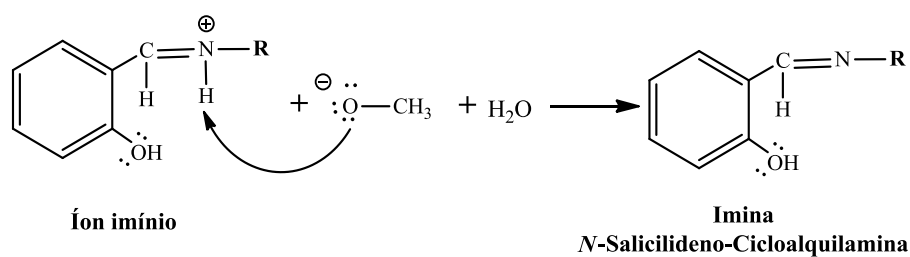
Etapla 3- Início da desidratação e formação de um intermediário carbinolamina protonado.



Etapa 4- Formação do intermediário carbocátion através da perda de H₂O.



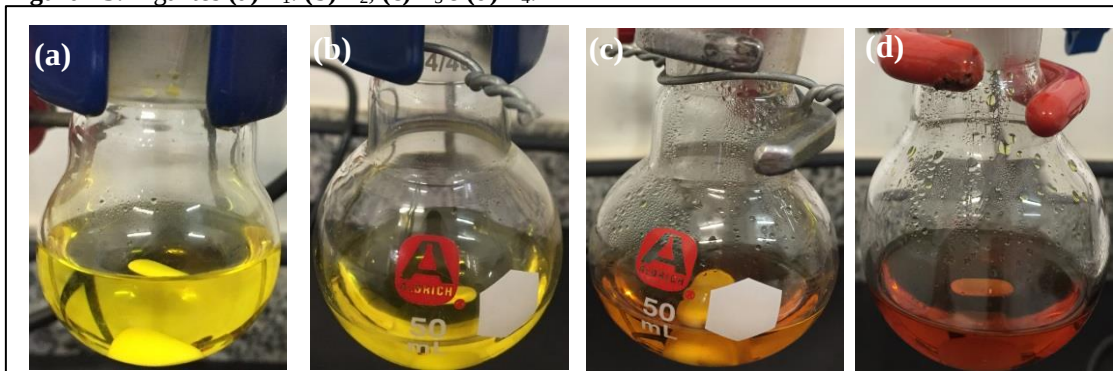
Etapa 5- Formação da imina



Fonte: Elaborado pela autora.

Os ligantes (L₁₋₄) sintetizados apresentaram uma coloração que variava entre o amarelo e o laranja-avermelhado (Figura 13).

Figura 13. Ligantes (a) L₁, (b) L₂, (c) L₃ e (d) L₄.



Fonte: Elaborada pelo autora.

O rendimento desses ligantes pode ser observado na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4. Rendimento dos ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilamina.

Ligantes	Rendimento (%)
L ₁	99,6
L ₂	97,8
L ₃	90,4
L ₄	91,1

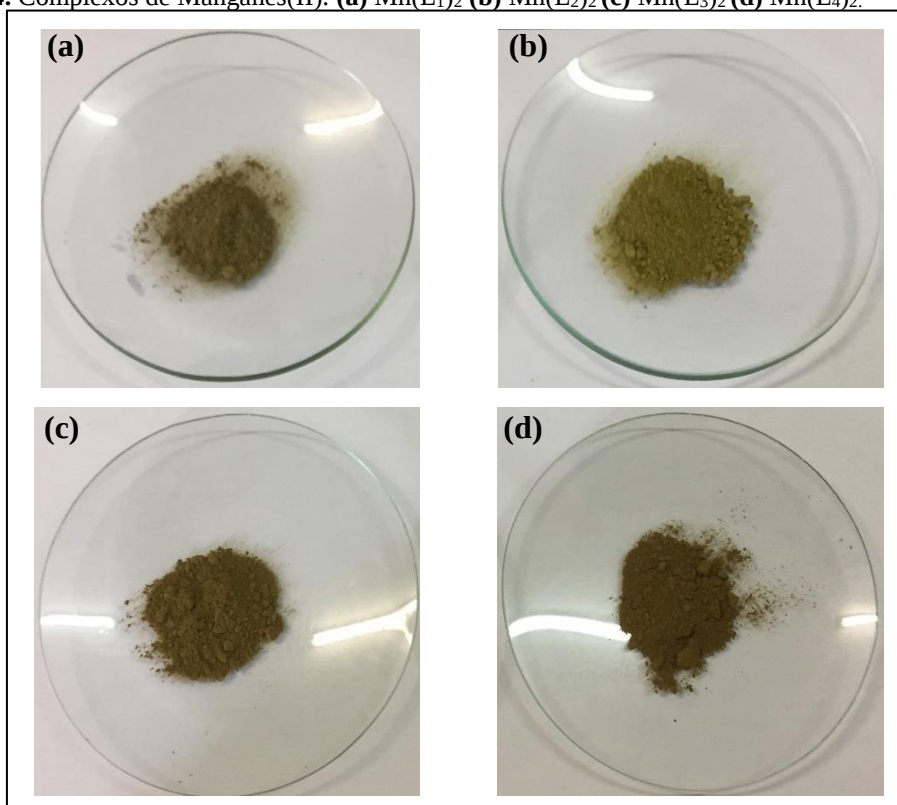
Os complexos de Mn(II) foram sintetizados a partir da reação de cloreto de manganês(II) anidro com as respectivas soluções dos ligantes desprotonados. A proporção ligante:metal para a reação de complexação foi de 2:1. O rendimento e as suas respectivas temperaturas de fusão são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimento dos complexos [Mn^{II} bis(*N*-Salicilideno-Cicloalquilamina)]

Complexos	Temperatura de Fusão (°C)	Rendimento (%)
Mn(L ₁) ₂	222	70
Mn(L ₂) ₂	222	70
Mn(L ₃) ₂	222	70
Mn(L ₄) ₂	222	70

Os complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$ foram secados com gás nitrogênio para se evitar a oxidação. Os complexos apresentaram aspecto de pó fino cuja coloração variava em tons de verde escuro (Figura 14).

Figura 14. Complexos de Manganês(II). (a) $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$ (b) $\text{Mn}(\text{L}_2)_2$ (c) $\text{Mn}(\text{L}_3)_2$ (d) $\text{Mn}(\text{L}_4)_2$.



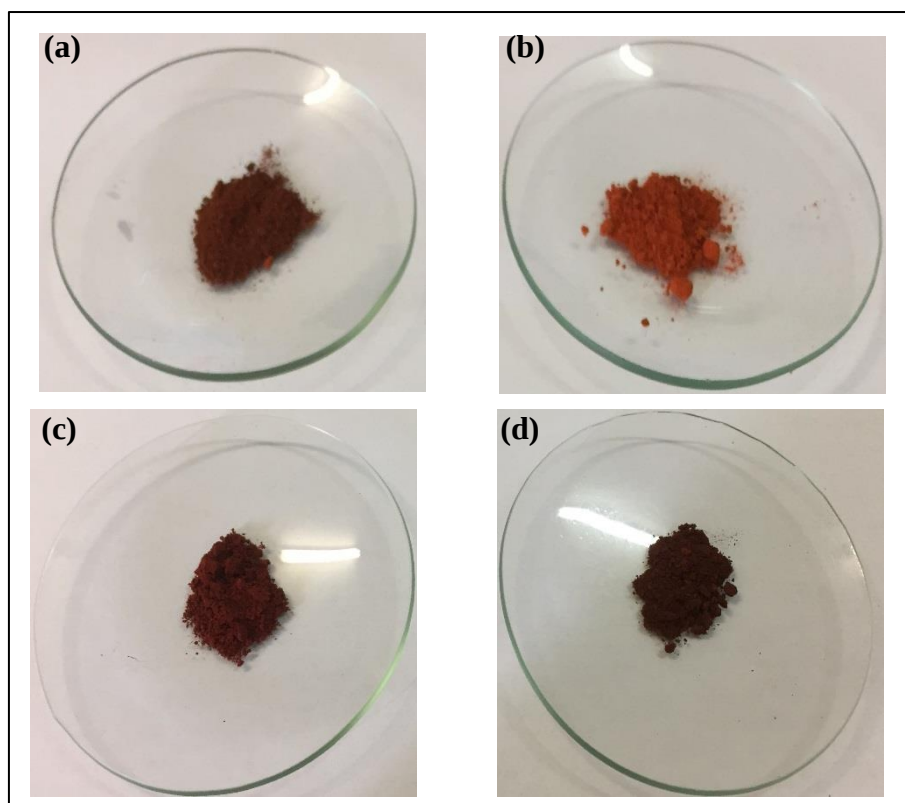
Fonte: Elaborada pela autora.

Já para os complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ os rendimentos foram menores quando comparados com os dos complexos de $\text{Mn}(\text{II})$. Esse baixo rendimento pode ser justificado devido à perda durante a etapa de filtração e também foram feitos os estudos de ponto de fusão para os complexos de ferro (Tabela 6).

Tabela 6. Rendimento dos complexos de $[\text{Fe}^{\text{II}} \text{ bis}(N\text{-Salicilideno-Cicloalquilamina})]$.

Complexos	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimento (%)
$\text{Fe}(\text{L}_1)_2$	213	51
$\text{Fe}(\text{L}_2)_2$	249	64
$\text{Fe}(\text{L}_3)_2$	235	66
$\text{Fe}(\text{L}_4)_2$	246	63

Esses complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ apresentaram-se como um pó fino cuja coloração variou em tons de vermelho escuro (Figura 15).

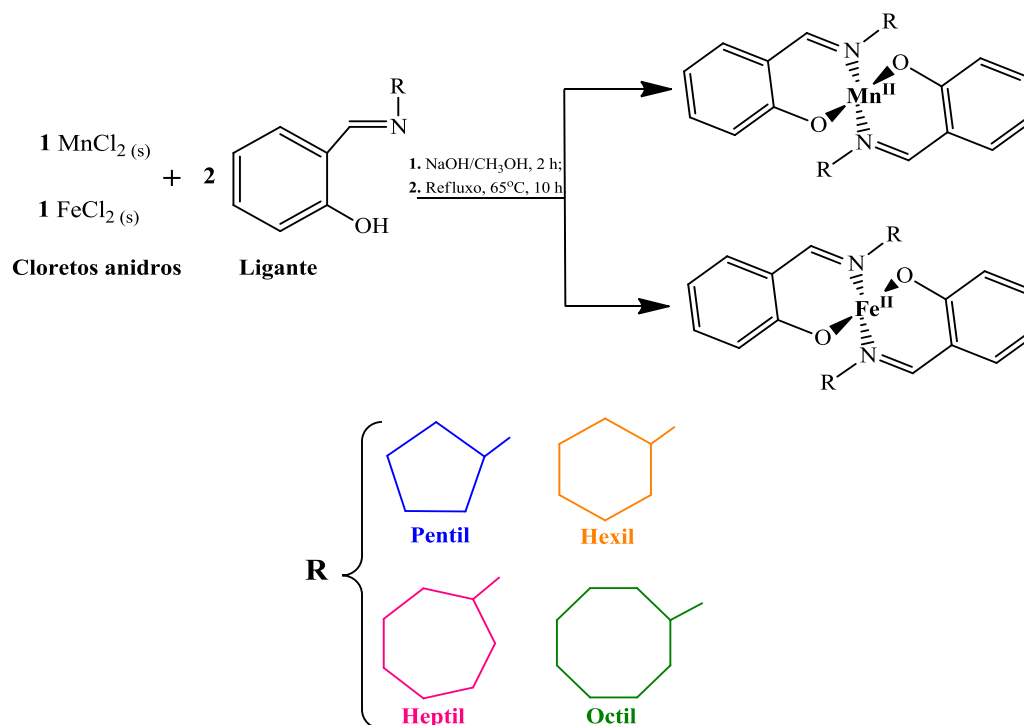
Figura 15. Complexos de $\text{Fe}(\text{II})$. (a) $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$ (b) $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ (c) $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ (d) $\text{Fe}(\text{L}_4)_2$ 

Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar a partir desses valores, que os complexos $\text{Mn}(\text{L}_2)_2$ e $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$, apresentaram maiores valores de temperatura de fusão. Parte desse comportamento pode estar relacionado aos efeitos indutivos e estéricos referentes a conformação mais estável do substituinte cicloexilaminal da base de Schiff.

A reação geral para a síntese desses complexos pode ser vista na Figura 16.

Figura 16. Representação geral da reação para a síntese dos complexos de Mn(II) e Fe(II).



Fonte: Elaborado pela autora.

Alguns testes de solubilidade foram feitos para os complexos de Mn(II) e os complexos de Fe(II), conforme Tabela 7.

Tabela 7. Teste de solubilidade dos complexos de Mn(II) e complexos de Fe(II) com alguns solventes orgânicos.

Solventes	Solubilidade
Acetonitrila, (C₂H₃N)	parcialmente solúvel
Acetona, (C ₃ H ₆ O)	insolúvel
Diclorometano, CH₂Cl₂	parcialmente solúvel
Dimetilsulfóxido, (DMSO), (C ₂ H ₆ OS)	insolúvel
Etanol, (C ₂ H ₅ OH)	insolúvel
Dimetilformamida (DMF)	insolúvel
Éter etílico, (C ₂ H ₅) ₂ O	insolúvel
Hexano, (C ₆ H ₁₄)	insolúvel
Metanol, CH₃OH	solúvel
Tetraidrofurano, (THF), (CH ₂) ₄ O	insolúvel
Triclorometano, CHCl ₃	insolúvel
Água, H ₂ O	insolúvel

Como resultado, observou-se que ambos os complexos são solúveis apenas em metanol (CH₃OH) e parcialmente solúveis em diclorometano (CH₂Cl₂) e acetonitrila (C₃H₆O).

Segundo Dey et al. (2010) e Cozzi (2004), os complexos de Mn(II) e os complexos de Fe(II), respectivamente, são estáveis quando secos, mas são sensíveis ao oxigênio e à umidade, fato que pode ser observado pelo escurecimento dos compostos.

4.2 Caracterização dos Ligantes Base de Schiff (L₁₋₄)

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), fornece uma informação adicional sobre as estruturas dos compostos sintetizados – formação dos ligantes *N*-Salicilideno-Cicloalquilamina e dos complexos de manganês(II) e ferro(II) a partir da reação destes ligantes com os íons metálicos Mn²⁺ e Fe²⁺, respectivamente.

Na sequência, encontram-se os espectros de comparação dos ligantes com os precursores salicilaldeído e as respectivas cicloalquilaminas e na Tabela 8 apresentam-se os valores das principais bandas referentes às vibrações de estiramento destes compostos.

Segundo Wexler (1965) e Pinchas (1955), muitos aldeídos que apresentam grupos alquil ou um anel aromático próximo a carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$, apresentam duas bandas em 2900 a 2800 cm^{-1} e 2775 a 2695 cm^{-1} e uma banda em 1380 a 1410 cm^{-1} , que estão relacionadas ao grupo $\nu(\text{C}-\text{H})$. Nos benzaldeídos substituídos esse estiramento pode ser medido em torno de 2720 cm^{-1} , mas em alguns casos, como em benzaldeídos *o*-substituídos, esta banda pode sofrer um aumento relativo em sua intensidade a qual pode ser atribuída às interações estéricas entre o substituinte *orto*- e o grupo formil $\nu(\text{H}-\text{C}=\text{O})$ (Figura 17-20). Isso pode ser visto no espectro de salicilaldeído, onde se observam vibrações características dos grupos presentes nesta molécula, tais como $\nu(\text{CH})$ de grupos benzaldeídos *orto*-substituídos em 2842 a 2751 cm^{-1} . As bandas em 1453 cm^{-1} , 881 cm^{-1} e 761 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento e deformação de grupos (CH) benzênicos *orto*-substituídos e estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático (Shriner et al., 1956; Wexler, 1965). A banda mais intensa encontrada nos espectros dos aldeídos, é atribuída ao estiramento vibracional da carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$. No caso dos aldeídos aromáticos essa banda pode ser vista na região de 1685 a 1710 cm^{-1} , tal fato pode ser observado no salicilaldeído, um aldeído aromático *orto* substituído, que devido ao efeito da conjugação das ligações de hidrogênio internas, ocorre uma diminuição para menores números de ondas (1664 cm^{-1}) (Wexler, 1965). O desaparecimento dessa banda nos espectros dos ligantes (L₁₋₄) é um dos principais indícios de que os ligantes base de Schiff foram obtidos. Também é possível observar uma banda entre 1160 a 1210 cm^{-1} , que provavelmente está relacionada ao estiramento da ligação *fenil*-C (Shriner et al., 1956). O grupo (O-H) de compostos tais como álcoois, água e fenóis, apresentam uma banda na região de 3450 a 3100 cm^{-1} , onde o número de onda dependerá da força da ligação de hidrogênio. O estiramento $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$ referente aos fenóis, pode ser observado em torno de 1280 a 1269 cm^{-1} (Figura 17-20) (Wexler, 1965).

Quando em soluções diluídas, as aminas primárias apresentam duas bandas de absorção fraca, a primeira em 3500 a 3450 cm^{-1} e a segunda em 3330 a 3250 cm^{-1} , conforme é possível observar em todos os espectros, das cicloalquilaminas utilizadas

(Figura 17 a 20). Essas bandas estão associadas às deformações axiais antissimétricas e simétricas, respectivamente, do grupo (NH) “livre”. Algumas vezes, é possível encontrar nos espectros de amins primárias líquidas, um ombro no lado de menor frequência da banda de deformação axial de $\nu(\text{NH})$, que é atribuído à harmônica da banda de deformação angular do grupamento(NH), intensificada por ressonância de Fermi (Shriner et al., 1956). Muitas amins primárias têm duas bandas de deformação em 1650 a 1590 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo (NH). Sendo que também nos casos estudados esta banda é observada por volta de 1630 cm^{-1} .

As bandas observadas nos espectros das cicloalquilaminas na região de 2949 a 2874 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de deformação axial $\nu(\text{C-H})$ de hidrocarbonetos cíclicos sem tensão no anel. O aumento da tensão do anel desloca as bandas de deformação axial de $\nu(\text{C-H})$ progressivamente para frequências mais altas. Um outro fator observado nos espectros das cicloalquilaminas foi que a tensão também está relacionada a quantidade de átomos de carbono (par ou ímpar) (Shriner et al., 1956; Silverstein et al., 2006)

Nas amins, a frequência da ligação simples é afetada pela ramificação no átomo de carbono α . As bandas de absorção da ligação não conjugada podem ser observadas entre 1250 a 1020 cm^{-1} cuja região está destacada nos espectros de cada cicloalquilamina. Essas são bandas de fraca e média intensidade, que têm origem na deformação axial do grupo C – N estão acopladas com a deformação axial das ligações adjacentes da molécula (Silverstein et al., 2006).

Segundo Wexler (1965) e Kovacic (1967), os compostos imínicos são caracterizados principalmente pela vibração de $\nu(\text{C=N})$. Tal vibração pode ser observada nos espectros dos ligantes (L_{1-4}) na região entre 1630 a 1627 cm^{-1} . Uma fraca banda pode ser observada na região de 3250 a 3247 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento do grupo (O-H). Essa região referente ao estiramento do grupo $\nu(\text{O-H})$, apresenta-se mais definida e com número de onda maior quando comparada à banda de $\nu(\text{O-H})$ do salicilaldeído. Este deslocamento ocorre devido à interação entre o hidrogênio presente na ligação (O- H) e o nitrogênio presente na ligação (C=N) do ligante livre, formando uma ligação

de hidrogênio com o grupamento imina do ligante, o que ocasiona um deslocando para maior energia.

Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclopentilamina e o ligante (**L1**).

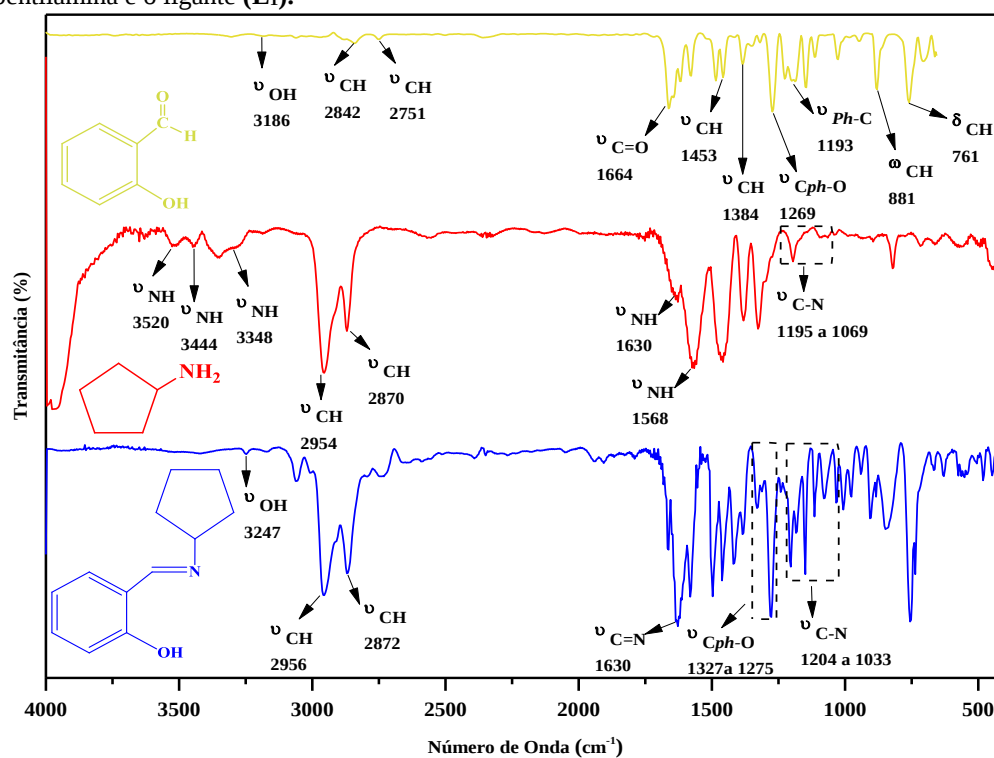


Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloexilamina e o ligante (**L₂**).

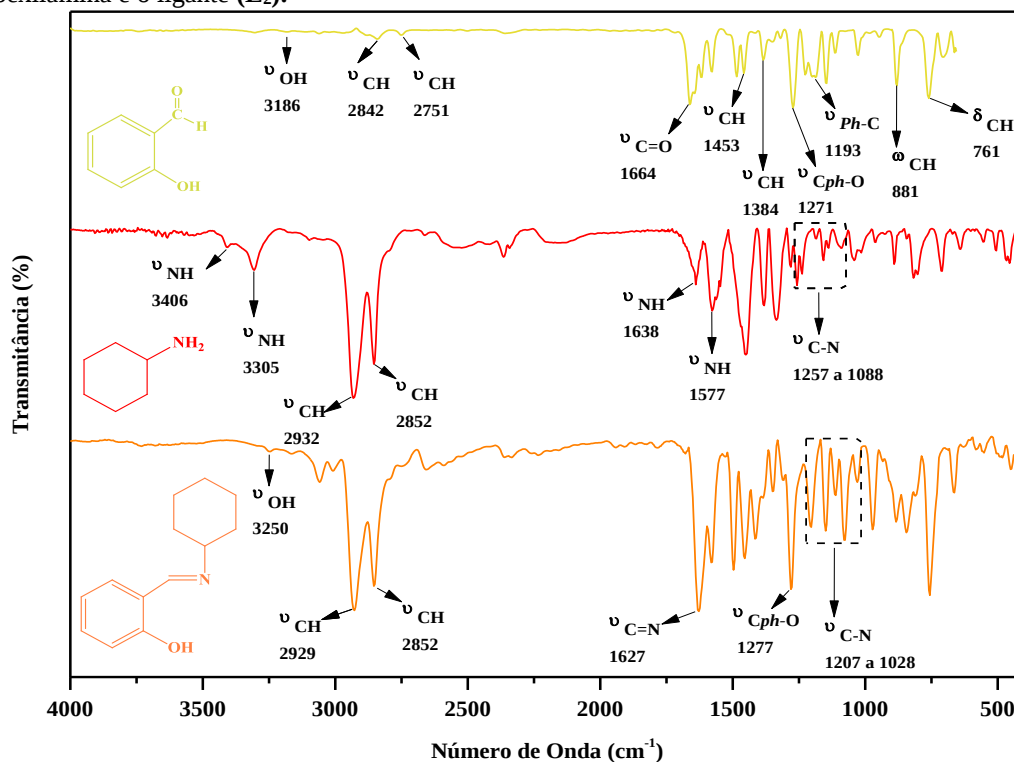


Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e cicloeptilamina e o ligante (**L₃**).

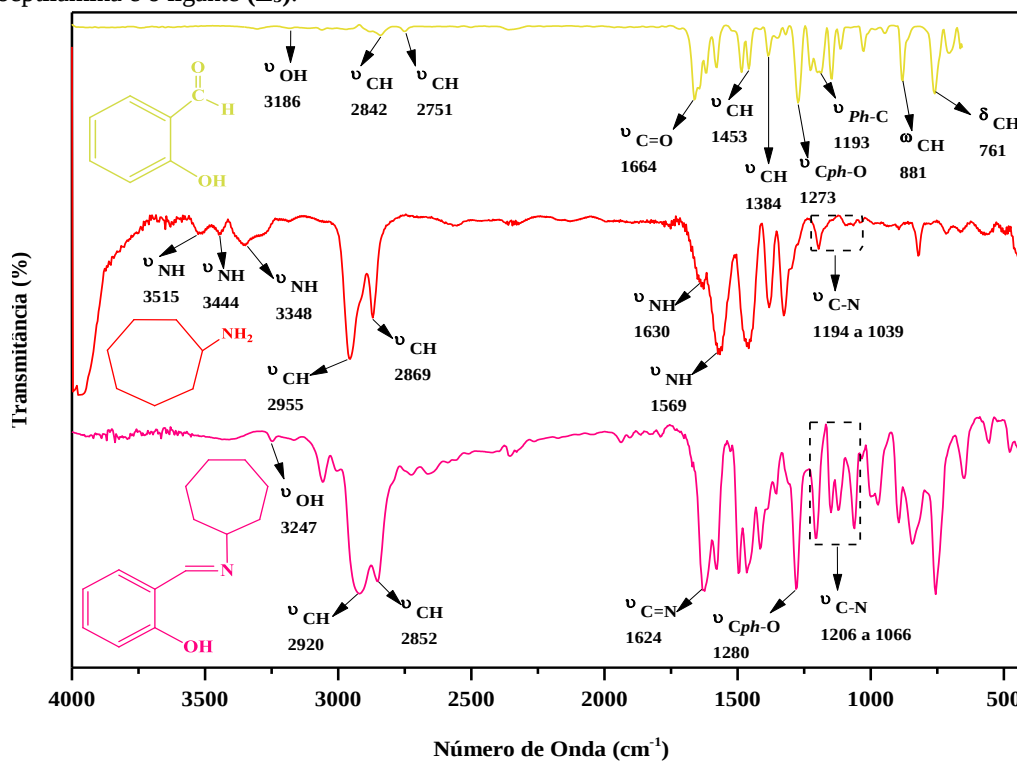


Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores salicilaldeído e ciclooctilamina e o ligante (**L4**).

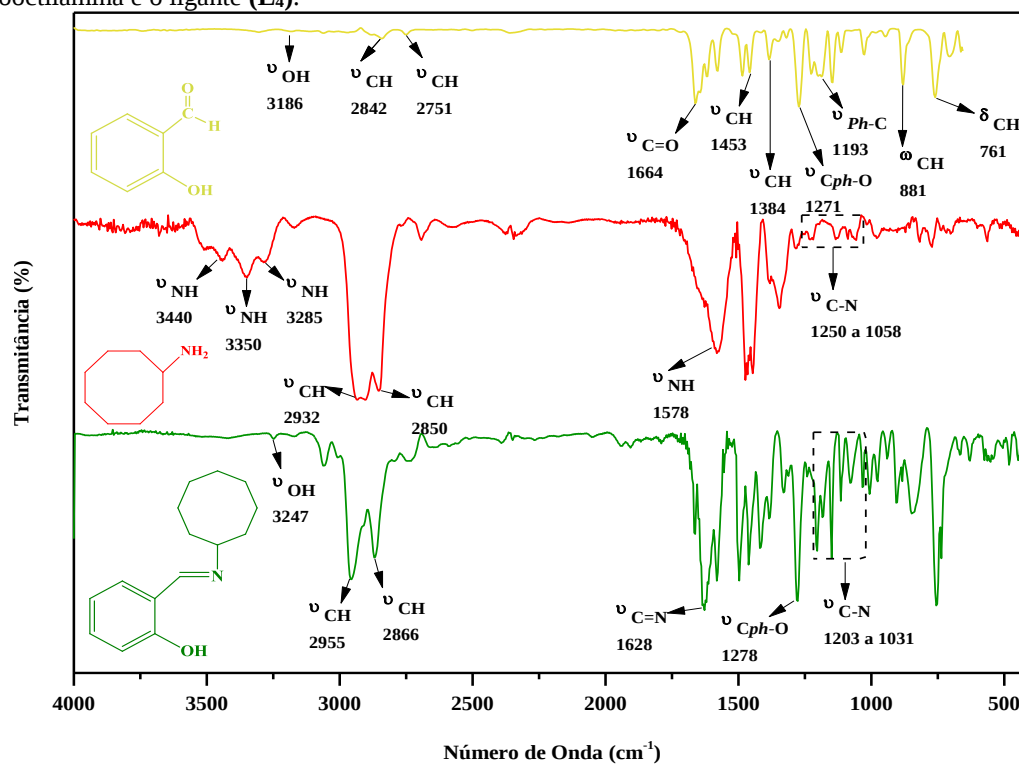


Tabela 8. Valores das bandas características dos espectros no infravermelho das cicloalquilaminas e dos ligantes (**L₁₋₄**).

Cicloalquilaminas	IR (cm ⁻¹)	Ligantes	IR (cm ⁻¹)
Ciclopentilamina	3520 – 3348 $\nu_{\text{ass}}(\text{NH})$	L₁	3247 $\nu(\text{OH})$
	2954 – 2870 $\nu(\text{CH})$		2956 – 2872 $\nu(\text{CH})$
	1630 - 1568 $\nu_{\text{def}}(\text{NH})$		1630 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1195 – 1069 $\nu(\text{C}-\text{N})$		1327 – 1275 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$
			1204 - 1033 $\nu(\text{C}-\text{N})$
Cicloexilamina	3406 – 3305 $\nu_{\text{ass}}(\text{NH})$	L₂	3250 $\nu(\text{OH})$
	2932 – 2852 $\nu(\text{CH})$		2929 – 2852 $\nu(\text{CH})$
	1638 - 1577 $\nu_{\text{def}}(\text{NH})$		1627 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1257 – 1088 $\nu(\text{C}-\text{N})$		1277 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$
			1207 - 1028 $\nu(\text{C}-\text{N})$
Cicloeptilamina	3515 – 3348 $\nu_{\text{ass}}(\text{NH})$	L₃	3247 $\nu(\text{OH})$
	2955 – 2869 $\nu(\text{CH})$		2920 – 2852 $\nu(\text{CH})$
	1630 - 1569 $\nu_{\text{def}}(\text{NH})$		1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1194 – 1039 $\nu(\text{C}-\text{N})$		1280 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$
			1206 - 1066 $\nu(\text{C}-\text{N})$
Ciclooctilamina	3440 – 3285 $\nu_{\text{ass}}(\text{NH})$	L₄	3247 $\nu(\text{OH})$
	2932 – 2850 $\nu(\text{CH})$		2955 – 2866 $\nu(\text{CH})$
	1578 $\nu_{\text{def}}(\text{NH})$		1628 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1250 – 1058 $\nu(\text{C}-\text{N})$		1277 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$
			1203 - 1031 $\nu(\text{C}-\text{N})$

4.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A partir da análise dos espectros de RMN de ¹H em CDCl₃ foi possível confirmar as estruturas dos ligantes bases de Schiff sintetizados.

Todas as atribuições foram feitas com base na literatura e através de espectros teóricos simulados no programa ChemDraw Ultra 12.0®.

Os espectros dos ligantes (**L₁₋₄**) com as respectivas atribuições podem ser observados nas Figura 21 a 24.

Figura 21. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante *N*-Salicilideno-Ciclopentilamina, (**L**₁).

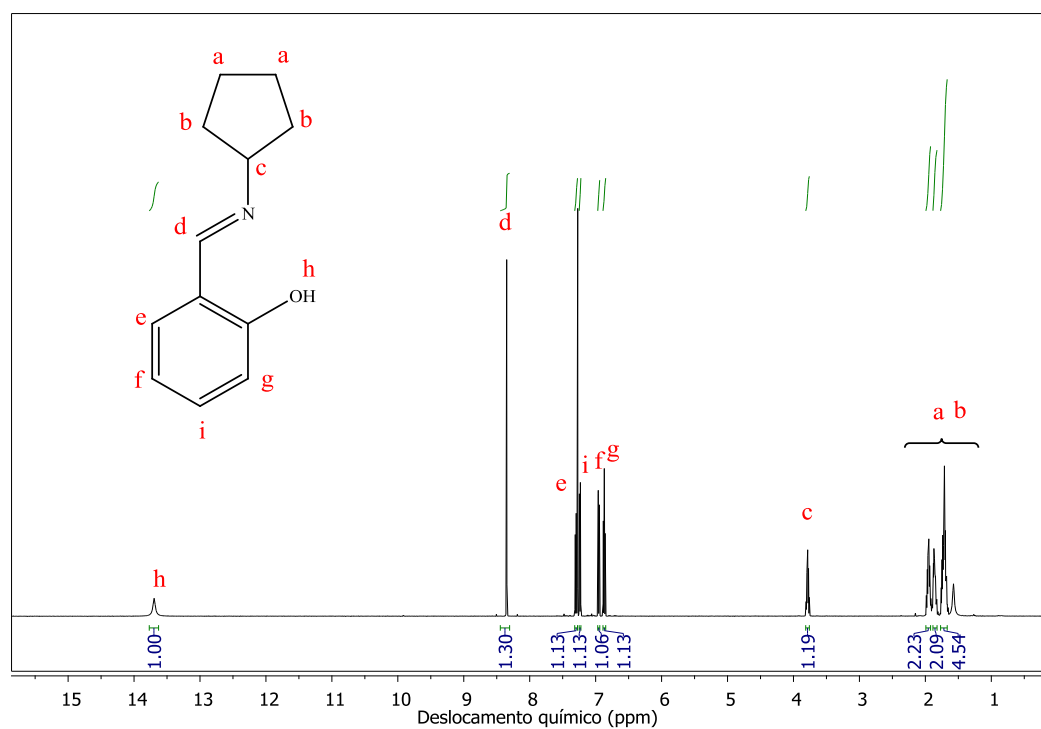


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante *N*-Salicilideno-Cicloexilamina, (**L**₂).

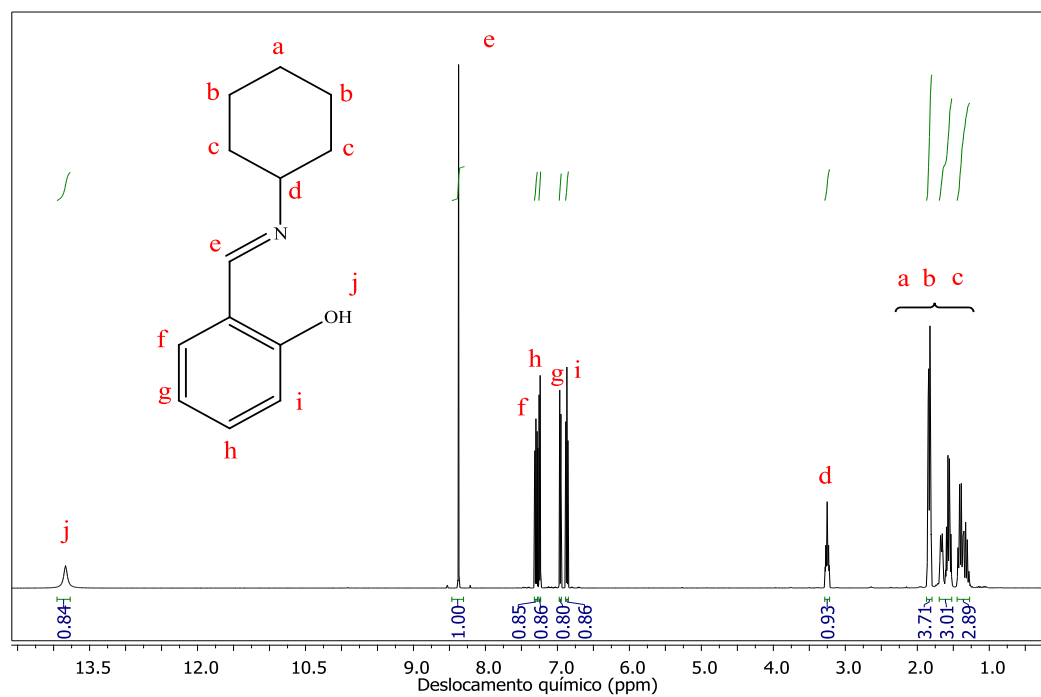


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante *N*-Salicilideno-Cicloetilamina, (**L₃**).

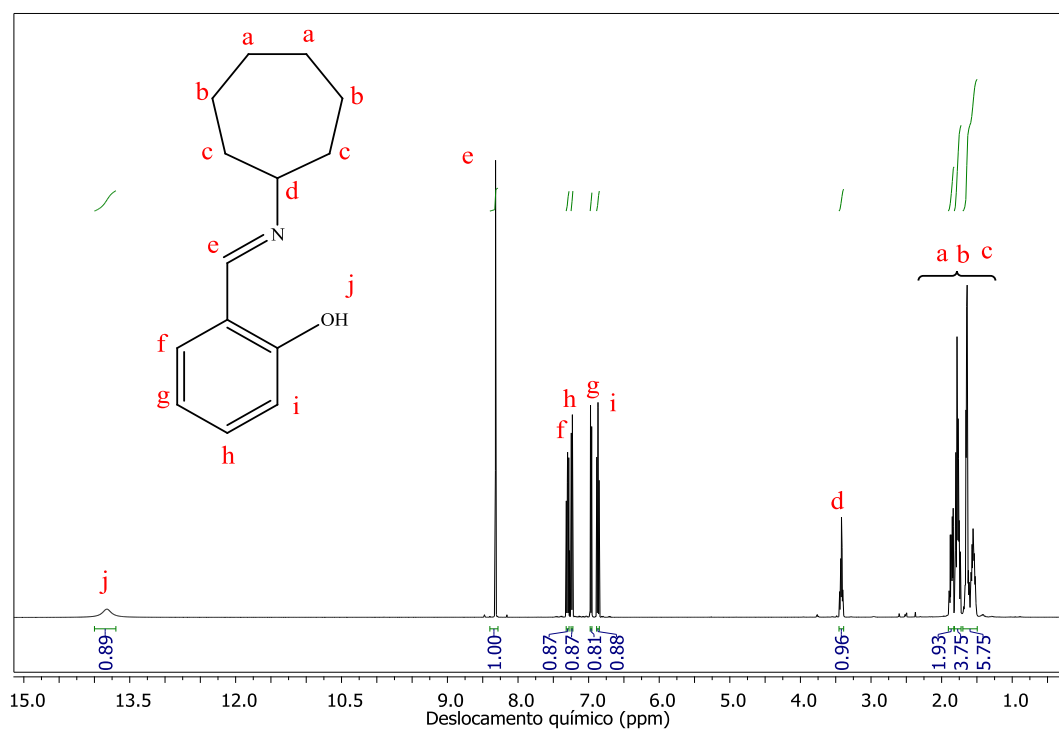
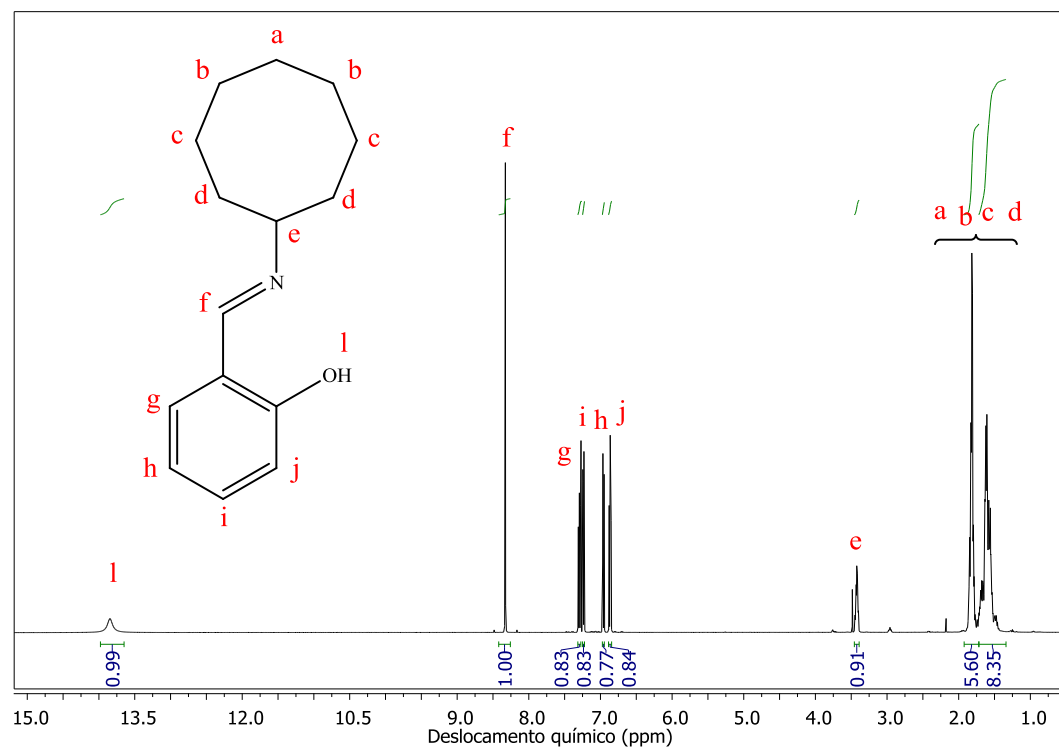


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do ligante *N*-Salicilideno-Ciclooctilamina, (**L₄**).



Os sinais presentes nos espectros anteriores na região entre 2,0 a 3,0 ppm como multipletos, são atribuídos aos grupos hidrogênios (CH_2) a partir do

substituinte N-cicloalquila. Como esperado, observa-se que a medida que o número de carbonos no ciclo é aumentado, aparecem mais hidrogênios correspondentes. Adicionalmente, os sinais entre 7,88 - 7,20 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos (CH) aromáticos do salicilaldeído. Os deslocamentos químicos observados em torno de 8,71 ppm para o ligante livre como singletos são atribuídos ao próton da azometina ($-N = CH-$). Um singlete para (OH) tem uma ressonância distinta em campo baixo a δ 13,8 ppm, característica para o próton ácido envolvido em uma forte ligação intramolecular de hidrogênio (Refat et al., 2013).

Os valores atribuídos a esses deslocamentos químicos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores dos deslocamentos químicos de RMN de ^1H atribuídos aos ligantes **1a-d**.

Ligante	Grupo	δ ^1H (ppm)/ (átomo)
L₁	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,65 - 1,99 (a-b) (8 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	3,75 - 3,82 (c) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,31 (g-f-i-e) (4 H)
	CH=N	8,3 (d) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,8 (h) (1 H)
L₂	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	1,27 - 1,87 (a-b-c) (10 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	3,22 - 3,30 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,27 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,37 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,83 (j) (1 H)
L₃	$\text{CH}_2^{\text{Heptil}}$	1,50 - 1,90 (a-b-c) (12 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Heptil}}$	3,37 - 3,46 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,32 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,3 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,85 (j) (1 H)
L₄	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,45 - 1,90 (a-b-c-d) (14 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	3,40 - 3,45 (e) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,84 - 7,32 (j-h-i-g) (4 H)
	CH=N	8,3 (f) (1H)
	$\text{O-H}^{\text{Salicil}}$	13,85 (l) (1H)

4.3 Caracterização dos Complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$ e $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar os complexos de coordenação sintetizados, especialmente para comparação com os espectros dos ligantes livres de modo a localizar a posição dos átomos doadores. Além de identificar os ligantes, a análise dos espectros no infravermelho também auxiliou na

determinação da posição das bandas de absorção para os diferentes grupos ativos, tais como (C=N), (C=O), (CH), (M—N) e (M—O).

Aos ligantes (L_{1-4}) estão indicadas apenas as principais bandas, as quais se encontram nas regiões de (3250 a 3247) cm^{-1} , (2956 a 2866) cm^{-1} , (1630 a 1626) cm^{-1} , (1347 a 1275) cm^{-1} e (1207 a 1075) cm^{-1} , que são atribuídas aos grupos (O—H), (C—H), (C=N), (C_{ph}—O) e (C—N), respectivamente. Além do aparecimento das bandas localizadas em (969 a 756) cm^{-1} , que são atribuídas ao grupo (C=C) do anel aromático (Wexler, 1965; Kovacic, 1967).

Para os complexos de Mn(II) e para os complexos de Fe(II) também foram atribuídas apenas as principais bandas. As bandas referentes ao grupo (C—H) não sofreram deslocamentos significativos após a complexação, indicando assim que o anel foi mantido e a estrutura do ligante foi alcançada. As frequências de estiramento da azometina (C=N) dos ligantes livres encontram-se deslocadas para menores números de onda, (1629 a 1612 cm^{-1}), indicando assim a participação do nitrogênio da azometina na quelação. Outro fator que evidenciou a coordenação foi o aparecimento de novas bandas: (M—N) e (M—O). Para os complexos de Mn(II) essas bandas podem ser observadas, respectivamente, na região de (508 a 417) cm^{-1} e (635 a 592) cm^{-1} . Enquanto que para os complexos de Fe(II) estas encontram-se na região de (526 a 431) cm^{-1} e (615 a 611) cm^{-1} , respectivamente (Abdel-Latif et al., 2007; Al-Nahary, 2009).

A seguir são apresentados os espectros comparando-se os ligantes (L_{1-4}) e os complexos de Mn(II) (Figura 25 a 28) e os complexos de Fe(II) (Figura 29 a 32). A Tabela 10 e 10 mostram os valores das principais bandas.

Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_1 e $Mn(L_1)_2$.

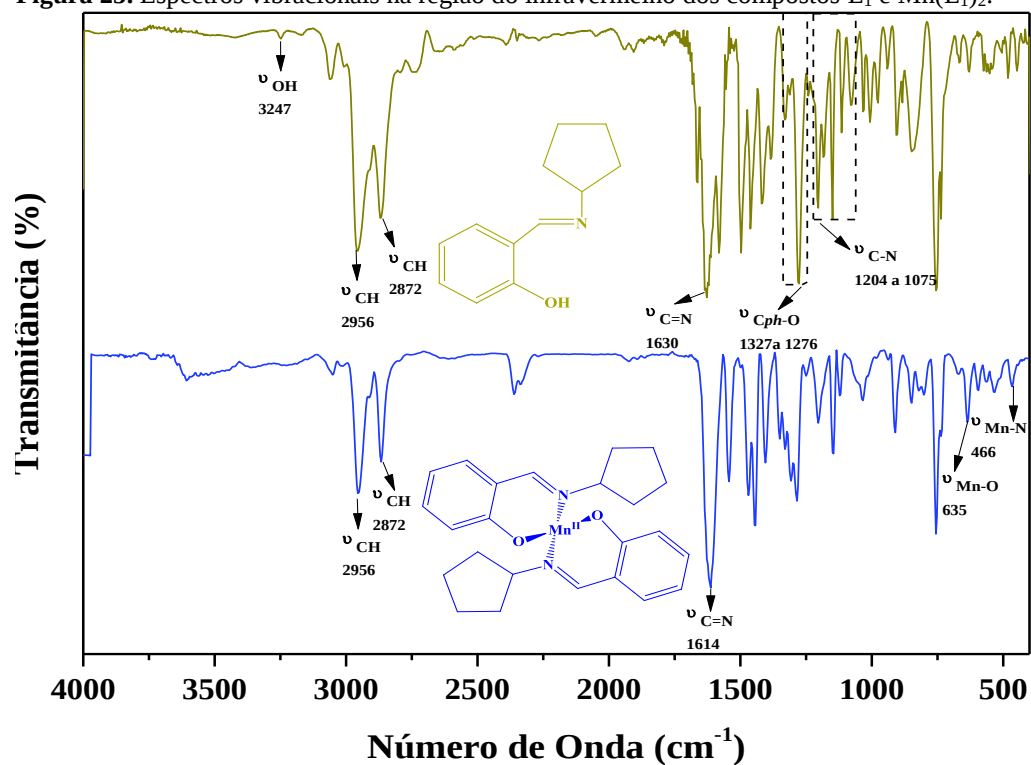


Figura 26. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_2 e $Mn(L_2)_2$.

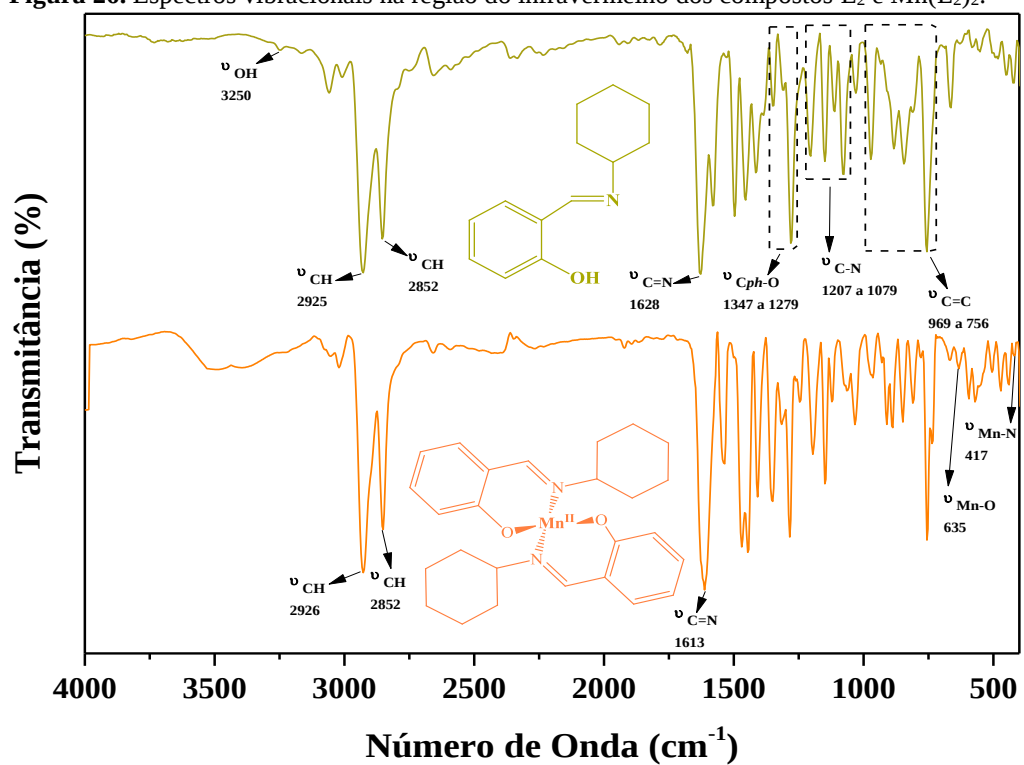


Figura 27. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_3 e $Mn(L_3)_2$.

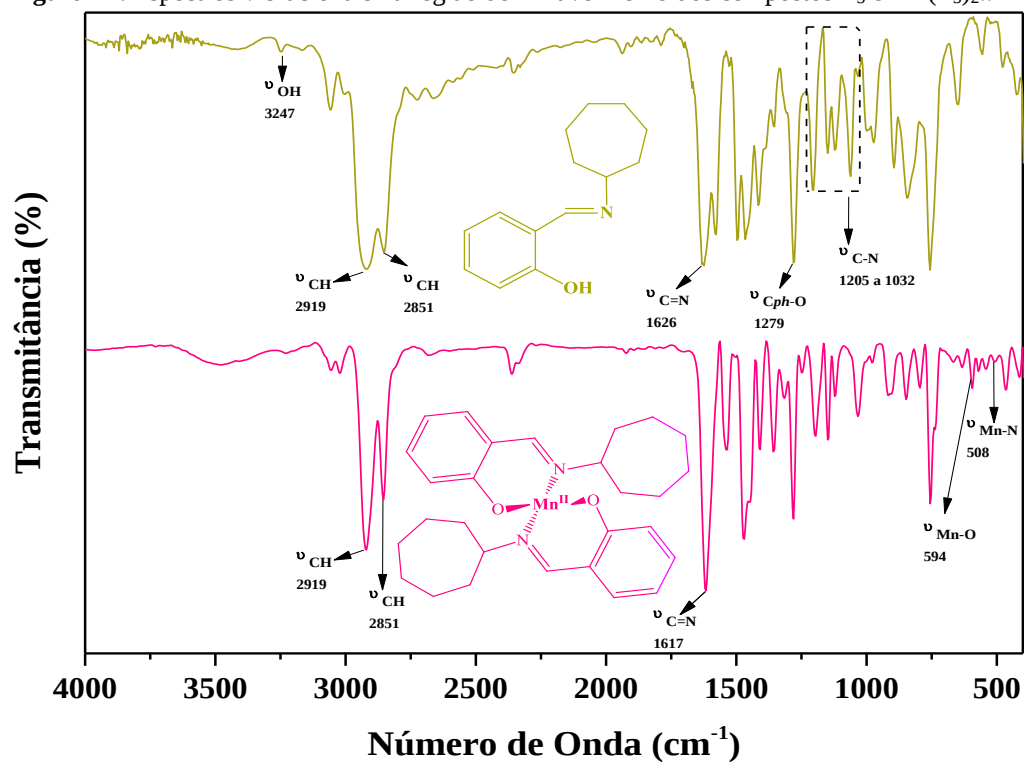


Figura 28. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_4 e $Mn(L_4)_2$.

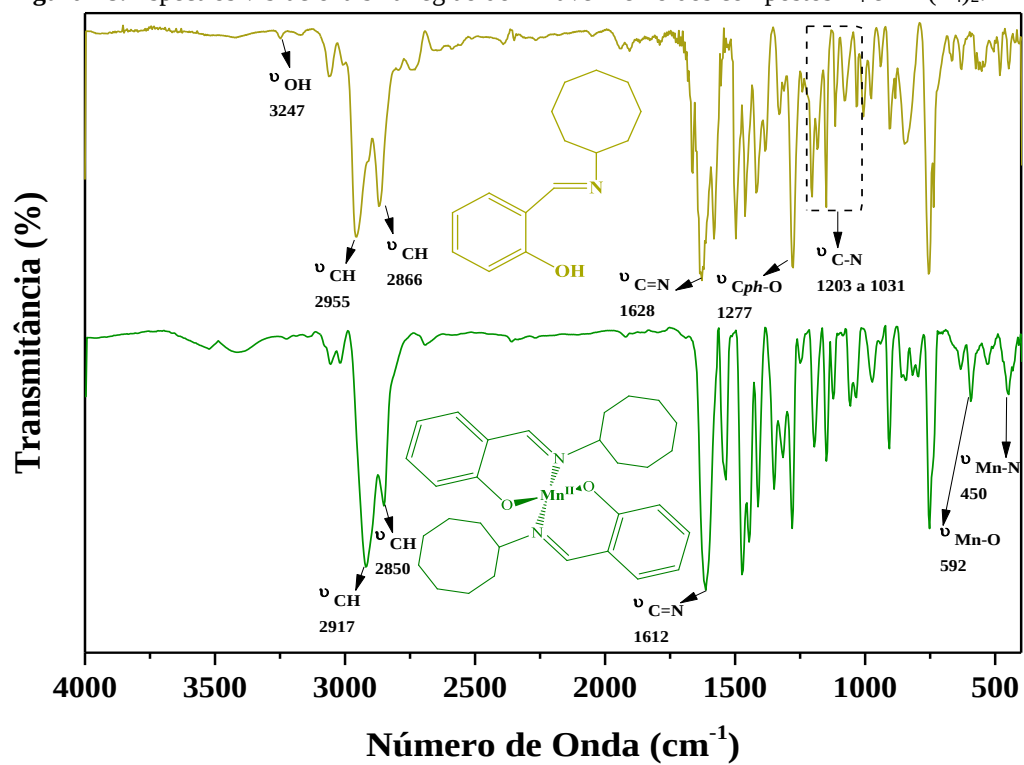


Figura 29. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_1 e $Fe(L_1)_2$.

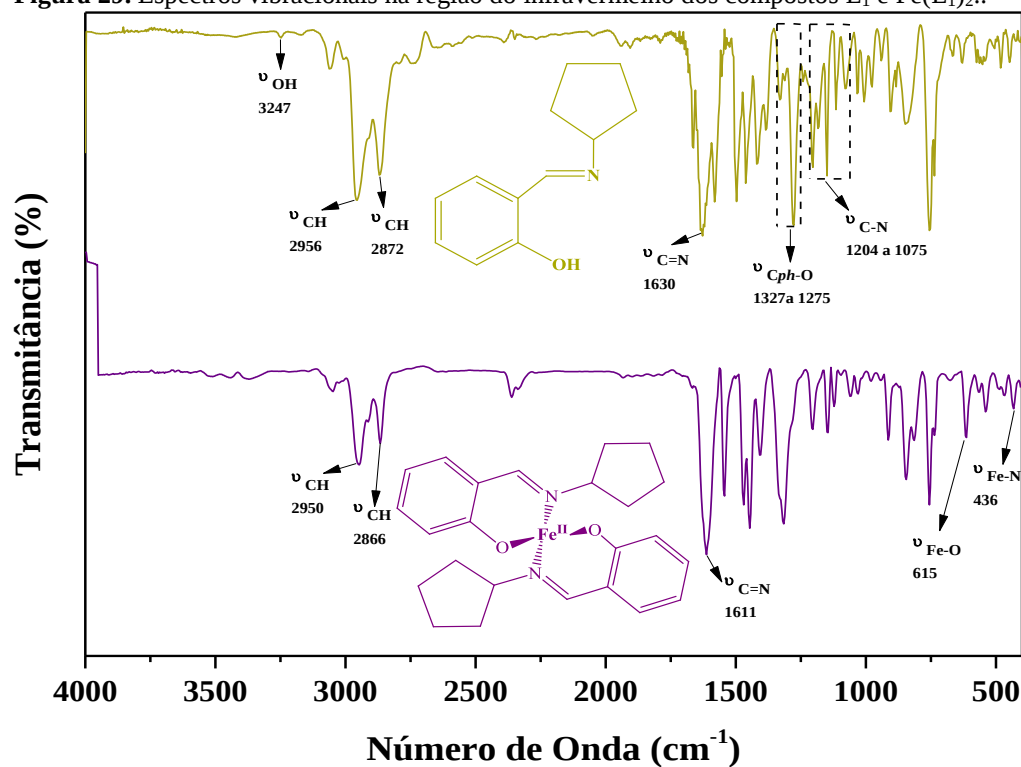


Figura 30. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_2 e $Fe(L_2)_2$.

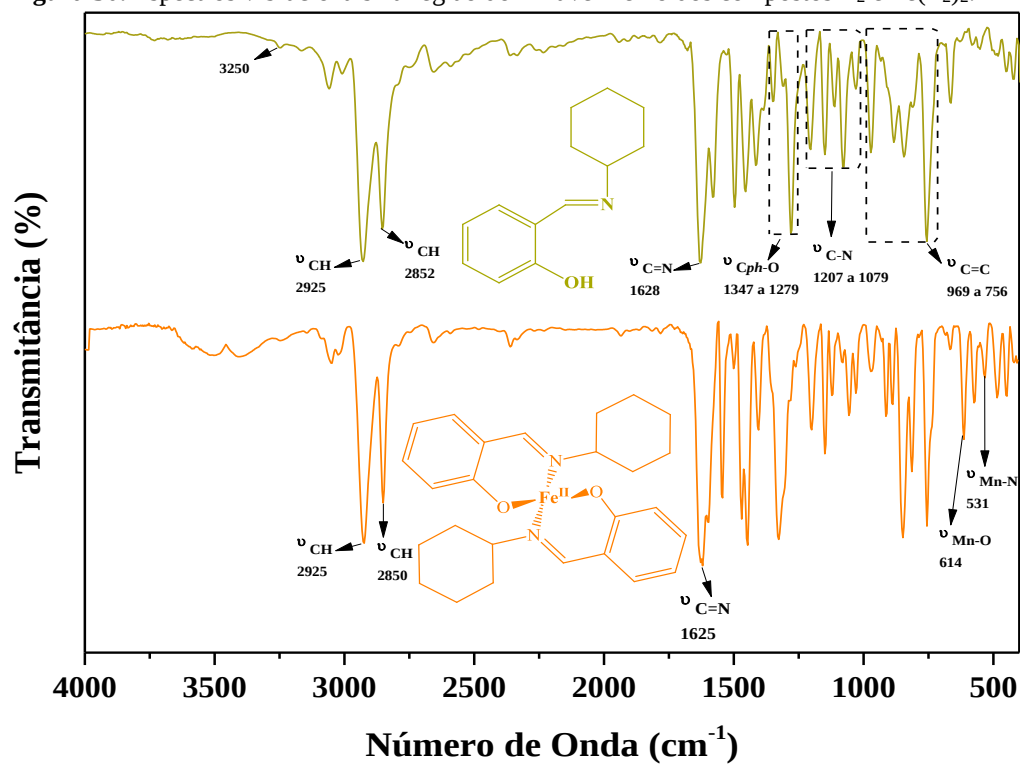


Figura 31. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_3 e $Fe(L_3)_2$.

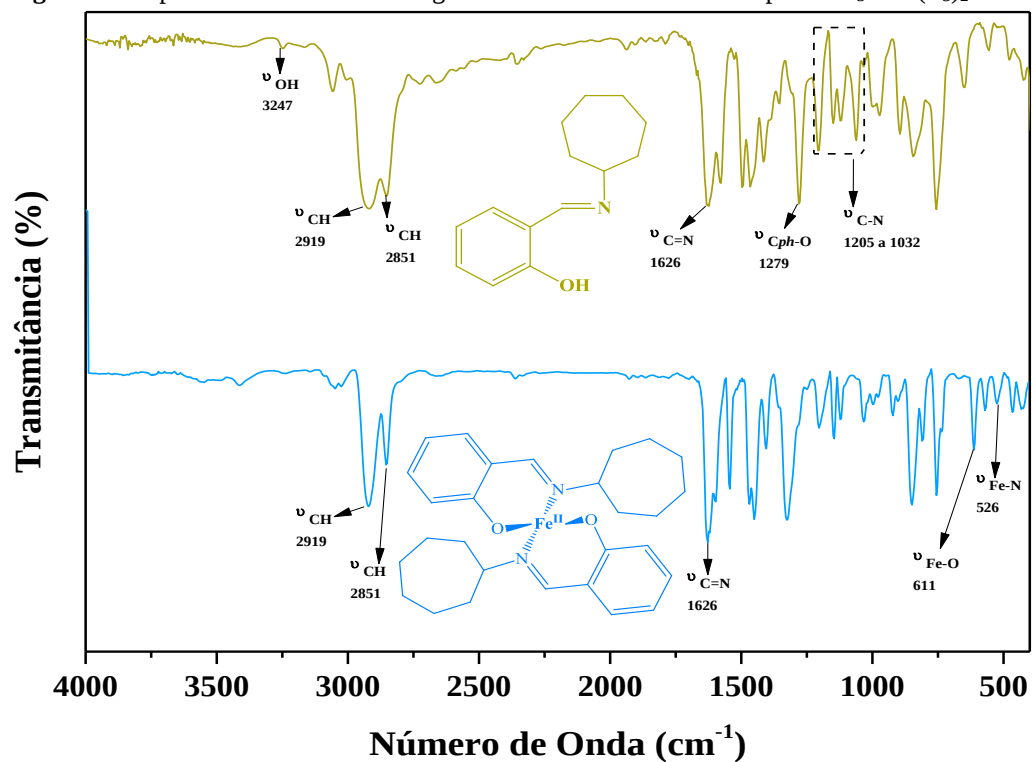


Figura 32. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos L_4 e $Fe(L_4)_2$.

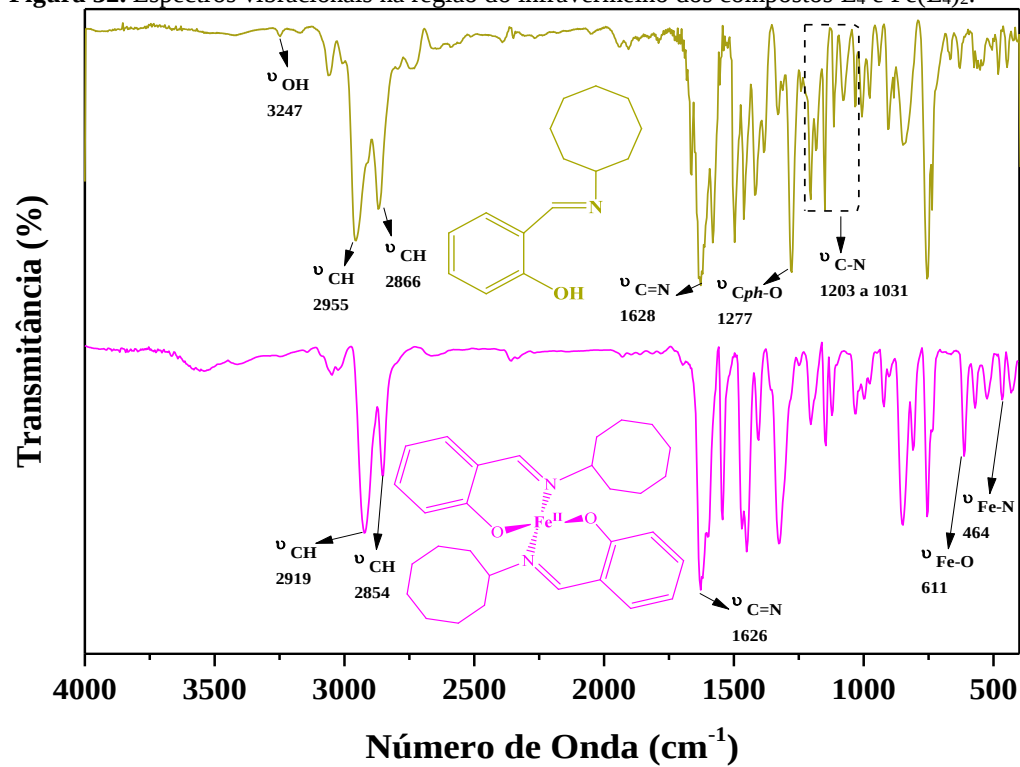


Tabela 10. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos **1a-d** e **2a-d**.

Ligante	IR (cm⁻¹)	Complexo	IR (cm⁻¹)
L₁	3247 $\nu(\text{OH})$	Mn(L₁)₂	2956 – 2872 $\nu(\text{CH})$
	2956 – 2872 $\nu(\text{CH})$		1629 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1630 $\nu(\text{C}=\text{N})$		466 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$
	1327 – 1275 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$		635 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$
	1204 - 1033 $\nu(\text{C}-\text{N})$		
L₂	3250 $\nu(\text{OH})$	Mn(L₂)₂	2926 – 2852 $\nu(\text{CH})$
	2929 – 2852 $\nu(\text{CH})$		1613 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1627 $\nu(\text{C}=\text{N})$		417 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$
	1277 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$		635 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$
	1207 - 1028 $\nu(\text{C}-\text{N})$		
L₃	3247 $\nu(\text{OH})$	Mn(L₃)₂	2919 - 2851 $\nu(\text{CH})$
	2920 – 2852 $\nu(\text{CH})$		1617 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$		508 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$
	1280 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$		594 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$
	1206 - 1066 $\nu(\text{C}-\text{N})$		
L₄	3247 $\nu(\text{OH})$	Mn(L₄)₂	2917 – 2850 $\nu(\text{CH})$
	2955 – 2866 $\nu(\text{CH})$		1612 $\nu(\text{C}=\text{N})$
	1628 $\nu(\text{C}=\text{N})$		450 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$
	1277 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$		512 $\nu(\text{Mn}-\text{O})$
	1203 - 1031 $\nu(\text{C}-\text{N})$		

Tabela 11. Valores das principais bandas espectros de infravermelho dos compostos **1a-d** e **3a-d**.

Ligante	IR (cm ⁻¹)	Complexo	IR (cm ⁻¹)
L₁	3247 ν (OH)	Fe(L₁)₂	2950 – 2866 ν (CH)
	2956 – 2872 ν (CH)		1611 ν (C=N)
	1630 ν (C=N)		436 ν (Fe-N)
	1327 – 1275 ν (C _{ph} -O)		615 ν (Fe-O)
	1204 - 1033 ν (C-N)		
L₂	3250 ν (OH)	Fe(L₂)₂	2925 – 2850 ν (CH)
	2929 – 2852 ν (CH)		1625 ν (C=N)
	1627 ν (C=N)		531 ν (Fe-N)
	1277 ν (C _{ph} -O)		614 ν (Fe-O)
	1207 - 1028 ν (C-N)		
L₃	3247 ν (OH)	Fe(L₃)₂	2919 - 2851 ν (CH)
	2920 – 2852 ν (CH)		1626 ν (C=N)
	1624 ν (C=N)		526 ν (Fe-N)
	1280 ν (C _{ph} -O)		611 ν (Fe-O)
	1206 - 1066 ν (C-N)		
L₄	3247 ν (OH)	Fe(L₄)₂	2919 – 2854 ν (CH)
	2955 – 2866 ν (CH)		1626 ν (C=N)
	1628 ν (C=N)		464 ν (Fe-N)
	1277 ν (C _{ph} -O)		611 ν (Fe-O)
	1203 - 1031 ν (C-N)		

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos dos complexos de Mn(II) e os complexos de Fe(II) foram realizados em solução de diclorometano (10^{-5} mol.⁻¹) em temperatura ambiente.

Através da comparação dos espectros no UV-Vis obtidos dos ligantes livres e dos complexos, foi possível a identificação das bandas características das transições eletrônicas referentes aos ligantes livres e os deslocamentos quando estes estão ligados ao centro metálico. Após a reação de complexação ocorre o surgimento de novas bandas de transições em decorrência da sobreposição dos orbitais.

Os espectros eletrônicos dos ligantes (L_{1-4}) livres, foram medidos em um intervalo de 200 a 700 nm e em solução de diclorometano (CH_2Cl_2). Os espectros exibiram duas bandas de absorção, com exceção ao espectro do ligante (L_3), que segundo Böttcher et al. (1997) pode ter a transição eletrônica referente ao grupo imino sobreposta. As bandas correspondentes aos espectros eletrônicos dos ligantes livres podem ser observadas nas regiões de 316 a 318 nm, que são atribuídas, respectivamente, as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, do anel benzênico e a segunda transição $n \rightarrow \pi^*$ ao grupo azometina ($C=N$) (Temel et al., 2002; Gibson e Spitzmesser, 2003).

A identificação das bandas d-d para os complexos de Mn(II) é muito difícil. Uma vez que essas bandas não estão muito bem definidas e encontram-se sobrepostas na cauda das fortes transições intraligante ou bandas de transferência de carga. As bandas na região de 200 a 400 nm podem ser atribuídas as transições intraligante e essas podem ser modificadas pela complexação. As bandas amplas de baixa intensidade observadas no alcance do UV-Vis podem ser atribuídas as transições d-d proibidas por spin ou transições de transferência de carga $d\pi \rightarrow p\pi^*$ (Chandra e Kumar, 2005).

Os espectros eletrônicos dos complexos de Mn(II) exibem algumas variações na posição e intensidade das bandas características para os ligantes livres, assim como novas e menos intensas, absorções características na região do visível. Nesses espectros notam-se três bandas de absorção, a primeira em torno de 227 a 227,5 nm e a segunda em 254,5 a 255 nm e a terceira banda observada encontra-se na região de 313,5 a 316 nm, que pode ser atribuída a transferência de carga do metal para o ligante (TCML), sendo, portanto, o resultado de uma transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$ do manganês para os (L_{1-4}) (Figura 33 a 36) (Chandra e Kumar, 2005).

Ainda nos espectros dos complexos de Mn(II) nota-se que a transição $n \rightarrow \pi^*$, referente ao grupo imino ($C=N$), pode estar um pouco deslocada para um comprimento de onda menor, como uma consequência da coordenação dos ligantes base de Schiff ao centro metálico do metal confirmando assim, a formação dos complexos de base de Schiff (Figura 37) (Temel et al., 2002) (Böttcher et al., 1997).

Na sequência, são apresentados os espectros dos ligantes (L_{1-4}) e dos complexos de Mn(II).

Figura 33. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_1 e $Mn(L_1)_2$.

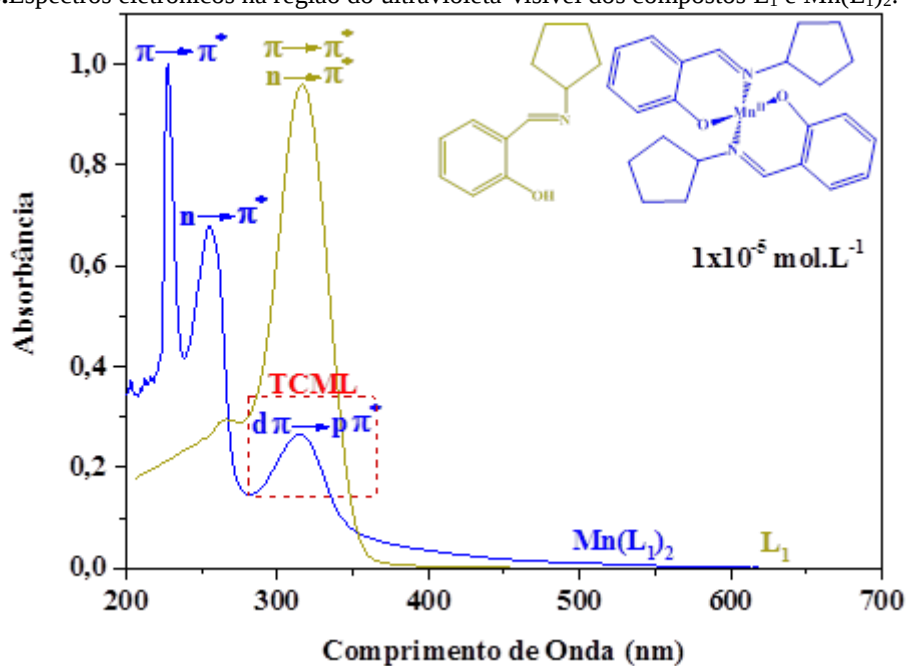


Figura 34. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_2 e $Mn(L_2)_2$.

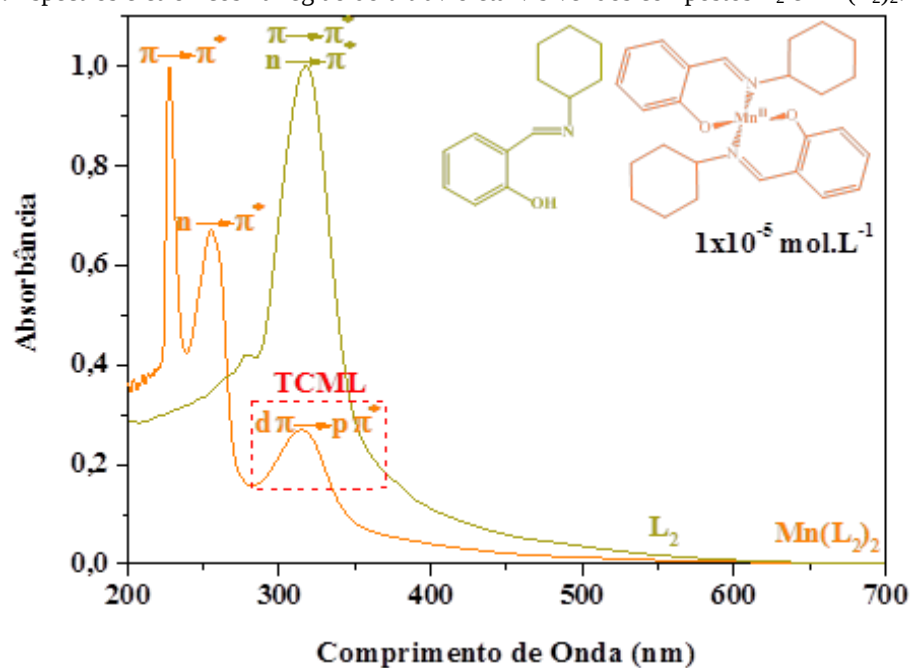


Figura 35. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_3 e $Mn(L_3)_2$.

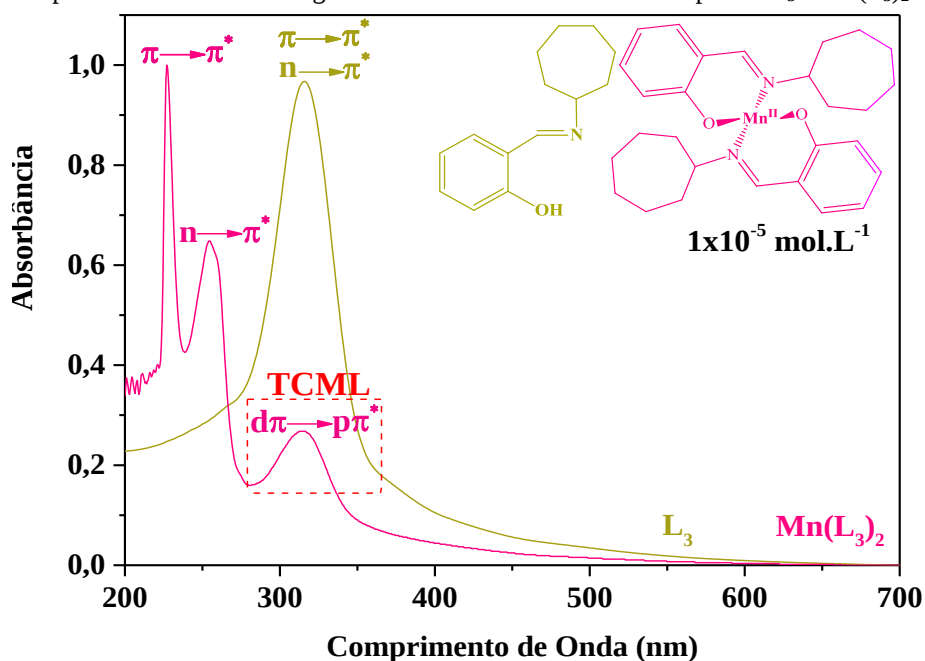
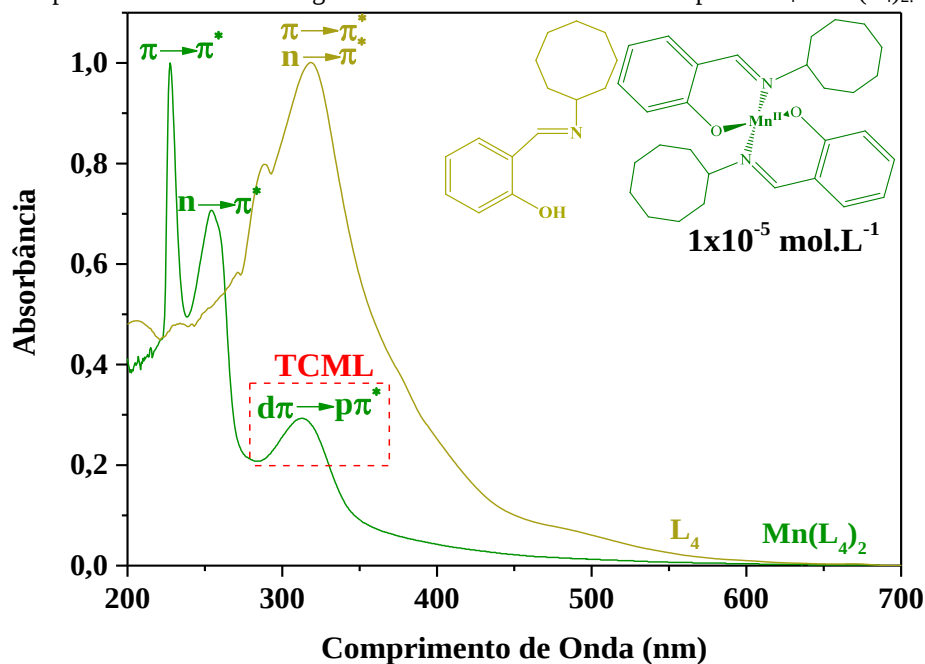


Figura 36. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_4 e $Mn(L_4)_2$.



A partir de uma comparação dos espectros dos complexos de $Mn(L_{1-4})_2$, que é apresentada pela Figura 37 é possível notar que quase não houve deslocamento das bandas referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Isso também foi observado para a banda de transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$, atribuída a transferência de carga ligante metal (TCLM) (Figura 38).

Figura 37. Comparação das bandas transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$

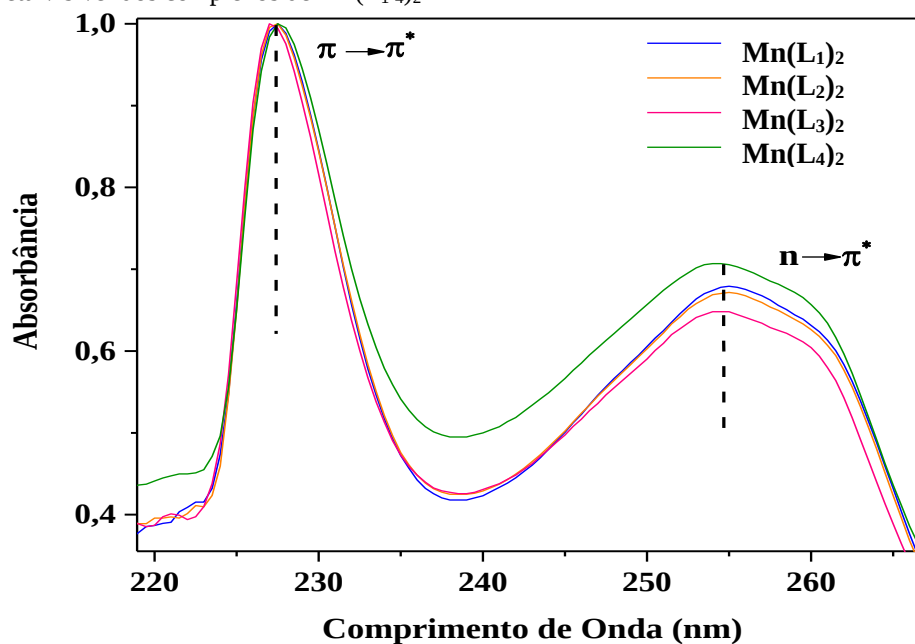
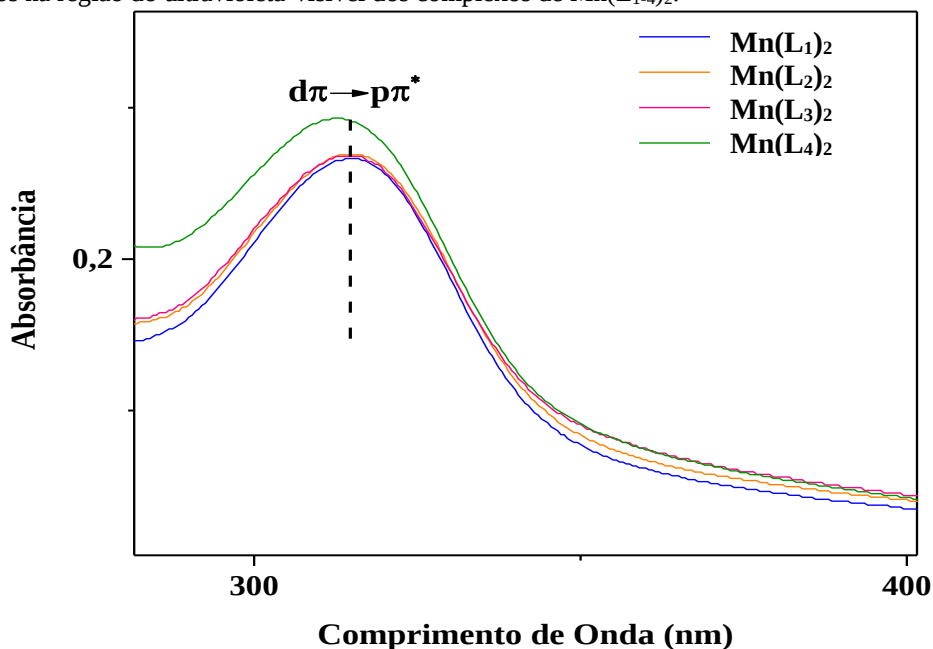


Figura 38. Comparação das bandas de transferência de carga metal-ligante (TCML) dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos complexos de $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$.



Também foi realizado para os complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ uma comparação entre os espectros de absorção UV-Vis dos ligantes (L_{1-4}) livres com os espectros dos complexos. Os espectros eletrônicos dos complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ também exibem variações na posição e

intensidade das bandas características, assim como os complexos de Mn(II). Esses espectros também apresentam três bandas de absorção, onde a primeira encontra-se em torno de 227 a 228 nm e a segunda em 243,5 a 255 nm, que são atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Na sequência, a terceira banda observada encontra-se na região de 315,5 a 316 nm, que pode ser atribuída a transferência de carga do metal para o ligante (TCML), sendo, portanto, o resultado de uma transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$ do ferro para os ligantes (L_{1-4}). A transição $\pi \rightarrow \pi^*$, referente ao grupo imino ($C=N$), encontram-se deslocada para um comprimento de onda maior, como uma consequência da coordenação dos ligantes base de Schiff ao centro metálico do metal confirmando assim, a formação dos complexos de base de Schiff (Pui et al., 2005).

A seguir são apresentados os espectros de comparação entre os ligantes livres e os complexos de Fe(II) $Fe(L_{1-4})_2$ (Figura 39 a 42).

Figura 39. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_1 $Fe(L_1)_2$.

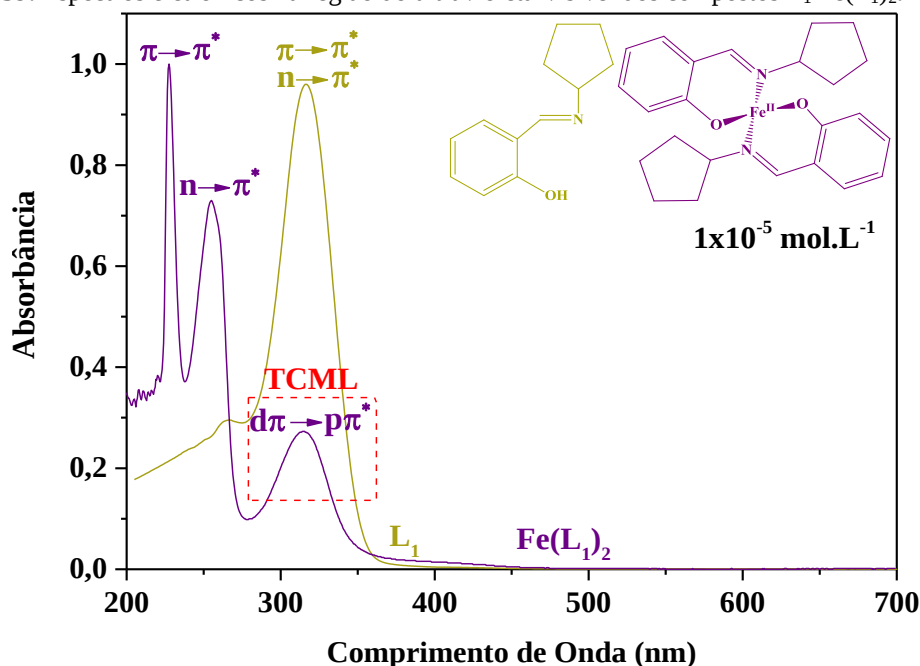


Figura 40. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_2 e $Fe(L_2)_2$.

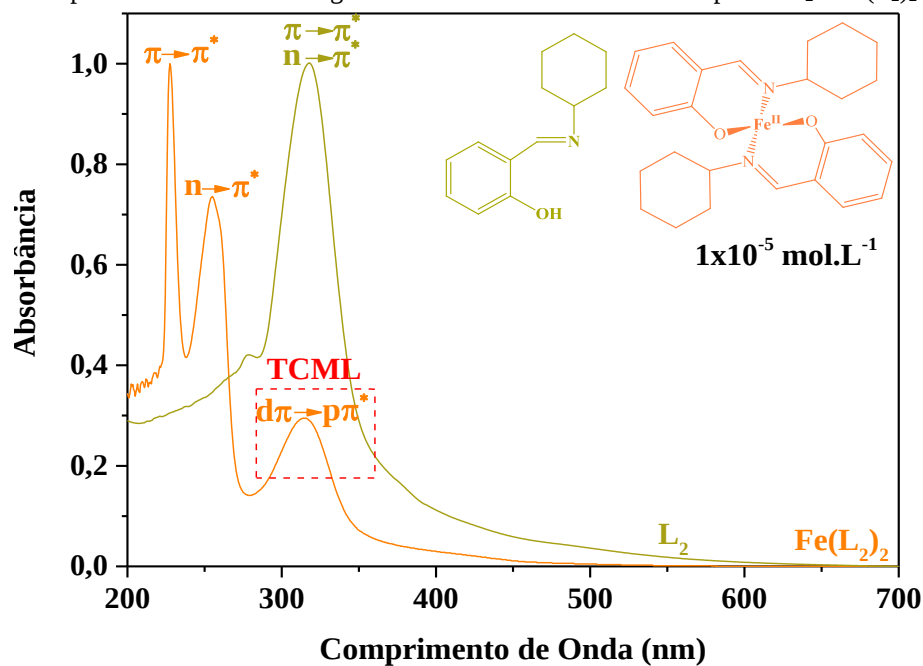


Figura 41. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_3 e $Fe(L_3)_2$.

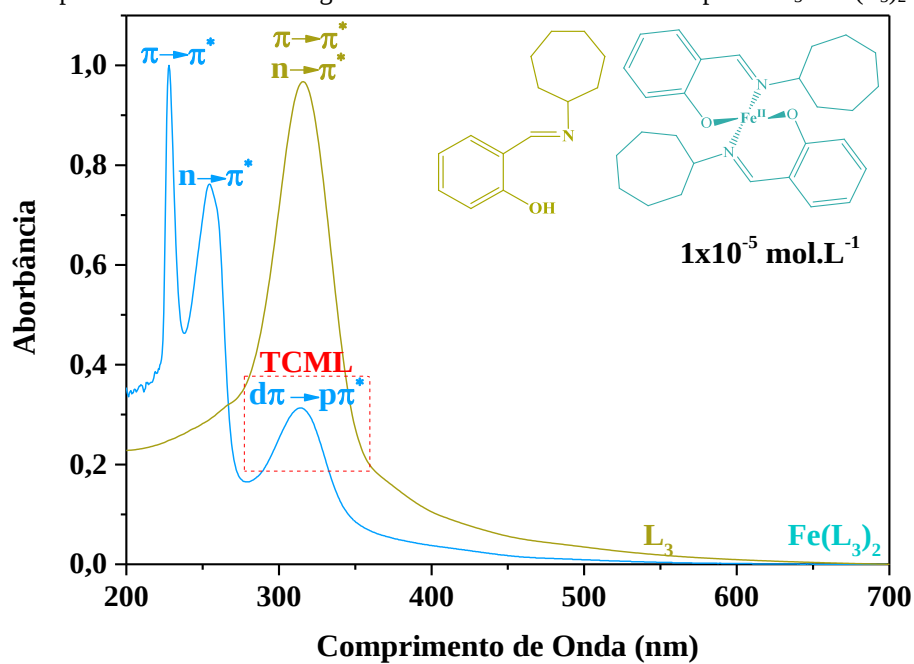
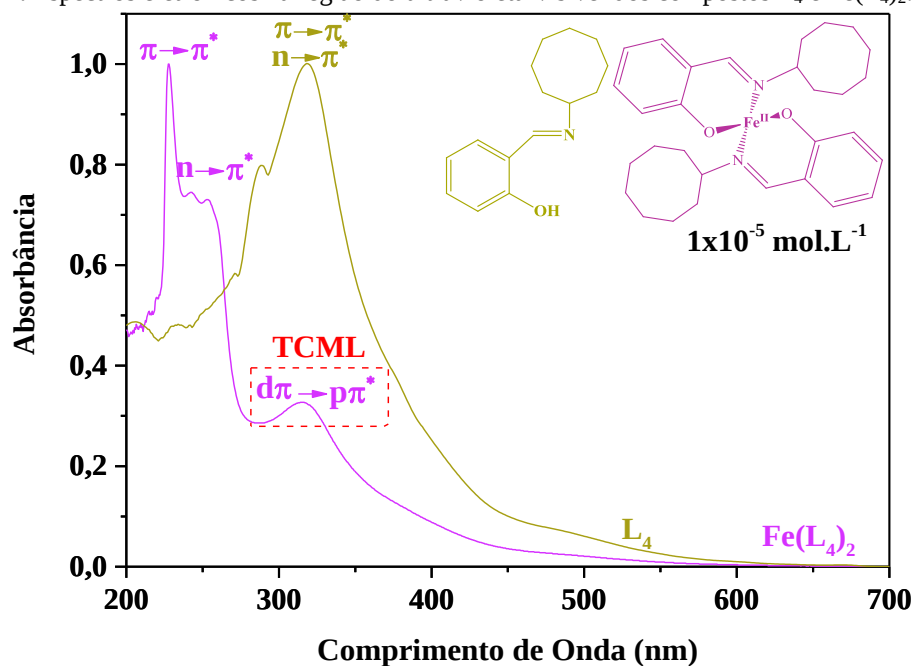


Figura 42. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos L_4 e $Fe(L_4)_2$.



Comparando os espectros de absorção dos complexos $Fe(L_{1-4})_2$ nas regiões de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, observa-se que com exceção do complexo $Fe(L_4)_2$, todos os outros complexos apresentam o mesmo conjunto de bandas (Figura 43). No caso do complexo $Fe(L_{1-4})_2$, o surgimento de uma nova banda no espectro na região de transição $n \rightarrow \pi^*$ pode estar relacionado com o aumento do anel do substituinte acoplado ao ligante.

O mesmo pode ser visto para as bandas de transferência de carga do metal para o ligante ($d\pi \rightarrow p\pi^*$) dos complexos de $Fe(II)$, onde estes apresentaram o mesmo conjunto de bandas (Figura 44).

Figura 43. Comparação das bandas transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$.

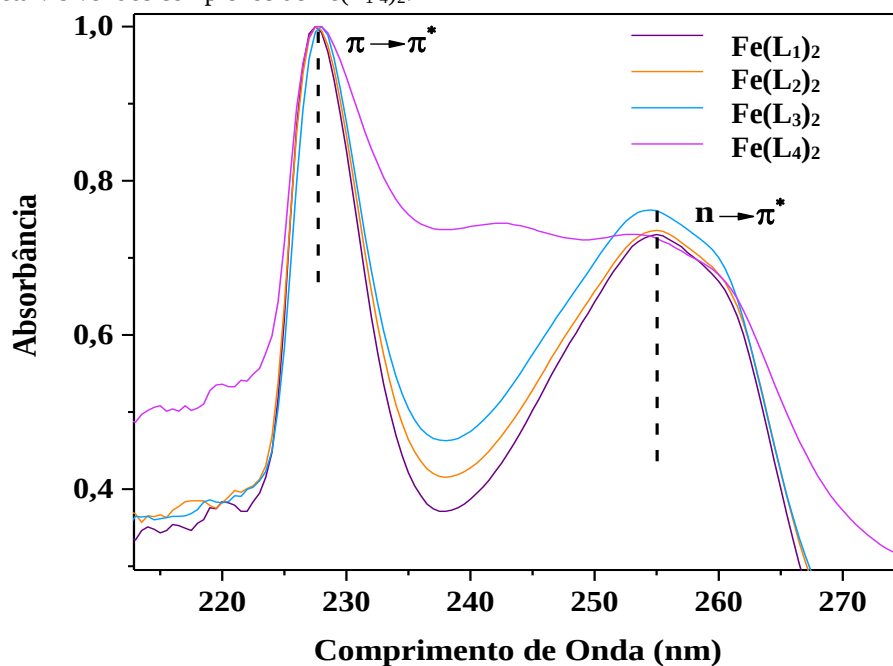
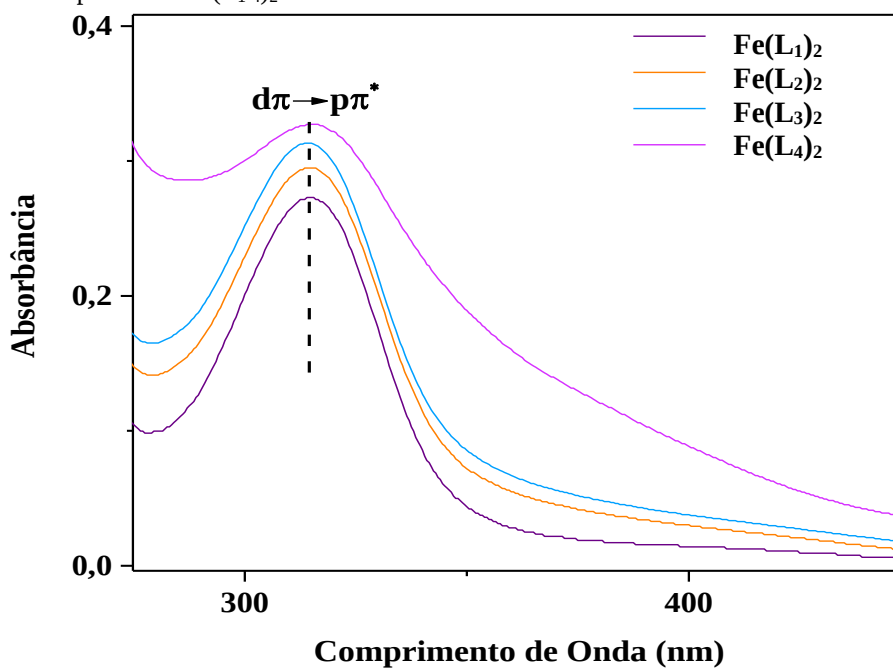


Figura 44. Comparação das bandas transição $d\pi \rightarrow p\pi^*$ dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível dos complexos de $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$.



A seguir estão sumarizados os valores referentes as bandas de transição dos ligantes (L_{1-4}), dos complexos de $\text{Mn}(\text{II})$ e de $\text{Fe}(\text{II})$.

Tabela 12. Atribuição do espectro eletrônico para os ligantes (L₁₋₄).

Ligante	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Absortividade molar (ϵ) ($10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda atribuída
L ₁	316	96,05	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
L ₂	318	100,10	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
L ₃	316	99,77	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
L ₄	318	100,13	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

Tabela 13. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de Mn(L₁₋₄)₂, em solução de CH₂Cl₂ ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Complexo	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Absortividade Molar ϵ ($10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda atribuída
Mn(L ₁) ₂	227,5	77,88	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	53,01	$n \rightarrow \pi^*$
	316	21,16	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Mn(L ₂) ₂	227,5	72,39	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	48,76	$n \rightarrow \pi^*$
	316,5	19,60	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Mn(L ₃) ₂	227	57,25	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	37,31	$n \rightarrow \pi^*$
	316,5	15,57	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Mn(L ₄) ₂	227,5	80,55	$\pi \rightarrow \pi^*$
	254,5	57,17	$n \rightarrow \pi^*$
	313,5	24,24	$d\pi \rightarrow p\pi^*$

Tabela 14. Atribuição do espectro eletrônico dos complexos de $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$, em solução de CH_2Cl_2 (10^{-5}mol.L^{-1}).

Complexo	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Absortividade Molar ϵ ($10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda atribuída
Fe(L₁)₂	227,5	64,20	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	46,97	$n \rightarrow \pi^*$
	315,5	17,70	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Fe(L₂)₂	227,5	81,53	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	60,28	$n \rightarrow \pi^*$
	316	23,98	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Fe(L₃)₂	228	134,36	$\pi \rightarrow \pi^*$
	254,5	102,71	$n \rightarrow \pi^*$
	315	42,48	$d\pi \rightarrow p\pi^*$
Fe(L₄)₂	228	97,40	$\pi \rightarrow \pi^*$
	253,5	71,29	$n \rightarrow \pi^*$
	316,5	32,03	$d\pi \rightarrow p\pi^*$

4.3.3 Voltametria cíclica para os complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$ e para os complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$

Dentre os fatores que influenciam no controle da OMRP (*Organometallic Mediated Radical Polymerization*), as propriedades eletroquímicas dos complexos é um fator muito importante. Uma vez que o equilíbrio de ativação/desativação está relacionado completamente ao comportamento redox dos complexos de $\text{Mn}(\text{II})$ e os complexos de $\text{Fe}(\text{II})$.

Segundo Griller e Ingold (1976) e Fischer (2001) esses complexos podem ser considerados como radicais persistentes, uma vez que na forma de radicais esses complexos formam espécies mais estáveis e, portanto, podem ter um maior controle na etapa da propagação e terminação do mecanismo radicalar.

Quando estes complexos se encontram no estado de oxidação (3+), ocorre a formação das espécies dormentes e, conseqüentemente o deslocamento do equilíbrio no sentido da desativação dos radicais poliméricos, que são considerados como radicais transientes segundo Fischer (2001). Por outro lado, ao retornarem para o estado de oxidação (2+), através de uma clivagem homolítica das ligações $\text{Mn}-\text{C}$ e $\text{Fe}-\text{C}$, são formadas novas espécies radicalares, e assim, favorecendo o equilíbrio no sentido da ativação.

Devido à dificuldade de solubilidade dos complexos de Mn(II) e a sensibilidades sob as condições de umidade e oxigênio, foi possível apenas a obtenção dos voltamogramas cíclicos dos complexos de Fe(II): Fe(L₁)₂, Fe(L₂)₂ e Fe(L₃)₂, uma vez que estes solubilizaram um pouco melhor no solvente utilizado para o estudo e no caso o complexo Fe(L₄)₂ apresentou o mesmo problema de solubilidade que os complexos de Mn(II), não podendo-se assim realizar os estudos eletroquímicos destes.

Dado o envolvimento do par redox Fe^{II}/Fe^{III} na etapa determinante do mecanismo da OMRP, que corresponde a etapa que controla a polimerização, pode-se dizer que a reversibilidade entre as espécies Fe²⁺ e Fe³⁺ seja de grande importância para que os complexos apresentem um melhor desempenho como agentes mediadores da reação de polimerização. Devido a isto, foram calculados os valores das diferenças de potencial (ΔE_p) para os pares encontrados.

Para isso, segundo a literatura alguns critérios devem ser adotados pelos complexos para que seus processos eletroquímicos sejam considerados reversíveis. Um destes critérios corresponde a relação matemática envolvendo os potenciais de pico anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) e o número de elétrons envolvido no processo eletroquímico (Figura 45).

Figura 45. Relação entre a variação de potencial e reversibilidade.

$$|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0,059}{n_{e-}}$$

De acordo com esta equação, para que um processo eletroquímico seja considerado reversível, a variação entre os potenciais de pico anódico e catódico deve ser igual a 0,059/n, onde n corresponde ao número de elétrons envolvidos no processo (Bedioui et al., 1991).

A partir dos valores de ΔE_p calculados, que estão sumarizados na Tabela 15 é possível observar que todos os complexos Fe(L₁₋₃)₂ evidenciaram um comportamento quasi-reversível (Figura 46 a 48).

Os voltamogramas cíclicos dos complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$ apresentam pares redox com picos de potenciais anódicos na região de -0,077 V a 0,10 V correspondentes ao par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

Tabela 15. Potenciais redox dos complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ em solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1 \text{ M}$ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$.

Complexo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}(\text{E}_{\text{ox}})/\text{V}$	$\Delta E_{\text{p}}/\text{V}$	Comportamento Eletroquímico
$\text{Fe}(\text{L}_1)_2$	-0,077	-0,18	-0,128 (-0,077)	0,103	Quasi-reversível
$\text{Fe}(\text{L}_2)_2$	-0,61	-0,70	-0,655 (-0,61)	0,09	Quasi-reversível
$\text{Fe}(\text{L}_3)_2$	0,10	-0,14	-0,02 (0,10)	0,24	Quasi-reversível

Figura 46. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$ (5mM) em solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.

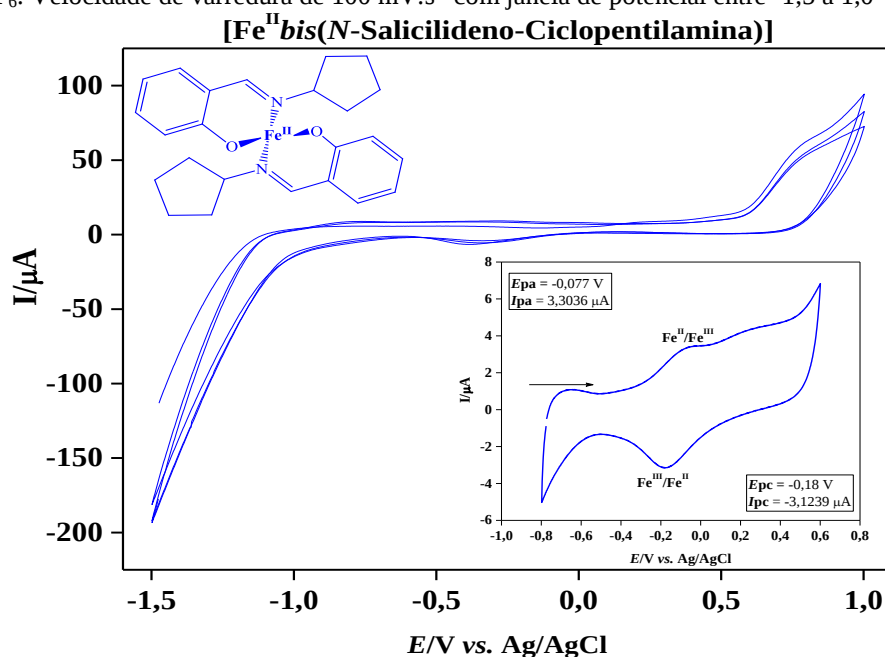


Figura 47. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ (5mM) em solução de CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L⁻¹ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹ com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.

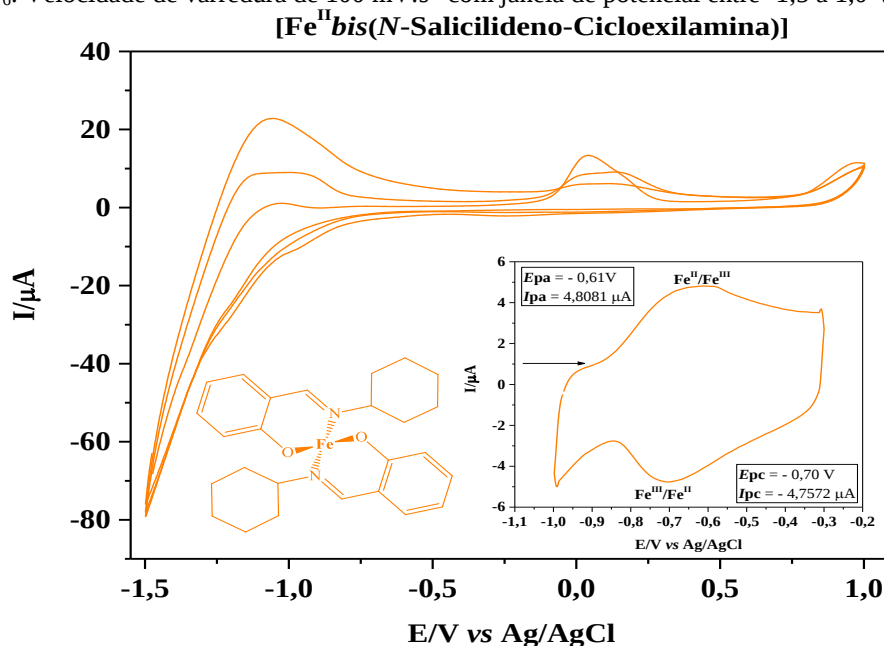
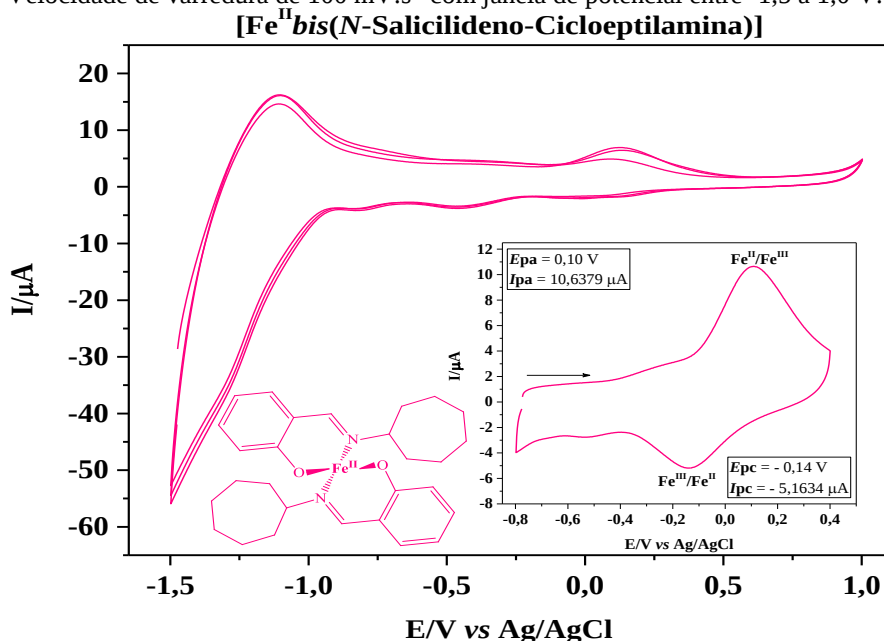


Figura 48. Voltamograma cíclico para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ (5mM) em solução de CH_2Cl_2 + 0,1 mol.L⁻¹ de $n\text{-u}_4\text{NPF}_6$. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹ com janela de potencial entre -1,5 a 1,0 V.



Os potenciais de oxidação e, respectivamente, os de redução desses complexos são influenciados pela natureza dos substituintes ligados aos ligantes bases de Schiff, e igualmente, na natureza da cadeia em que estão ligados. A presença de substituintes com efeitos eletrônicos doadores, tais como: ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_3$), aumentam a densidade eletrônica no íon metálico e diminuem os potenciais redox. Já a presença de substituintes

que atraem elétrons, como exemplo os grupos ($-\text{NO}_2$), diminuem a densidade no íon metálico e conseqüentemente, aumentam os potenciais redox (Nishinaga et al., 1991; Dhar, 1995; Pui et al., 2005).

Logo, o comportamento eletroquímico desses complexos de Fe(II) é de grande importância, uma vez que a OMRP é baseada em um equilíbrio de ativação e desativação, ou seja, da reversibilidade desses estados de oxidação. Sendo assim, esse comportamento de quase-reversível afetará diretamente na capacidade mediadora desses complexos (Allan *et al.*, 2012).

4.4 Análise Elementar CHNS/O

A determinação das porcentagens dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-4})_2$ e $\text{Fe}(\text{L}_{1-4})_2$, foi realizada via análise elementar. As porcentagens experimentais e teóricas obtidas estão sumarizadas na Tabela 16 e na

Tabela 17.

Tabela 16. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de Mn(II).

Complexo	Fórmula Molecular	% C	% H	% N
Mn(L₁)₂	C ₂₄ H ₂₈ MnN ₂ O ₂	52,53 (66,81)*	5,53 (6,54)	5,07 (6,49)
Mn(L₂)₂	C ₂₆ H ₃₂ MnN ₂ O ₂	63,11 (67,96)	7,94 (7,02)	6,10 (5,68)
Mn(L₃)₂	C ₂₈ H ₃₆ MnN ₂ O ₂	60,52 (68,98)	6,77 (7,14)	5,25 (5,75)
Mn(L₄)₂	C ₃₀ H ₄₀ MnN ₂ O ₂	54,23 (69,89)	6,87 (7,82)	4,72 (5,43)

*Os valores em parênteses correspondem as porcentagens teóricas.

Tabela 17. Valores experimentais e teóricos obtidos pela análise elementar de CHNS/O para os complexos de Fe(II).

Complexo	Fórmula Molecular	% C	% H	% N
Fe(L₁)₂	C ₂₄ H ₂₈ FeN ₂ O ₂	53,27 (66,67)*	5,94 (6,53)	5,44 (6,48)
Fe(L₂)₂	C ₂₆ H ₃₂ FeN ₂ O ₂	63,86 (67,83)	7,85 (7,01)	5,93 (6,08)
Fe(L₃)₂	C ₂₈ H ₃₆ FeN ₂ O ₂	63,11 (68,85)	7,31 (7,43)	5,97 (5,74)
Fe(L₄)₂	C ₃₀ H ₄₀ FeN ₂ O ₂	65,54 (69,76)	8,53 (7,81)	5,89 (5,42)

*Os valores em parênteses correspondem as porcentagens teóricas.

Como é possível observar através da comparação dos valores encontrados, com exceção dos complexos Mn(L₁)₂ e Fe(L₁)₂, todos os outros complexos analisados apresentaram os seus valores de porcentagens teóricas próximas aos valores experimentais, indicando assim, que ocorreu a coordenação dos ligantes base de Schiff (L₁₋₄) ao centro metálico dos metais Mn e Fe.

4.5 Acompanhamento cinético da reação de OMRP

Neste estudo serão discutidos os resultados experimentais obtidos a partir da investigação da capacidade mediadora dos complexos de manganês(II): Mn(L₁₋₃)₂ e dos complexos de ferro(II): Fe(L₁₋₃)₂, com o monômero acetato de vinila e o iniciador AIBN em diferentes temperaturas. No caso dos complexos Mn(L₄)₂ e Fe(L₄)₂ os quais correspondem, respectivamente, aos complexos de Mn(II) e Fe(II) coordenado ao ligante base de Schiff com o substituinte ciclooctilamina (L₄), não foi possível prosseguir com os estudos cinéticos devido a rápida geleificação da reação, ou seja, polimerização na primeira hora de reação. Tal fato pode estar relacionado com o tamanho e a estabilidade do ciclo do anel do substituinte ciclooctil o qual é altamente impedido na base de Schiff. Esse impedimento pode resultar a um não controle da reação de polimerização nas condições que foram utilizadas neste estudo.

4.5.1 Cinética de polimerização – Complexos $Mn(L_{1-3})_2$

Para estudar a capacidade de controle dos complexos $Mn(L_{1-3})_2$ na polimerização de VAc, os testes realizados utilizando cada um dos três complexos como mediador foram investigados usando o AIBN como iniciador sob a razão molar $[MnII]/[AIBN]/[VAc]$ de 1/3,25/542 em quatro temperaturas de estudo: 55°C, 65°C, 75°C e 80°C, acompanhadas inicialmente durante 12 horas. A partir desses testes preliminares determinou-se que a melhor temperatura de estudo para os três complexos foi a 65°C, uma vez que a 55°C não foram encontrados traços da formação de polímero e nas temperaturas superiores, 75°C e 80 °C, ocorreu a rápida polimerização nas primeiras horas de reação, tornando-se assim impossível a retiradas das alíquotas e, portanto, indicando que nessas duas temperaturas não há o controle da reação de polimerização.

Os resultados obtidos do acompanhamento cinético da OMRP do monômero acetato de vinila, mediada pelos complexos $Mn(L_{1-3})_2$ estão sumarizados nas Tabela 18 a 20.

Tabela 18. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n) e polidispersidade ($\bar{D}$) para o complexo $Mn(L_1)_2$ à 65°C.

[Mn^{II}bis(<i>N</i>-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	8550	8	1,02
30	9500	14	1,03
45	23708	19	1,3
60	29174	25	1,04
75	39013	29	1,2
90	46802	34	1,3
105	46913	38	1,4
120	56231	39	1,5
150	56231	46	1,4
180	56304	55	1,2
210	71535	60	1,2
240	82536	63	1,3

Tabela 19. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n), polidispersidade ($\bar{D}$) para o complexo $Mn(L_2)_2$ à 65°C.

[Mn^{II}bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	44223	25	1,60
30	58542	30	1,62
45	75669	40	1,63
60	88776	45	1,65
75	104308	53	1,65
90	125000	61	1,62
105	128000	65	1,61
120	133000	71	1,59
150	136000	77	1,59
180	137000	82	1,48
210	148000	85	1,47

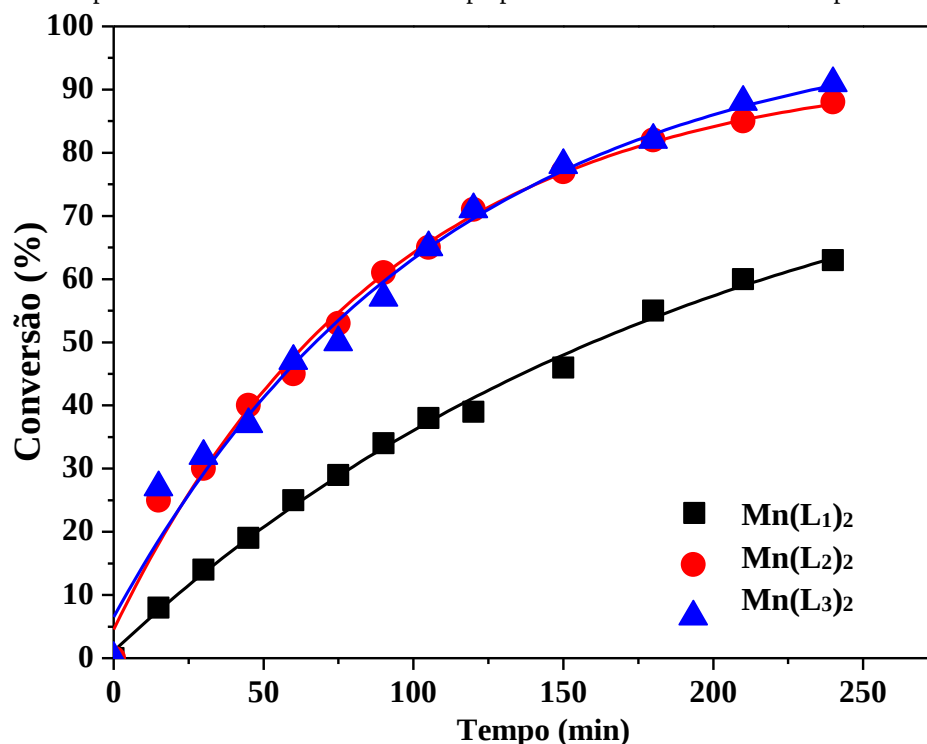
Tabela 20. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n) e polidispersidade ($\bar{D}$) para o complexo $Mn(L_3)_2$ à 65°C.

[Mn^{II}bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloptilamina)] a 65°			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	54579	27	1,44
30	62594	32	1,65
45	78115	37	1,32
60	91305	47	1,68
75	106115	50	1,65
90	112507	57	1,62
105	135942	65	1,80
120	141115	71	1,70
150	151463	78	1,73
180	188695	82	1,6
210	202492	88	1,7

A Figura 49 ilustra os valores de conversão para os três complexos de manganês utilizados como mediadores da polimerização do acetato de vinila. Neste gráfico fica evidente o quão próximo são os comportamentos dos complexos $Mn(L_2)_2$ e $Mn(L_3)_2$ (substituintes cicloexil e cicloeptilamina), e o quão distanciado encontra-se o complexo $Mn(L_1)_2$ em relação à atividade destes dois. Para o complexo $Mn(L_1)_2$, em um período de 04 horas a conversão máxima foi de 63%, enquanto que para os complexos $Mn(L_2)_2$ e $Mn(L_3)_2$ este valor foi de 85% e 88%, respectivamente.

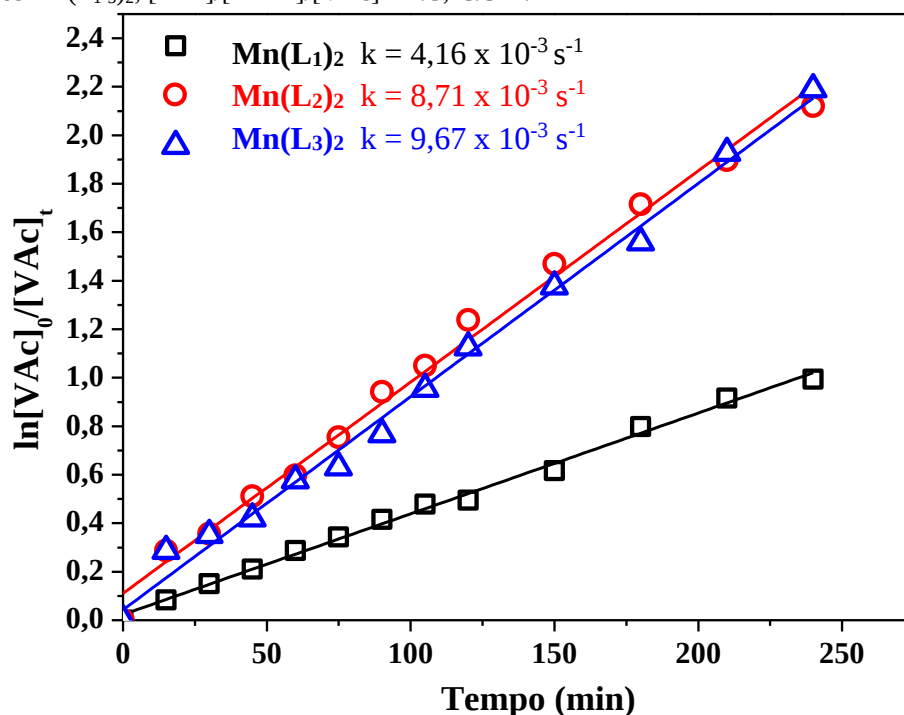
O comportamento de crescimento linear é o que se espera de ideal em uma polimerização radicalar que esteja ocorrendo na presença de um agente mediador. Essa linearidade indica que, no tempo de estudo, as reações de propagação de cadeia foram mais relevantes do que as reações de terminação que levam a desativação da espécie mediadora e, conseqüentemente, o término da reação de polimerização e fazendo com que a curva da conversão assumisse, após determinado tempo, um nível de saturação, onde passaria a se aproximar de um valor constante (Moad *et al.*, 1992; Braunecker e Matyjaszewski, 2007).

Figura 49. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$.



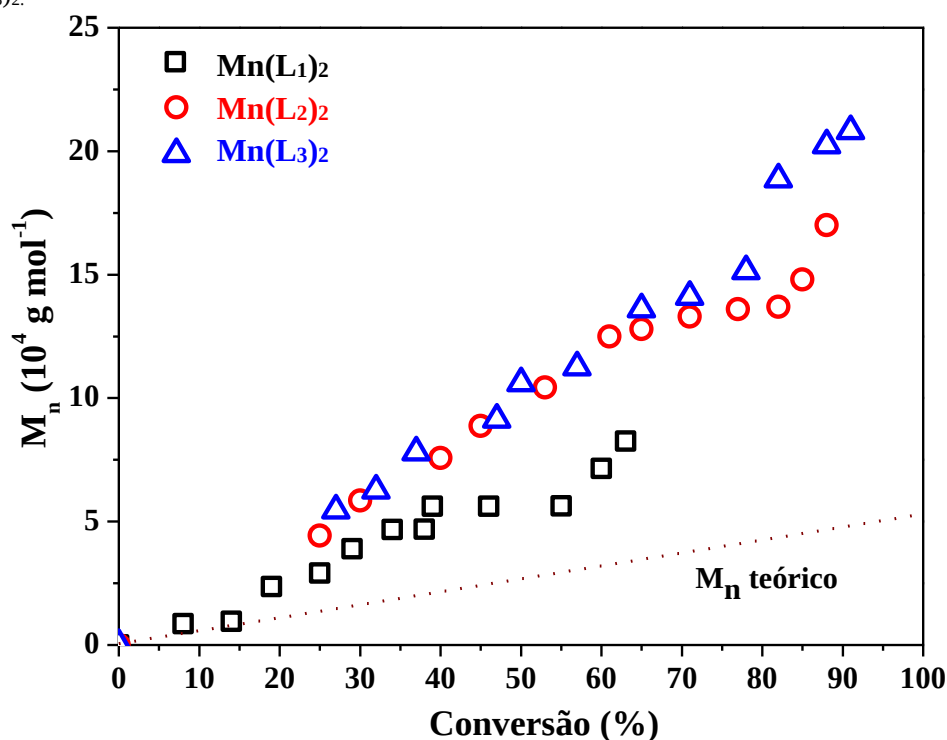
A partir do gráfico de conversão, foi possível calcular as constantes de velocidade de primeira ordem para os complexos mediadores de manganês, $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$. A Figura 50 compara as curvas do $\ln[\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t$ no tempo de reação para a OMRP do monômero de estudo. As constantes de velocidade (k) para os complexos $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$, $\text{Mn}(\text{L}_2)_2$ e $\text{Mn}(\text{L}_3)_2$ foram, respectivamente: $4,16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $8,71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $9,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Logo, é possível observar que os valores calculados das constantes de velocidade de primeira ordem que os complexos $\text{Mn}(\text{L}_2)_2$ e $\text{Mn}(\text{L}_3)_2$ apresentaram maiores valores do que o complexo $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$. Essa diferença sugere que o nível de controle pode ser ligeiramente ajustado pela substituição do grupo cicloalquil no ligante base de Schiff (Fujisawa e Nabika, 2013).

Figura 50. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $Mn(L_{1-3})_2$; $[Mn^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$.



O gráfico apresentado a seguir (Figura 51) ilustra a comparação dos valores de massa molecular numérica média (M_n) obtidas para os complexos $Mn(L_{1-3})_2$ em função da conversão (%). Também no mesmo gráfico, encontra-se a curva dos M_n teóricos, calculados de acordo com a razão molar utilizada de acetato de vinila e sua massa molecular. Pode-se dizer que com o aumento da conversão há um aumento das massas moleculares numéricas médias (M_n), indicando o crescimento das cadeias poliméricas. Os valores de polidispersidade para os complexos de manganês $Mn(L_{1-3})_2$ variaram entre 1,0 a 1,8, demonstrando que pode ocorrer um certo controle na polimerização do acetato de vinila na presença desses complexos, dependendo do tempo de polimerização e do tamanho de cadeia desejada. O mesmo perfil é mantido na variação do M_n com a conversão. Os complexos $Mn(L_2)_2$ e $Mn(L_3)_2$ possuem valores maiores de M_n que o complexo $Mn(L_1)_2$ que está mais próximo dos M_n teóricos calculados indicando um maior controle na polimerização e isso também pode ser evidenciado nos menores valores de polidispersidade (Tabela 18)

Figura 51. Dependência do M_n e $\bar{D}$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $Mn(L_{1-3})_2$.



Analisando todos os resultados obtidos para os complexos $Mn(L_{1-3})_2$ usados como mediadores na polimerização controlada do acetato de vinila, pode-se dizer que o aumento da cadeia carbônica das cicloalquilaminas facilita a labilização da ligação Metal-Carbono favorecendo a maior concentração de radicais no meio reacional e um maior descontrole da reação.

4.5.2 Atividade catalítica dos complexos $Fe(L_{1-3})_2$

Os resultados obtidos do acompanhamento cinético da OMRP do monômero acetato de vinila, mediada pelos complexos de $Fe(II)$, $Fe(L_{1-3})_2$, estão sumarizados nas Tabela 21, 22 e 2. A razão utilizada nas polimerizações com o complexo de ferro mediador foi a mesma utilizada anteriormente $[Fe^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$

Tabela 21. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n) e polidispersidade ($\bar{D}$) do complexo $Fe(L_1)_2$ à 65°C.

[Fe^{II}bis(<i>N</i>-Salicilideno-Ciclopentilamina)] 65°C			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	37000	15	2,0
30	37600	25	2,2
45	71217	43	1,32
60	81130	48	1,45
75	102130	59	1,49
90	108065	63	1,48
105	116934	68	1,49
120	127956	77	1,52
150	137000	78	1,48
180	148956	82	1,55
210	157108	88	1,24

Tabela 22. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n) e polidispersidade ($\bar{D}$) do complexo $Fe(L_2)_2$ à 65°C

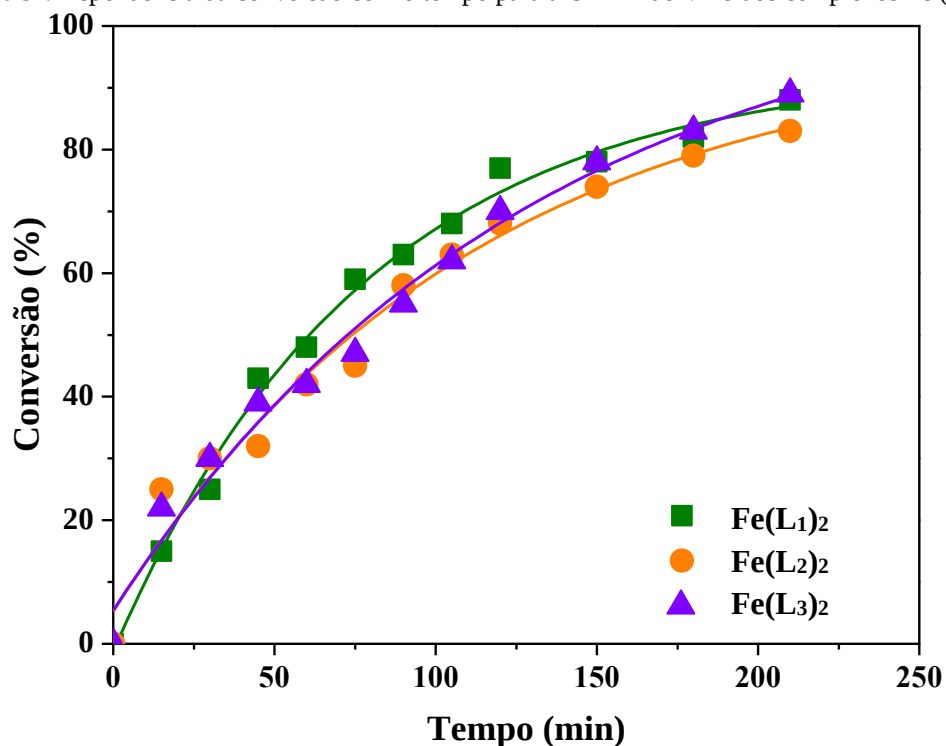
[Fe^{II}bis(<i>N</i>-Salicilideno-Cicloexilamina)] 65°C			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	38611	25	1,78
30	45415	30	2,16
45	46460	32	1,66
60	64133	42	1,66
75	66695	45	1,62
90	84000	58	1,67
105	98000	63	1,80
120	102000	68	1,69
150	105000	74	1,90
180	108000	79	1,85
210	113000	83	1,21

Tabela 23. Resultados obtidos de conversão, massa molecular (M_n) e polidispersidade ($\bar{D}$) para o complexo $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ à 65°C.

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{bis}(\text{N-Salicilideno-Cicloheptilamina})]$ 65°C			
Tempo (min)	M_n (g mol⁻¹)	Conversão (%)	$\bar{D}$
0	0	0	0
15	41834	22	1,59
30	56026	30	1,55
45	70513	39	1,70
60	71350	42	1,85
75	83866	47	2,16
90	98000	55	1,61
105	108000	62	1,81
120	114000	70	1,93
150	126000	78	1,43
180	127000	83	1,49

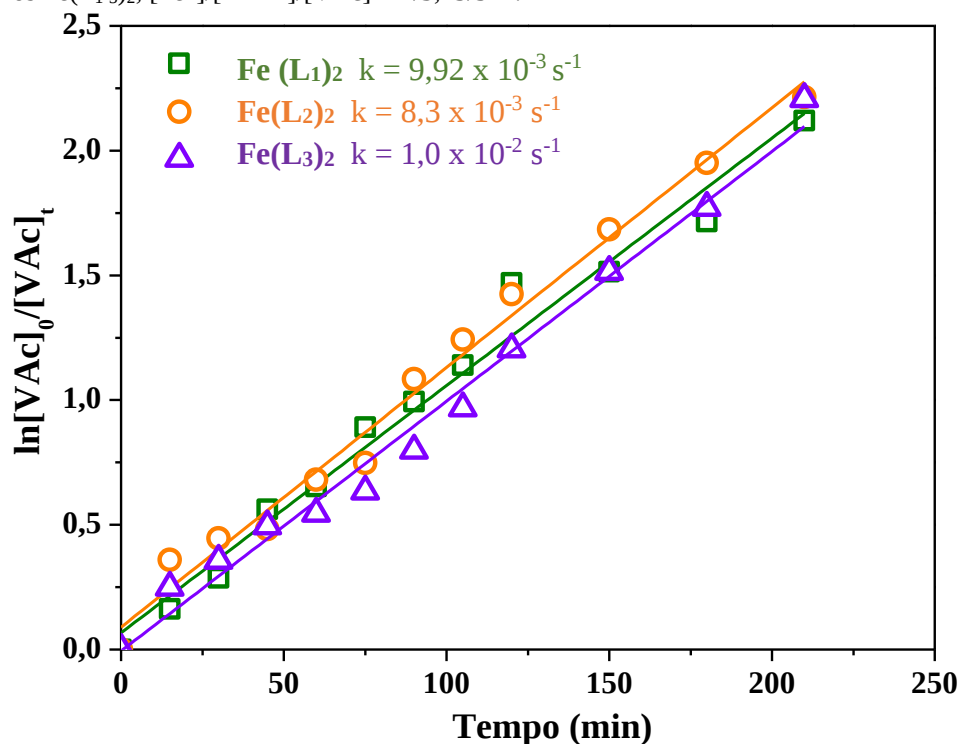
Também foram realizados estudos de conversão para os complexos de ferro, a Figura 52 ilustra os valores de conversão para os três complexos de ferro utilizados como mediadores da polimerização do acetato de vinila. Neste gráfico fica evidente que houve pouca variação entre as distâncias das curvas de conversão, indicando-se assim que os três complexos de ferro, $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$, $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ e $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ apresentaram perfis muito similares entre si, onde os valores de conversão máxima foram, respectivamente: 88%, 83% e 83%.

Figura 52. Dependência da conversão com o tempo para a OMRP do VAc dos complexos Fe (L₁₋₃)₂.



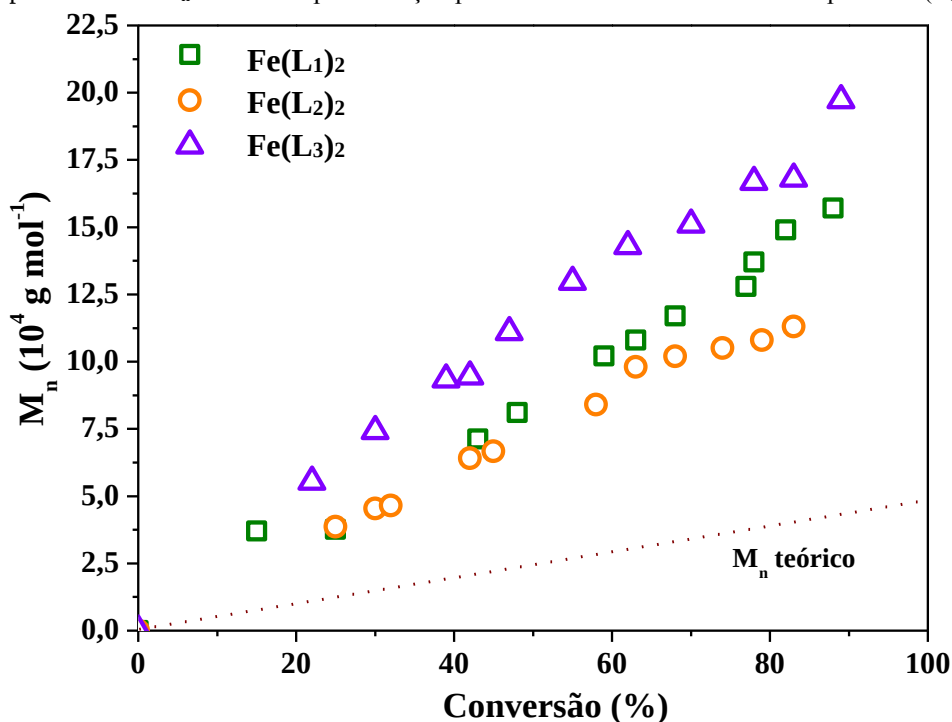
A partir do gráfico de conversão dos complexos de Fe(II) também foi possível calcular as constantes de velocidade de primeira ordem para os complexos mediadores. A Figura 50 compara as curvas do $\ln[\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t$ no tempo de reação para a OMRP do monômero de estudo. As constantes de velocidade (k) para os complexos Fe(L₁)₂, Fe(L₂)₂ e Fe(L₃)₂ foram, respectivamente: $9,92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $8,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Logo, é possível observar que os valores calculados das constantes de velocidade de primeira ordem que os três complexos de Fe(II) apresentaram maiores valores de constantes de velocidade do que os complexos de Mn(II). Essa diferença sugere que os complexos de Mn(II) foram melhores mediadores da OMRP do VAc nas condições de estudo.

Figura 53. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $Fe(L_{1-3})_2$; $[Fe^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$.



Analisando o gráfico que compara os valores M_n teórico e os valores encontrados experimentalmente para os complexos $Fe(L_{1-3})_2$ em função da conversão é evidenciado que os três complexos apresentaram valores de M_n maiores do que os complexos $Mn(L_{1-3})_2$, uma vez que todos os três complexos de $Fe(II)$ apresentaram valores de conversão altos. No entanto, analisando apenas estes três complexos de $Fe(II)$, seria correto dizer que o complexo $Fe(L_2)_2$ foi o que mais se aproximou da curva de M_n teórico, quando comparado com os complexos $Fe(L_1)_2$ e $Fe(L_3)_2$ (Figura 54).

Figura 54. Dependência do M_n e $\bar{D}$ no tempo de reação para a OMRP do VAc com os complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$.



Pode-se dizer que com o aumento da conversão há um aumento das massas moleculares, indicando o crescimento das cadeias poliméricas. Os valores de polidispersidade para os três complexos de ferro, $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$ variaram entre 1,2 a 2,2. No caso dos complexos de ferro mediadores todos apresentaram o mesmo perfil e valores próximos nas curvas de polimerização. Os complexos $\text{Fe}(\text{L}_1)_2$ e $\text{Fe}(\text{L}_3)_2$ possuem valores maiores de M_n que o complexo $\text{Fe}(\text{L}_2)_2$ que está mais próximo dos M_n teóricos.

Os complexos $\text{Fe}(\text{L}_{1-3})_2$ apresentaram um comportamento muito similar nas reações de polimerização do acetato de vinila, diferentemente dos complexos $\text{Mn}(\text{L}_{1-3})_2$. Comparando os dois conjuntos de complexos mediadores sintetizados pode-se dizer que os complexos de manganês atuaram de forma mais controlada na polimerização, especialmente o complexo $\text{Mn}(\text{L}_1)_2$.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

Para a síntese de novos complexos mediadores da OMRP, foram preparados complexos de Mn(II) e complexos de Fe(II) a partir de bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas. Com base na comparação entre os espectros e infravermelho dos ligantes bases de Schiff (L₁₋₄) e os dos complexos, confirmou-se através do surgimento de novas bandas, (M—N) e (M—O), e o deslocamento da banda referente ao grupo (C=N), nos espectros dos complexos, a coordenação do íon metálico com os átomos de oxigênio do anel aromático e pelo nitrogênio imínico. Observou-se também que os complexos de Fe(II) apresentaram bandas mais bem definidas do que os complexos de Mn(II).

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

Os resultados obtidos por VC para os três primeiros complexos de Fe(II), Fe(L₁₋₃)₂, indicaram que estes apresentam o comportamento entre quase-irreversível e reversível, contribuindo assim para os futuros estudos cinéticos.

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

Os estudos cinéticos de polimerização foram realizados para os dois conjuntos de complexos de manganês, Mn(L₁₋₃)₂ e os complexos de ferro, Fe(L₁₋₃)₂, onde o complexo

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

BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

YANG, B. et al. Biodegradable betaine-based aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO₂ absorption. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3798-3805, 2015. ISSN 1463-9262.