

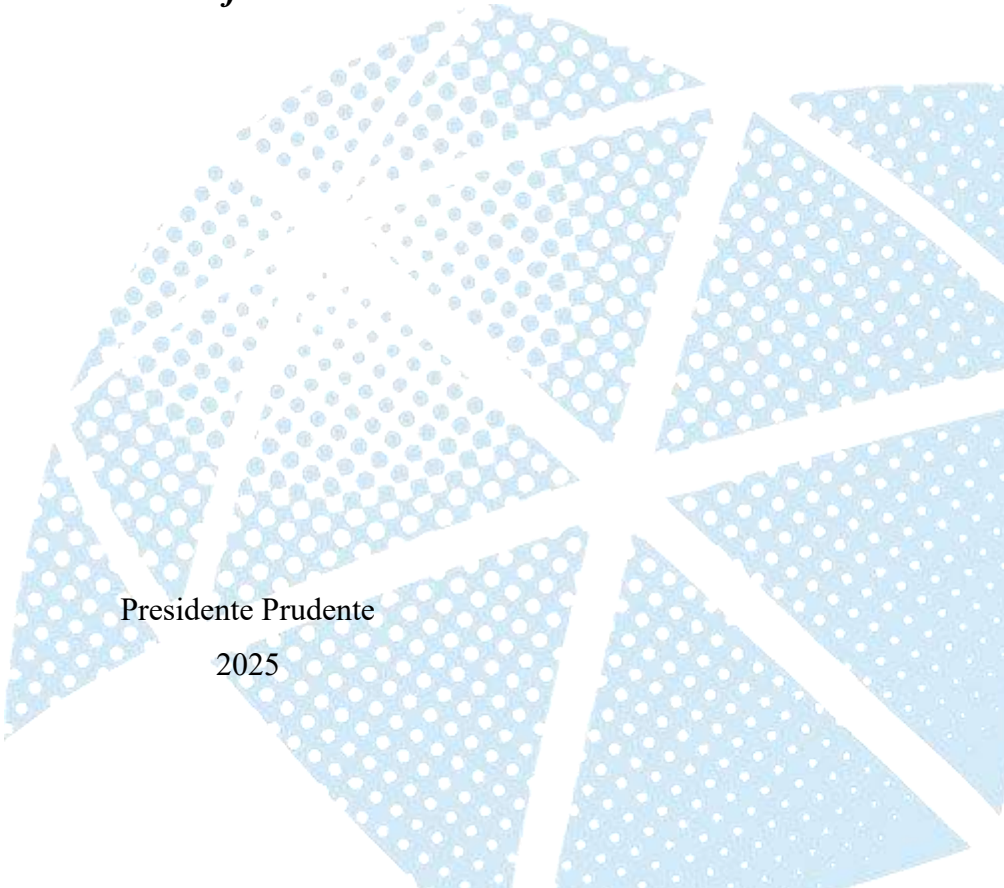
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Campus de São José do Rio Preto

Larissa Fazoni de Oliveira

**Complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff do tipo *Salen* para
mediar a *foto*-CMRP.**

Presidente Prudente

2025



Larissa Fazioni de Oliveira

**Complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff do tipo *Salen* para
mediar a *foto*-CMRP.**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior [UNESP]

Presidente Prudente

2025

O48c

Oliveira, Larissa Fazioni de

Complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff do tipo Salen para
mediar a foto-CMRP. / Larissa Fazioni de Oliveira. -- São José do Rio Preto,
2025

205 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

1. Foto-CMRP. 2. Ligantes do tipo Salen. 3. Complexos de Co(II). 4.
Acrilato de metila. 5. TMPETA. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O uso de complexos de Co(II) coordenados a ligantes *Salen* em reações de fotopolimerização radicalar apresenta vantagens significativas frente aos sistemas baseados em metais nobres tradicionalmente utilizados. Além de demonstrar elevada eficiência como fotocatalisadores na *foto*-FRP e excelente controle como agentes mediadores na *foto*-CMRP, esses complexos destacam-se pelo baixo custo e ampla disponibilidade do cobalto, em contraste com metais como ródio, irídio ou platina, que possuem alto valor de mercado e menor acessibilidade. Essa característica torna os sistemas de Co(II) economicamente mais viáveis, favorecendo sua aplicação em escala industrial e ampliando o impacto tecnológico da pesquisa. A possibilidade de modular os ligantes para ajustar propriedades eletrônicas e estruturais reforça o caráter inovador do estudo, enquanto o uso de fontes de luz de baixo consumo e processos mais limpos contribui para a química sustentável. Dessa forma, a pesquisa alia eficiência científica a benefícios econômicos, sociais e ambientais, consolidando avanços relevantes para a inovação em materiais poliméricos e para o desenvolvimento sustentável.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The use of Co(II) complexes coordinated to Salen-type ligands in radical photopolymerization reactions offers significant advantages over systems traditionally based on noble metals. In addition to demonstrating high efficiency as photocatalysts in *photo*-FRP and excellent control as mediating agents in *photo*-CMRP, these complexes are distinguished by the low cost and wide availability of cobalt, in contrast to metals such as rhodium, iridium, or platinum, which are characterized by high market value and limited accessibility. This feature makes Co(II)-based systems economically more viable, favoring their application on an industrial scale and enhancing the technological impact of the research. The ability to modulate the ligands to fine-tune electronic and structural properties reinforces the innovative character of the study, while the use of low-energy light sources and cleaner processes contributes to sustainable chemistry. In this way, the research combines scientific efficiency with economic, social, and environmental benefits, consolidating relevant advances for innovation in polymeric materials and for sustainable development.

Larissa Fazoni de Oliveira

**Complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff do tipo *Salen* para
mediar a *foto*-CMRP.**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto de, para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química.

Data da defesa: 15/12/2025

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi [UNESP]
UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia - Câmpus de Presidente Prudente

Profa. Dra. Ana Maria Pires [UNESP]
UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho [UNESP]
UNESP – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru

Prof. Dr. Carla Cristina Schimitt Cavalheiro
USP – Instituto de Química de São Carlos

Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
UFRN – Campus de Lagoa Nova

AGRADECIMENTOS

Ao Maior Químico do Universo, Jeová Deus, que me proporcionou capacidade para a realização deste trabalho e esteve presente em cada etapa deste percurso.

Aos meus pais, Valdete e Carlos, e à minha irmã Andressa, pelo apoio incondicional e incentivo contínuo em todos os momentos.

Aos amigos do Laboratório de Catalise Organometálica e Materiais (LaCOM) pelo compartilhamento de conhecimentos e experiências, e pela disposição em ajudar sempre que necessário.

À professora Beatriz e ao professor Valdemiro pela orientação, pelo apoio constante e pela confiança depositada.

Aos técnicos da central de laboratórios, aos professores e secretárias pelo suporte prestado que contribuiu para a concretização dessa trajetória.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ/Ibilce.

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

“É preciso que eu suporte duas ou três larvas se
quiser conhecer as borboletas.”

(Saint-Exupéry, 1966, p. 34.)

RESUMO

Esta tese teve como objetivo investigar a aplicação de complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes do tipo *Salen* em dois mecanismos distintos de polimerização radicalar fotoinduzida: a fotopolimerização radicalar livre (*foto-FRP*) e a fotopolimerização radicalar mediada por organometálicos (*foto-CMRP*). Na *foto-FRP*, os complexos atuaram como fotoiniciadores, promovendo a geração de radicais sob irradiação luminosa e iniciando a polimerização de forma eficiente. Na *foto-CMRP*, os mesmos complexos funcionaram como mediadores, controlando o crescimento das cadeias poliméricas por meio da desativação reversível das espécies radiculares. A proposta envolveu a síntese e caracterização de diferentes bases de Schiff simétricas tetradentadas, coordenadas ao centro metálico de Co(II), com o intuito de modular as propriedades eletrônicas e estéricas dos complexos. A investigação foi conduzida em três etapas interligadas: (i) síntese e caracterização dos ligantes base de Schiff; (ii) e dos complexos de Co(II); e (iii) avaliação da eficiência dos complexos nas reações de *foto-FRP* e *foto-CMRP* com monômeros acrílicos. Com isso, estabeleceram-se fundamentos para a compreensão do desempenho desses complexos como fotoiniciadores e mediadores, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas catalíticos que aliem reatividade e seletividade, voltados à síntese de materiais poliméricos com arquitetura diferenciada e propriedades avançadas. Na *foto-CMRP*, todos os complexos de Co(II) demonstraram-se bons mediadores, com destaque para o $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}t\text{erc-Butil})]$, que proporcionou excelente controle da polimerização, com polidispersidade próxima de 1,0 e massas molares compatíveis com os valores teóricos. A variação das razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ indicou que menores concentrações de TPO favorecem maior controle na polimerização. Na *foto-FRP*, os complexos de Co(II) também demonstraram alta eficiência, alcançando elevadas conversões sem período de inibição. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou desempenho superior em todos os comprimentos de onda estudados, atribuído à sinergia entre suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas. O mecanismo proposto foi corroborado por experimentos de fotólise, dados da literatura e cálculos de energia livre, indicando a participação de vias oxidativas e redutivas.

Palavras-chave: *foto-CMRP*; ligantes do tipo *Salen*; complexos de Co(II); acrilato de metila; TMPETA.

ABSTRACT

This thesis aimed to investigate the application of cobalt(II) complexes coordinated to Salen-type ligands in two distinct mechanisms of photoinduced radical polymerization: free radical photopolymerization (*photo*-FRP) and organometallic-mediated radical photopolymerization (*photo*-CMRP). In *photo*-FRP, the complexes acted as photoinitiators, promoting radical generation under light irradiation and efficiently initiating polymerization. In *photo*-CMRP, the same complexes functioned as mediators, controlling the growth of polymer chains through reversible deactivation of radical species. The proposal involved the synthesis and characterization of various symmetric tetradentate Schiff bases coordinated to the Co(II) metal center, aiming to modulate the electronic and steric properties of the complexes. The investigation was conducted in three interconnected stages: (i) synthesis and characterization of Schiff base ligands; (ii) synthesis of Co(II) complexes; and (iii) evaluation of the complexes efficiency in *photo*-FRP and *photo*-CMRP reactions using acrylic monomers. This approach established a foundation for understanding the performance of these complexes as photoinitiators and mediators, contributing to the development of catalytic systems that combine reactivity and selectivity for the synthesis of polymeric materials with tailored architectures and advanced properties. In *photo*-CMRP, all Co(II) complexes proved to be effective mediators, with [Co^{II}(Salen-*tert*-Butyl)] standing out for providing excellent polymerization control, yielding polydispersity indices close to 1.0 and molar masses consistent with theoretical values. Variation in the molar ratios [MA]/[Co^{II}]/[TPO] indicated that lower TPO concentrations favor better polymerization control. In *photo*-FRP, the Co(II) complexes also demonstrated high efficiency, achieving high conversions without inhibition periods. The [Co^{II}(Salen-Ethoxy)] complex exhibited superior photocatalytic performance across all tested wavelengths, attributed to the synergistic combination of its unique structural, electronic, and electrochemical properties. The proposed mechanism was supported by photolysis experiments, literature data, and free energy calculations, indicating the involvement of both oxidative and reductive pathways.

Keywords: *photo*-CMRP; *salen*-type ligands; Co(II) complexes; methyl acrylate; TMPETA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo geral de polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP).....	32
Figura 2 – Representação estrutural do complexo de ródio(II) coordenado ao ligante porfirina e outros complexos utilizados na OMRP.....	33
Figura 3 – Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP).....	34
Figura 4 – Mecanismos de desativação reversível (RD) e transferência degenerativa (DT).....	35
Figura 5 – Representação estrutural do complexo de cobalto(II) coordenado ao ligante porfirina para mediar a OMRP de monômeros acrílicos, reportado por Wayland.....	36
Figura 6 – Representação estrutural do complexo de cobalto(II) [Co ^{II} (acac)] para mediar a OMRP do acetato de vinila, reportado por Jérôme.....	37
Figura 7 – Representação estrutural do complexo de cobalto(II) [Co ^{II} (salen)] para mediar a OMRP do acetato de vinila e acrilato de metila, reportado por Peng.....	37
Figura 8 – Configuração eletrônica <i>d6</i> em um campo octaédrico forte.....	38
Figura 9 – Configuração <i>d7</i> em um campo octaédrico a) fraco, b) forte e com c) distorção de Jahn-Teller.....	39
Figura 10 – Diagrama de Jablonski para as transições eletrônicas que ocorrem com a absorção de um fóton pelo fotoiniciador.....	41
Figura 11 – Esquema ilustrativo da fotoclivagem homolítica do TPO.....	41
Figura 12 – Esquema ilustrativo do mecanismo de <i>foto</i> -CMRP.....	42
Figura 13 – Complexos de cobalto(II) utilizados como agentes mediadores nas reações de <i>foto</i> -CMRP.....	43
Figura 14 – Esquema geral da síntese dos salicilaldeídos funcionalizados.....	52
Figura 15 – Esquema geral da síntese dos ligantes tetradentados simétricos <i>Salen-fenil</i> , <i>Salen-etoxi</i> , <i>Salen-cloro</i> , <i>Salem-metil</i> e <i>Salen-tercButil</i>	53
Figura 16 – Esquema geral da síntese dos complexos de Co(II) – [Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)]	54

Figura 17 – Procedimento geral de <i>foto</i> -CMRP do MA utilizando o TPO como fotoiniciador e os complexo de Co^{II} [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})$] agentes mediadores.	55
Figura 18 – Espectros FT-IR para os precursores 3-clorosalicilaldeído, 3-metilsalicilaldeído e 3- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído.....	56
Figura 19 – Espectro FTIR para o ligante <i>Salen-tercButil</i> simétrico e os precursores 3- <i>terc</i> -Butilsalicilaldeído e etilenodiamina.....	58
Figura 20 – Figura 19. Espectro FTIR para os ligantes simétricos <i>Salen-Metil</i> , <i>Salen-Etoxi</i> e <i>Salen-Cloro</i> e os respectivos precursores.....	59
Figura 21 – Espectro de FTIR para o complexo [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})$] e o ligante <i>Salen-tercButil</i>	60
Figura 22 – Espectro de FTIR para os complexos [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$], e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})$]	61
Figura 23 – Espectro na região do UV-Vis do ligante <i>Salen-tercButil</i> e o precursor 3-metilsalicilaldeído em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	63
Figura 24 – Espectro na região do UV-Vis dos ligantes <i>Salen-Metil</i> , <i>Salen-Cloro</i> e <i>Salen-Etoxi</i> e os precursores 3- <i>terc</i> -Butilsalicilaldeído, 3-clorosalicilaldeído e 3-etoxisalicilaldeído, respectivamente, em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	64
Figura 25 – Espectro na região do UV-Vis do complexo [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})$] e do ligante <i>Salen-tercButil</i> em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	65
Figura 26 – Espectro na região do UV-Vis dos complexos [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})$] seus respectivos ligantes em solução de DMF na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	66
Figura 27 – Estudo da absortividade molar (ϵ) referente as transições MLCT para os complexos [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})$] em DCM nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$; $0,75 \times 10^{-5}$; $0,5 \times 10^{-5}$; $0,25 \times 10^{-5}$ e $0,1 \times 10^{-5}$	68
Figura 28 – Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito suporte de TBAPF ₆ , no intervalo de potencial de -0,8 a 1,8 V vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	69
Figura 29 – Voltamograma cíclico dos complexos [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})$], [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})$] em	

solução de DMF, com 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ no intervalo de potencial de -0,8 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	70
Figura 30 – Espectro de RMN ¹ H para o ligante simétrico <i>Salen-tercButil</i> em CDCl ₃	72
Figura 31 – Espectro de RMN ¹ H para o ligante simétrico <i>Salen-Metil</i> em CDCl ₃	73
Figura 32 – Espectro de RMN ¹ H para o ligante simétrico <i>Salen-Metil</i> em CDCl ₃	74
Figura 33 – Espectro de RMN ¹ H para o ligante simétrico <i>Salen-Cloro</i> em CDCl ₃ ...	76
Figura 34 – Espectro de RMN ¹ H para o ligante simétrico <i>Salen-Etoxi</i> em CDCl ₃	77
Figura 35 – Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)]	78
Figura 36 – Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico [Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	79
Figura 37 – Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	80
Figura 38 – Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	81
Figura 39 – Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	81
Figura 40 – Espécies radicalares geradas na clivagem homolítica da ligação acil-fosfina do TPO.....	82
Figura 41 – Esquema representativo do equilíbrio dinâmico entre espécies ativas e dormentes na <i>foto</i> -CMRP.....	83
Figura 42 – Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	83
Figura 43 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de ln([MA]₀/[MA]_t) com o tempo de reação</i>	85
Figura 44 – Dependência da velocidade de polimerização (R _p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.....	86

Figura 45 – Espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>Fenil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	87
Figura 46 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>Fenil</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação</i>	89
Figura 47 – Dependência da velocidade de polimerização (<i>R_p</i>) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>Fenil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.....	90
Figura 48 – Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>metil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	91
Figura 49 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>metil</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação</i>	92
Figura 50 – Dependência da velocidade de polimerização (<i>R_p</i>) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>metil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.....	93
Figura 51 – Espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>etoxi</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	94
Figura 52 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>etoxi</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 70 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação</i>	96
Figura 53 – Dependência da velocidade de polimerização (<i>R_p</i>) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>etoxi</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.....	97

Figura 54 – Espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>cloro</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	98
Figura 55 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>cloro</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 300 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de ln([MA]₀/[MA]_t) com o tempo de reação</i>	99
Figura 56 – Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>cloro</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.....	100
Figura 57 – Dependência da (a) conversão de monômero e de (b) ln([MA] ₀ /[MA] _t) com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para os complexos de Co(II) na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C.....	102
Figura 58 – Variação dos valores de massa molar (Mn) e índice de polidispersidade (Đ) em função da conversão de monômero para <i>foto</i> -OMRP do MA para os complexos de Co(II) na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C.....	103
Figura 59 – Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc-Butil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/2, usando TPO como fotoiniciador.....	104
Figura 60 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc-Butil</i>)] simétrico na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 360 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de ln([MA]₀/[MA]_t) com o tempo de reação</i>	106
Figura 61 – Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc-Butil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/2 usando TPO como fotoiniciador.....	107
Figura 62 – Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm ⁻¹ para a <i>foto</i> -OMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc-Butil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 900/1/1, usando TPO como fotoiniciador.....	108

Figura 63 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 360 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ com o tempo de reação.</i>	109
Figura 64 – Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 usando TPO como fotoiniciador.....	110
Figura 65 – Dependência da (a) conversão de monômero e de (b) $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ nas razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.....	111
Figura 66 – Variação dos valores de massa molar (M_n) e índice de polidispersidade ($\mathcal{D}$) em função da conversão de monômero para <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ nas razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.....	112
Figura 67 – Esquema ilustrativo da relação entre o mecanismo de controle em reações de CMRP e os valores de K_{eq} entre espécies $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{III})$	113
Figura 68 – Espectros no UV-Vis ilustrando a formação da espécie $\text{Co}(\text{III})$ durante o período de indução da <i>foto</i> -CMRP do MA. <i>Gráfico inserido: mudança na concentração de $\text{Co}(\text{II})$ para $\text{Co}(\text{III})$ durante o tempo de irradiação.</i>	114
Figura 69 – Estruturas dos iniciadores térmicos AIBN (1) e BPO (2) utilizados em reações de polimerização radicalar.....	120
Figura 70 – Estruturas de alguns dos monômeros mais utilizados em reações de polimerização radicalar.....	121
Figura 71 – Esquema ilustrativo do mecanismo de polimerização radicalar convencional.....	122
Figura 72 – Estruturas do monômero TMPETA utilizado em reações de polimerização radicalar livre.....	124
Figura 73 – Aditivos, PCs e monômeros usados nas reações de <i>foto</i> -FRP.....	125
Figura 74 – Esquema de reação de <i>foto</i> -FRP.....	128
Figura 75 – Espectro na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ em	

diclorometano (CH_2Cl_2), com concentração de $[\text{Co}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 25°C ; (a) LED em 365 nm, (b' p~'p) LED entre 390–405 nm e (c) LED em 420 nm.....	129
Figura 76 – Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 no intervalo de potencial de $-2,0$ a $-0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1}	130
Figura 77 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/3%/3% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@35 nm, (b) LED@390–405 nm.....	133
Figura 78 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/1%/1% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	135
Figura 79 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/2%/2% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	135
Figura 80 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 1%/1%, 2%/2% e 3%/3% p/p/p para Iod/EDB . (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	136
Figura 81 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/1%/1% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	138
Figura 82 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/2%/2% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	138
Figura 83 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/3%/3% p/p/p para $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Iod}/\text{EDB}$. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.....	139
Figura 84 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p para $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]/\text{Iod}/\text{EDB}$ sob irradiação LED nos comprimentos de onda de 365, 390–405 e 420 nm.....	140
Figura 85 – Experimento <i>on-off</i> para a <i>foto</i> -FRP do TMPETA, utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]/\text{Iod}/\text{EDB}$ sob LED de 365 nm.....	141

Figura 86 – Espectro de absorção UV-Vis do PC [Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.....	142
Figura 87 – Espectro de absorção UV-Vis do PC [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.....	143
Figura 88 – Espectro de absorção UV-Vis do PC [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.....	143
Figura 89 – Espectro de absorção UV-Vis do PC [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.....	144
Figura 90 – Espectro de absorção UV-Vis do PC [Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.....	144
Figura 91 – Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -FRP do TMPETA utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p para Co ^{II} /Iod/EDB e LED de 365 nm.....	146
Figura 92 – Proposta de mecanismo para as reações redox no sistema PC/Iod/EDB.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.....	45
Tabela 2 – Características dos complexos de cobalto(II) obtidos.....	54
Tabela 3 – Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os precursores 3-metilsalicilaldeído, 3- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído e 3-clorosalicilaldeído.....	57
Tabela 4 – Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes simétricos <i>Salen-tercButil</i> , <i>Salen-metil</i> , <i>Salen-etoxi</i> e <i>Salen-cloro</i>	59
Tabela 5 – Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$	62
Tabela 6 – Valores de comprimento de onda (nm) das transições eletrônicas características dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os ligantes simétricos <i>Salen-tercButil</i> , <i>Salen-metil</i> , <i>Salen-etoxi</i> e <i>Salen-cloro</i>	64
Tabela 7 – Valores de comprimento de onda (nm) das transições eletrônicas características dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$	67
Tabela 8 – Dados voltamétricos para complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$	71
Tabela 9 – Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante <i>Salen-tercButil</i> simétrico.....	73
Tabela 10 – Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante <i>Salen-Fenil</i> simétrico.....	74
Tabela 11 – Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante <i>Salen-metil</i> simétrico.....	75
Tabela 12 – Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante <i>Salen-Cloro</i> simétrico.....	77
Tabela 13 – Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante <i>Salen-Etoxi</i> simétrico.....	78

Tabela 14 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 575 minutos.....	84
Tabela 15 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 1170 minutos.....	88
Tabela 16 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 1545 minutos.....	91
Tabela 17 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 230 minutos.....	95
Tabela 18 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 510 minutos.....	98
Tabela 19 – Valores de conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -CMRP do MA para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ usando TPO como iniciador na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1 a 25°C.....	101
Tabela 20 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 a 25°C por 360 minutos.....	105
Tabela 21 – Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 360 minutos.....	108
Tabela 22 – Valores de conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -CMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ usando TPO como iniciador na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1 a 25°C.....	111
Tabela 23 – Constantes de equilíbrio, K_{eq} , e razão $[\text{Co}^{\text{II}}]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}]$ para a <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$	115
Tabela 24 – Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.....	127

Tabela 25 – Dados voltamétricos para complexos [Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-metil</i>)] e [Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)]	131
Tabela 26 – Conversões finais do TMPETA obtidas em sistema laminado sob irradiação com LED, utilizando 0,1% em peso de PC e diferentes concentrações de aditivos.	134
Tabela 27 – Conversões finais do TMPETA obtidas em sistema laminado sob irradiação com LED, utilizando 0,2% em peso de PC e diferentes concentrações de aditivos.....	137
Tabela 28 – Valores de Energias do estado excitado (E^*), potenciais de oxidação (E_{ox}), potenciais de redução (E_{red}) e variação da energia livre (ΔG_{et}) para as interações entre PC/Iod e PC/EDB.....	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-Azobis(2-metil-propanonitrila)
ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
BA	Acrilato de Butila
BPO	Peróxido de Benzoíla
CMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto
DT	Transferência Degenerativa
EDB	4-dimetilaminobenzoato de etila
Et₃N	Trietilamina
FRP	Polimerização Radicalar Livre
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
Iod	Hexafluorofosfato de difeniliodônio
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
M	Monômero
MA	Acrilato de Metila
MMA	Metacrilato de Metila
NMP	Polimerização Mediada por Nitróxido
OMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos
PRE	Efeito do Radical Persistente
RAFT	Transferência Reversível por Adição-Fragmentação em Cadeia
RD	Desativação Reversível
RDRP	Polimerização Radicalar por Desativação Reversível
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R_p	Velocidade de polimerização
Salen	Ligante Salen tetradentado

<i>Salen-cloro</i>	Ligante Salen tetradentado cloro simétrico
<i>Salen-etoxi</i>	Ligante Salen tetradentado etoxi simétrico
<i>Salen-metil</i>	Ligante Salen tetradentado metil simétrico
<i>Salen-tercButil</i>	Ligante Salen tetradentado <i>terc</i> -Butil simétrico
THF	Tetrahidrofurano
TPO	Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoíla)fosfina
UV-vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
VAc	Acetato de Vinila
VC	Cloreto de Vinila
TMPETA	Trimetilolpropano triacrilato etoxilado

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{D}$	Índice de polidispersidade
Ka	Constante de ativação
Kd	Constante de desativação
Kp	Constante de propagação
Kt	Constante de terminação
α	Grau de conversão
mol L^{-1}	Concentração molar
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
ΔE_p	Separação de pico catódico-anódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
R_p	Velocidade de polimerização
M_n	Massa molar numérica média
k_{obs}	Constante de polimerização observada

SUMÁRIO

PARTE I

Complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff do tipo Salen para mediar a foto-CMRP	28
RESUMO	29
ABSTRACT	30
1 INTRODUÇÃO	31
1.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR DESATIVAÇÃO REVERSÍVEL (RDRP).....	32
1.2 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR ORGANOMETÁLICOS (OMRP)	33
1.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR COBALTO (CMRP).....	34
1.4 COMPLEXOS DE COBALTO.....	38
1.5 FOTO-CMRP	40
1.6 PROPOSTA DE TRABALHO.....	42
2 OBJETIVOS.....	44
2.1 OBJETIVO GERAL.....	44
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1 REAGENTES.....	45
3.2 PROCEDIMENTO GERAL PARA RETIRAR O INIBIDOR DO MONÔMERO ACRILATO DE METILA (MA).....	47
3.3 PROCEDIMENTOS GERAIS.....	47
3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	47
3.5 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS.....	47
3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	47
3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	48
3.5.3 Voltametria Cíclica (CV).....	48
3.5.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	48
3.5.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
3.5.6 Espectrometria de Massas MALDI-TOF MS.....	50

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	50
3.6.1 Síntese dos salicilaldeídos funcionalizados.....	50
3.6.2 Síntese dos Ligantes <i>Salen</i> Tetradentados Simétricos.....	52
3.6.3 Síntese dos Complexos de Cobalto(II) Simétricos.....	53
3.6.4 Procedimento para as reações de <i>foto</i> -CMRP do acrilato de metila (MA).....	54
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR.....	56
4.1.1 FTIR dos salicilaldeídos funcionalizados.....	56
4.1.2 FTIR dos ligantes do tipo <i>Salen</i> Simétricos – <i>Salen-terc-Butil</i> , <i>Salen-Metil</i> , <i>Salen-Cloro</i> e <i>Salen-Etoxi</i>	57
4.1.3 FTIR dos complexos de CoII do tipo <i>Salen</i> simétricos – [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)] e [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	60
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS.....	62
4.2.1 UV-Vis dos ligantes do tipo <i>Salen</i> Simétricos – <i>Salen-terc-Butil</i> , <i>Salen-Metil</i> , <i>Salen-Cloro</i> e <i>Salen-Etoxi</i>	62
4.2.2 UV-Vis dos complexos do tipo <i>Salen</i> simétricos – [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)], e [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)].....	65
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	69
4.3.1 Voltametria ciclica dos complexos do tipo <i>Salen</i> simétricos – [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)], e [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)].....	69
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR RMN ¹ H.....	71
4.4.1 RMN ¹ H dos ligantes do tipo <i>Salen</i> Simétricos – <i>Salen-Metil</i> , <i>Salen-terc-Butil</i> , <i>Salen-Cloro</i> e <i>Salen-Etoxi</i>	71
4.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS (MALDI-TOF).....	78
4.5.1 MALDI-TOF dos complexos simétricos [Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)], [Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)] e [Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)].....	78
4.6. REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR COBALTO (<i>foto</i> -CMRP).....	82
4.6.1 Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo [Co ^{II} (<i>Salen-tercButil</i>)] na razão molar [MA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/1.....	83

4.6.2 Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.....	87
4.6.3 Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.....	91
4.6.4 Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.....	94
4.6.5 Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.....	98
4.6.6. Comparação entre os diferentes sistemas mediadores para a <i>foto</i> -CMRP do A00crilato de Metila (MA) na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.....	101
4.6.7. Reações de <i>foto</i> -CMRP do Acrilato de Metila (MA) mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1.....	104
4.6.7.1. Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/2.....	104
4.6.7.2. Cinética de <i>foto</i> -CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 900/1/1.....	107
4.6.8. Comparação entre os sistemas de <i>foto</i> -CMRP do Acrilato de Metila (MA) em diferentes razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.....	111
4.6.9. Determinação da constante de equilíbrio, K_{eq} , entre as espécies Co(II)/Co(III) e possível mecanismo de polimerização.....	113
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	116

PARTE II

Utilização de complexos de Co(II) coordenados a Bases de Schiff do tipo

<i>Salen</i> como fotocatalisadores na <i>foto</i> -FRP.....	117
--	-----

RESUMO	118
---------------------	------------

ABSTRACT	119
-----------------------	------------

1 INTRODUÇÃO	120
---------------------------	------------

1.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP).....	120
--	-----

1.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (<i>foto</i> -FRP).....	122
--	-----

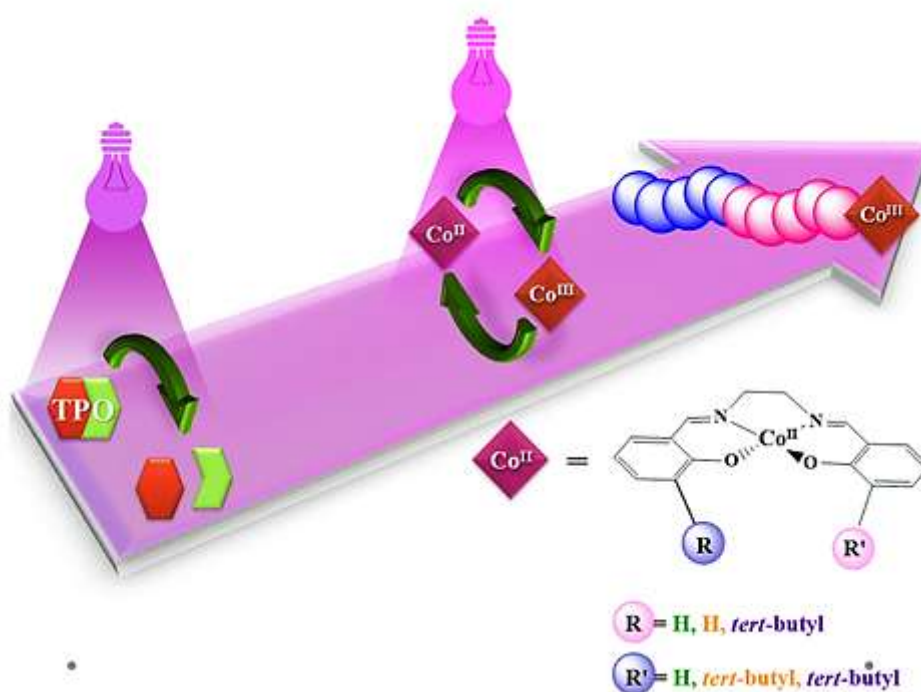
1.3 PROPOSTA DE TRABALHO.....	124
-------------------------------	-----

2 OBJETIVOS.....	126
-------------------------	------------

2.1 OBJETIVOS GERAL.....	126
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	127
3.1 REAGENTES.....	127
3.2 PROCEDIMENTO PARA AS REAÇÕES DE FOTO-FRP DO TRIACRILATO DE TRIMETILPROPANO (TMPETA).....	128
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	129
4.1 PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS DO TIPO SALEN SIMÉTRICOS – [Co ^{II} (SALEN-FENIL), [Co ^{II} (SALEN-TERC-BUTIL)], [Co ^{II} (SALEN-METIL)], [Co ^{II} (SALEN-ETOXI)], E [Co ^{II} (SALEN-CLORO)].....	129
4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS DO TIPO SALEN SIMÉTRICOS – [Co ^{II} (SALEN-FENIL), [Co ^{II} (SALEN-TERC-BUTIL)], [Co ^{II} (SALEN-METIL)], [Co ^{II} (SALEN-ETOXI)], E [Co ^{II} (SALEN-CLORO)].....	130
4.3. REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (<i>FOTO-FRP</i>).....	132
4.3.1 Reações de <i>foto-FRP</i> do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) catalisada pelos complexos [Co ^{II} (Salen-terc-Butil)], [Co ^{II} (Salen-Fenil)], [Co ^{II} (Salen-Metil)], [Co ^{II} (Salen-Cloro)] e [Co ^{II} (Salen-Etoxi)] na proporção de 0,1% em peso.....	132
4.3.2 Reações de <i>foto-FRP</i> do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) catalisada pelos complexos [Co ^{II} (Salen-terc-Butil)], [Co ^{II} (Salen-Fenil)], [Co ^{II} (Salen-Metil)], [Co ^{II} (Salen-Cloro)] e [Co ^{II} (Salen-Etoxi)] na proporção de 0,2% em peso.....	136
4.3.3 Teste <i>on-off</i> para a <i>foto-FRP</i> do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) utilizando o sistema composto por [Co ^{II} (Salen-Etoxi)]/Iod/EDB: 0,2%/3%/3% (p/p/p)	140
4.3.4 Investigação da interação entre os complexos de Co(II) e os aditivos Iod e EDB.....	142
4.3.5 Proposta de mecanismo de <i>foto-FRP</i>	146
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	150
REFERÊNCIAS	

PARTE I

COMPLEXOS DE Co(II) COORDENADOS A BASES DE SCHIFF DO TIPO *SALEN* PARA MEDIAR A *FOTO*-CMRP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

RESUMO

Este trabalho propõe o desenvolvimento de reações de *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA) mediada por diferentes complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes do tipo *Salen* simétricos. Primeiramente, após obtenção e caracterização de cinco ligantes do tipo *Salen* (*Salen-Fenil*, *Salen-tercButil*, *Salen-metil*, *Salen-etoxi* e *Salen-cloro*), foram sintetizados os respectivos complexos de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), voltametria cíclica, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massas (MALDI-TOF MS). Então, foram realizadas reações de *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA) utilizando como fotoiniciador o óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina (TPO) e como agente mediador os complexos de cobalto(II) sintetizados. Com o intuito de determinar um melhor sistema de estudo, foi fixado o agente mediador com maior capacidade de controle da polimerização e, então, foram realizadas reações de *foto*-CMRP do MA em diferentes razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$. Os estudos cinéticos indicaram que todos os sistemas avaliados seguiram um perfil cinético de pseudo-primeira ordem. O estudo comparativo entre os cinco complexos de Co(II) mostrou que o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ forneceu um maior controle na polimerização, apresentando índices de polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) muito próximos de 1,0 e valores de massa molar condizentes com os teóricos. Os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ não garantiram bom controle na polimerização, fornecendo índices de polidispersidade acima de 1,4. Por fim, o estudo em diferentes razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ mostrou que os sistemas com menores concentrações de TPO pode garantir maior controle na polimerização.

Palavras-chave: RDRP; *foto*-CMRP; ligantes do tipo *Salen*; complexos de Co(II); acrilato de metila.

ABSTRACT

This work proposes the development of photo-CMRP reactions of methyl acrylate (MA) mediated by different cobalt(II) complexes coordinated to symmetric Salen-type ligands. Initially, after the synthesis and characterization of five Salen-type ligands (Salen-Phenyl, Salen-tert-butyl, Salen-methyl, Salen-ethoxy, and Salen-chloro), the corresponding cobalt(II) complexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Phenyl})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tert-butyl})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-methyl})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-ethoxy})]$, and $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-chloro})]$ were synthesized and characterized by infrared vibrational spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), cyclic voltammetry, nuclear magnetic resonance (NMR), and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS). Subsequently, photo-CMRP reactions of methyl acrylate (MA) were carried out using 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide (TPO) as the photoinitiator and the synthesized cobalt(II) complexes as mediating agents. In order to determine the most efficient study system, the mediating agent with the highest polymerization control capacity was selected, and photo-CMRP reactions of MA were performed at different molar ratios $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$. Kinetic studies indicated that all evaluated systems followed a pseudo-first-order kinetic profile. The comparative study among the five Co(II) complexes showed that the $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tert-butyl})]$ complex provided superior control over the polymerization, presenting polydispersity indices ($\bar{D}$) very close to 1.0 and molar mass values consistent with theoretical predictions. The complexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-methyl})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-ethoxy})]$, and $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-chloro})]$ did not ensure good polymerization control, yielding polydispersity indices above 1.4. Finally, the study of different molar ratios $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ showed that systems with lower TPO concentrations can provide better control over the polymerization.

Keywords: RDRP; *photo*-CMRP; *salen*-type ligands; Co(II) complexes; methyl acrylate.

1 INTRODUÇÃO

Por várias décadas, reações de polimerização via radicais livres têm sido amplamente estudadas e utilizadas, inclusive em escala industrial, por se tratar de reações que não requerem condições reacionais extremas além de serem empregadas em uma vasta gama de monômeros. No entanto, a polimerização radicalar convencional apresenta um baixo controle no que diz respeito às características dos polímeros tais como, massa molar, índice de polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) e a arquitetura e composição das cadeias poliméricas. ^[1-4] A falta de controle que ocorre na polimerização radicalar convencional está intimamente ligada à alta reatividade dos radicais presentes na etapa de propagação, estando sujeitos a sofrerem reações de terminação e transferência de cadeia de forma muito rápida. ^[5] Em vista disso, desde o final da década de 1990, tem sido observado um avanço notável na busca por novas técnicas de polimerização radicalar controlada, denominada recentemente pela IUPAC como Polimerização Radicalar por Desativação Reversível (RDRP). ^[1]

Entre as técnicas de RDRP, destaca-se a Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP). Por meio desta técnica é possível reduzir as concentrações instantâneas de radicais no meio polimérico através da sua coordenação ao centro metálico, diminuindo a ocorrência de reações de terminação irreversíveis. Assim, é possível obter polímeros com arquitetura complexa e propriedades bem definidas. Destaca-se também a possibilidade de ajuste das propriedades eletrônicas e estéricas no centro metálico através da seleção de diferentes metais e ligantes. ⁶⁻¹⁰

Quanto aos agentes controladores utilizados nas reações de OMRP, complexos organometálicos da primeira série de transição têm atraído muita atenção devido à facilidade na clivagem homolítica da ligação metal-carbono em condições térmicas ou fotolíticas. Como a clivagem da ligação metal-carbono pode ser realizada sob condições brandas, os complexos organometálicos de Fe(III), Co(III) ou Ni(III) têm sido usados como fontes de radicais centrados no carbono para sínteses orgânicas e na química de polímeros. ^[11] Até o momento, os complexos de Co(II) estão entre os mais investigados na literatura, devido a boa estabilidade, baixo custo e alta capacidade mediadora em reações de polimerização controlada. ^[11-13]

A química dos complexos de Co está intimamente relacionada com o “Efeito do Radical Persistente” (PRE). Esse conceito geral, identificado por Fischer em 1986, consiste na existência de um equilíbrio entre espécies ativas e dormente. Tal equilíbrio reduz a concentração de radicais no meio polimérico e, por consequência, reduz o surgimento de reações de terminação, tornando a etapa de propagação mais lenta. ^[14]

A característica desses complexos organometálicos(III) em apresentar um comportamento similar do “Efeito do Radical Persistente” tem sido amplamente explorada em síntese orgânica e, mais particularmente na formação da ligação carbono-carbono, conforme descrito na literatura. [15, 16]

1.1. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR DESATIVAÇÃO REVERSÍVEL (RDRP)

As técnicas de Polimerização Radicalar por Desativação Reversível (RDRP) revolucionaram o campo da síntese de polímeros, por unir as facilidades de uma técnica de polimerização radicalar a uma polimerização controlada e fornecendo polímeros com características bem definidas, alto rendimento e diferentes arquiteturas. Além disso, a RDRP permite obter homo e copolímeros em blocos com massas molares próximas aos valores teóricos, que aumentam de forma linear com a conversão. [17]

O controle obtido por meio da RDRP é fruto da desativação reversível das cadeias radiculares ativas, levando a um equilíbrio dinâmico entre essas espécies e as cadeias dormentes. [18-21] Tal controle diminui sua concentração no meio polimérico, reduzindo as reações de terminação e impedindo que reações secundárias ocorram. [22,23] A diminuição nas reações de terminação atribui a esta técnica uma característica de polimerização “viva”, possibilitando a síntese de copolímeros em blocos. [18] O mecanismo geral de RDRP está representado na Figura 1.

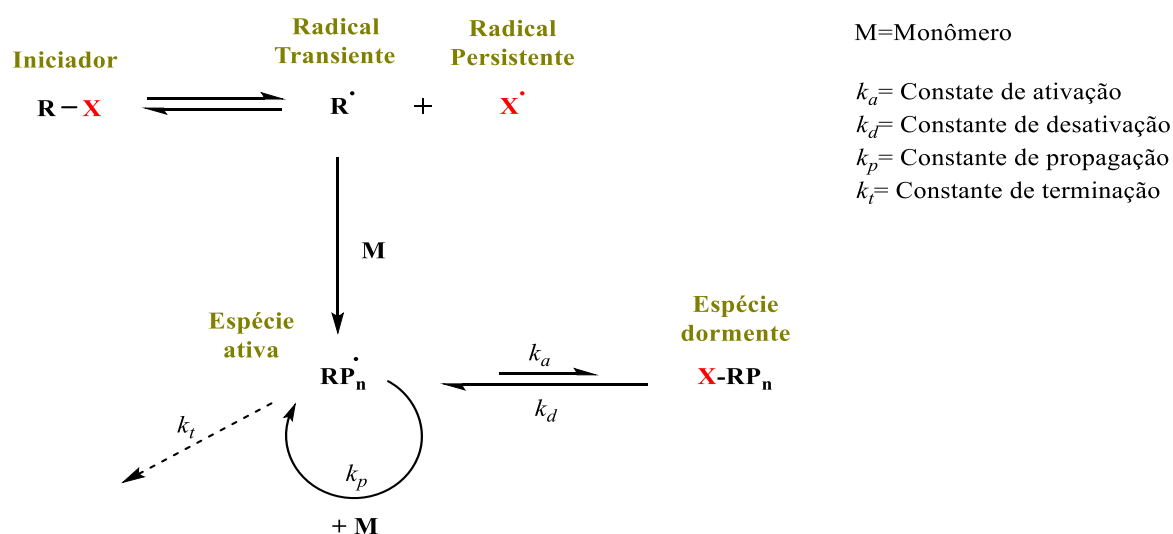


Figura 1. Mecanismo geral de polimerização radicalar por desativação reversível (RDRP). (Fonte: autoria própria)

As técnicas de RDRP podem seguir dois mecanismos de controle diferentes: Desativação Reversível (RD) ou Transferência Degenerativa (DT). O mecanismo a ser seguido na polimerização depende da combinação metal/ligante, do monômero escolhido bem como da razão iniciador/monômero.^[24]

Existem diversos métodos eficazes de RDRP, sendo as mais conhecidas: a Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMP),^[25] Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP),^[26] Reações Reversíveis de Adição-Fragmentação de Agentes de Transferência (RAFT)^[27] e Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP).^[19]

1.2. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR ORGANOMETÁLICOS (OMRP)

A primeira polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP) foi reportado por Wayland em 1992. Neste estudo foi investigado o uso de um complexo de ródio(II) coordenado a ligante porfirina.^[28] Alguns complexos de molibdênio(III), ósmio(II), ferro(II), paládio(II), níquel(II), titânio(IV), crômio(II), vanádio(V) e cobalto(II) também foram relatados na literatura como mediadores em reações de OMRP e estão representados na Figura 2.^[29]

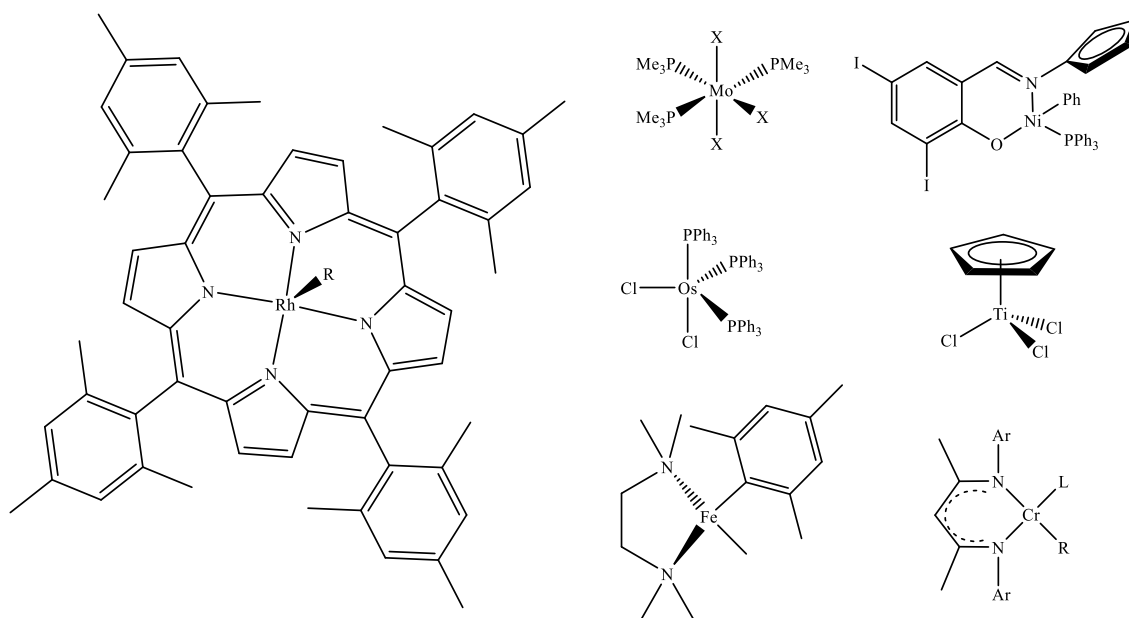


Figura 2. Representação estrutural do complexo de ródio(II) coordenado ao ligante porfirina e outros complexos utilizados na OMRP. (Fonte: adaptado de HURTGEN, M.; et al, 2011)

Devido à grande capacidade de controle, nos últimos anos a OMRP tem ganhado cada vez mais espaço no campo da RDRP. O mecanismo consiste na desativação temporária e

reversível da cadeia radicalar em crescimento (espécie ativa) por espécies metálicas(III). Com o acoplamento da cadeia radicalar ao centro metálico(II), ocorre a elevação de seu estado de oxidação em uma unidade gerando uma espécie organometálica(III), também chamada de espécie dormente.^[30]

Esse equilíbrio dinâmico gerado entre espécie ativa e espécie dormente ocorre durante toda a polimerização, garantindo seu controle do começo ao fim. O mecanismo geral de OMRP está representado na Figura 3.

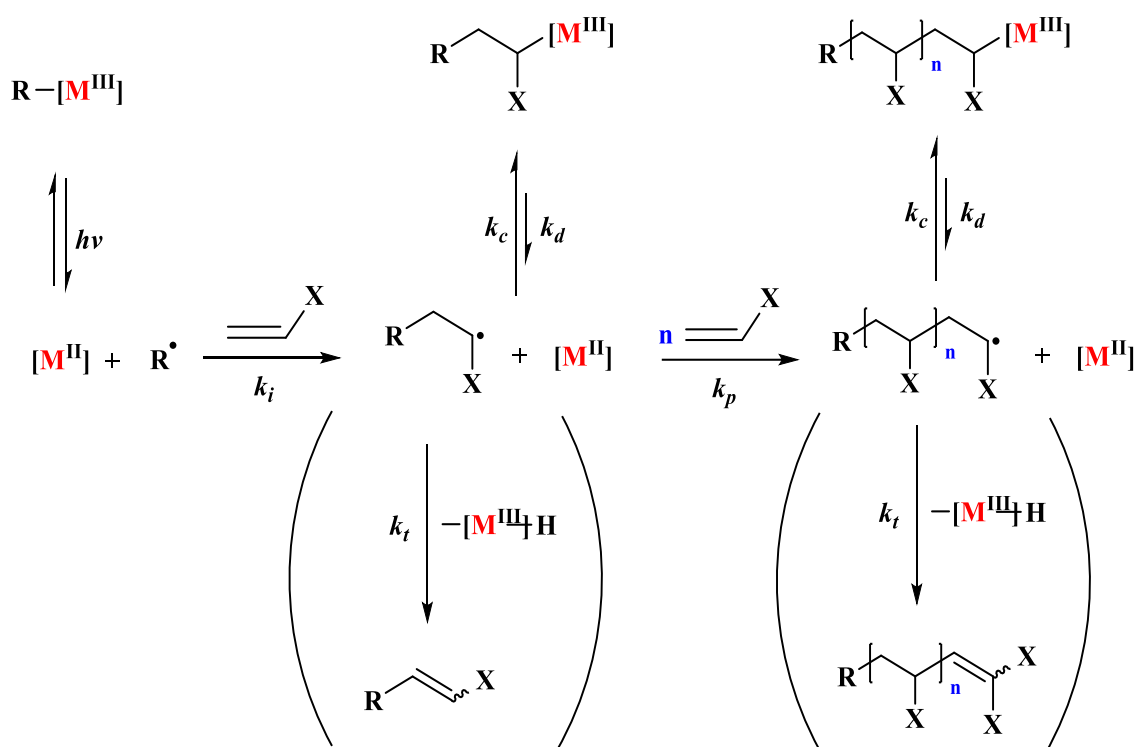


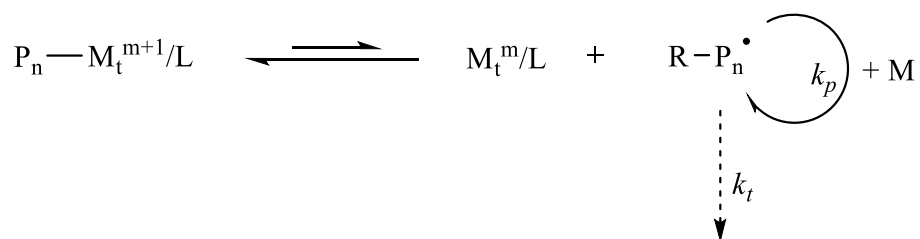
Figura 3. Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP). (Fonte: autoria própria)

O mecanismo de controle na OMRP pode seguir via Desativação Reversível (RD) ou Transferência Degenerativa (DT). No mecanismo RD é observado o efeito do “radical persistente”. Esse efeito é caracterizado por um equilíbrio entre espécies ativas e dormente que reduz a concentração de radicais no meio polimérico. Tendo a concentração de radicais reduzida, as reações de terminação também são reduzidas por tornar a etapa de propagação mais lenta. Esse equilíbrio entre espécies ativas/dormentes ocorre com a clivagem reversível da ligação metal-carbono da espécie dormente regenerando a cadeia radicalar, conhecido como radical transiente, e a espécie metálica(II), conhecida como radical persistente. Por se tratar de

um processo reversível, a espécie dormente é regenerada através coordenação da cadeia radicalar ao centro metálico(II).^[31, 32]

Em contrapartida, o mecanismo de DT é caracterizado pela ausência do efeito do “radical persistente”. Isso se deve ao excesso de espécies radicalares no meio polimérico que favorecem um acoplamento/desacoplamento simultâneo das cadeias poliméricas ao centro metálico.^[31] Nesse caso o radical transiente é substituído da espécie metálica(II) por outro radical e, assim, o complexo metálico passa a atuar como um agente de transferência de cadeia. Portanto, devido à alta quantidade de radicais, não há redução das reações de terminação. Porém, visto que a troca entre espécies radicalares ocorre rapidamente, as cadeias poliméricas crescem de forma controlada.^[32] Os mecanismos RD e DT estão representados na Figura 4.

Desativação Reversível (RT)



Transferência Degenerativa (DT)

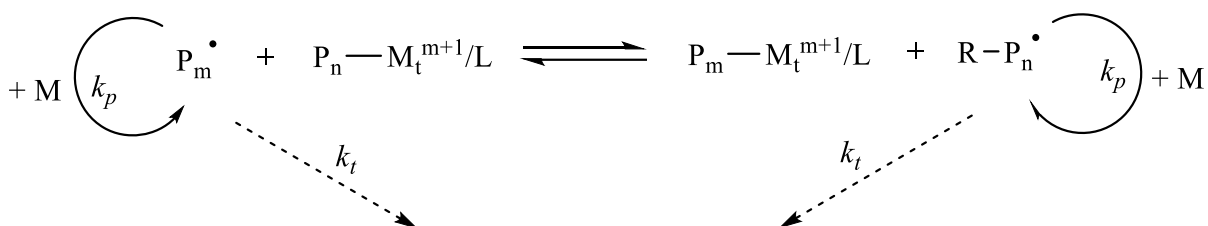


Figura 4. Mecanismos de desativação reversível (RD) e transferência degenerativa (DT). (Fonte: autoria própria)

Os complexos metálicos utilizados nas reações de OMRP, quando na forma dormente, apresentam ligações metal-carbono suficientemente frágeis, podendo clivar homoliticamente sob condições reacionais brandas. Complexos organometálicos(III) de cobalto, níquel, titânio, ferro, vanádio, cromo, e molibdênio têm cada vez se adentrado no campo da OMRP. Até o momento os complexos de cobalto continuam a ser os mais versáteis e eficientes agente

mediadores para a OMRP, originando uma técnica mais específica – Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP).^[33, 34, 29]

1.3. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR COBALTO (CMRP)

O cobalto é um elemento fisiológico essencial que está presente na estrutura de algumas enzimas e é encontrado na crosta terrestre na forma de mais de 200 minerais, tais como cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAsS) e eritrina ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Os complexos de cobalto possuem muitas aplicações em vários campos da química, como áreas biomédicas, materiais, catálise e na química de polímeros.^[35]

A Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP) é uma técnica amplamente estudada visto que é capaz de controlar a polimerização de uma vasta gama de monômeros, incluindo monômeros acrílicos^[36-38] e vinílicos.^[39-41] A CMRP é conhecida pela sua notável capacidade de controlar de maneira eficiente a polimerização radicalar de monômeros menos ativados (LAMs), como o acetato de vinila (VAc) que tem importantes aplicações em ciência dos materiais e na biomedicina.^[18, 32]

A primeira polimerização controlada via CMRP foi relatada no ano de 1994 por Wayland. Em seu estudo, foram utilizados complexos de cobalto coordenados a diferentes ligantes porfirinas como agentes mediadores na polimerização radicalar de monômeros acrílicos. (Figura 5) Wayland demonstrou que esse sistema pode garantir bom controle na polimerização fornecendo uma estreita distribuição de massa molecular, além de tornar possível a polimerização radicalar controlada em ambientes hidrofílicos.^[42-45]

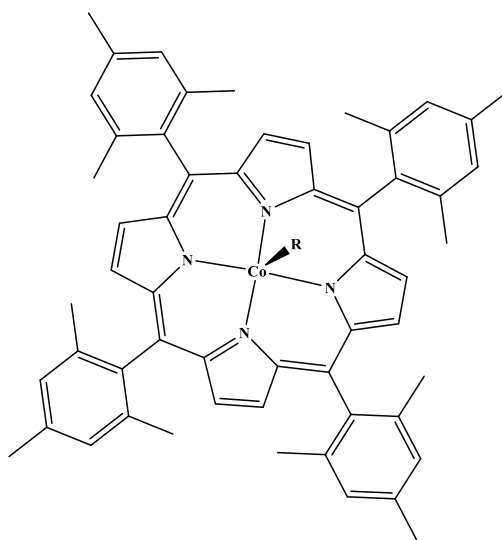


Figura 5. Representação estrutural do complexo de cobalto(II) coordenado ao ligante porfirina para mediar a OMRP de monômeros acrílicos, reportado por Wayland. (Fonte: autoria própria)

Em 2005, foi relatado por Jérôme e colaboradores a CMRP do acetato de vinila (VAc) mediada pelo complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$. (Figura 6) Esse complexo garantiu uma distribuição estreita de massa molecular, alta conversão de monômero e uma dependência linear entre a massa molecular e conversão de monômero, mostrando-se altamente eficiente no controle da CMRP do VAc.^[46-50]

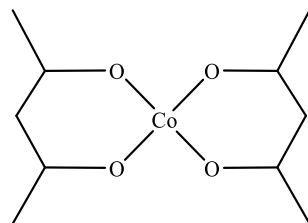


Figura 6. Representação estrutural do complexo de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})]$ para mediar a OMRP do acetato de vinila, reportado por Jérôme. (Fonte: autoria própria)

Na última década, Peng e seus colaboradores utilizaram complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes do tipo *Salen*, como mediador na CMRP do acrilato de metila (MA) e acetato de vinila (VAc). (Figura 7) Esse complexo se mostrou promissor por favorecer uma alta conversão de monômero e um bom controle na polimerização, dando a mesma um caráter de polimerização “viva”.^[18, 51]

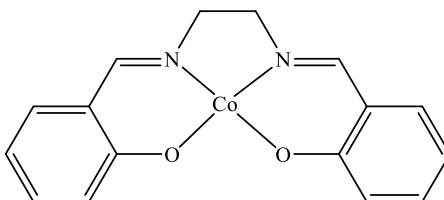


Figura 7. Representação estrutural do complexo de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ para mediar a OMRP do acetato de vinila e acrilato de metila, reportado por Peng. (Fonte: autoria própria)

A escolha do ligante é fundamental e determina a capacidade do complexo de cobalto(II) em controlar a polimerização. Isso porque ele afeta a estabilidade da ligação Co-C das espécies dormentes e, conseqüentemente, o equilíbrio entre espécies ativas/dormentes.^[52]

Complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes altamente doadores de elétrons são eficientes agentes controladores na CMRP de monômeros vinílicos conjugados, como acrilatos. Esses ligantes estabilizam o estado de oxidação elevado do centro metálico das espécies dormentes de Co(III). Por outro lado, ligantes com baixa capacidade doadora de elétrons, conferem aos complexos de cobalto(II) maior eficácia no controle da homo e copolimerização radicalar de monômeros vinílicos não conjugados, como ésteres vinílicos.^[33, 53-55]

1.4. COMPLEXOS DE COBALTO

O cobalto é um elemento metálico da primeira série de transição, localizado no Grupo 9 da Tabela Periódica. Com número atômico 27 e massa atômica de aproximadamente 58,93 u, sua configuração eletrônica no estado fundamental é $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Na natureza, ocorre em concentrações moderadas, cerca de 23 ppm na crosta terrestre, sendo extraído principalmente de minerais como cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs_2) e linneita (Co_3S_4), que apresentam relevância econômica significativa. [56]

O cobalto possui diversos isótopos, dos quais apenas o ^{59}Co é estável. Entre os radioisótopos, destacam-se o ^{57}Co e o ^{60}Co , ambos com aplicações tecnológicas e biomédicas. O ^{57}Co é utilizado como marcador radioativo para estudos de absorção de vitamina B_{12} , enquanto o ^{60}Co é amplamente empregado em radioterapia e em processos industriais de esterilização, devido à emissão de radiação gama após decaimento beta. [57,58]

Do ponto de vista da química de coordenação, os estados de oxidação 2+ e 3+ do cobalto são os mais relevantes. Complexos de cobalto(II) (d^7) tendem a apresentar spin alto, especialmente quando coordenado a ligantes de campo cristalino fraco. Já complexos de cobalto(III) (d^6) é favorecido em ambientes com ligantes de campo forte, formando complexos de baixo spin com configuração $(t_{2g})^6(e_g)^0$ em geometria octaédrica. (Figura 8) [58]

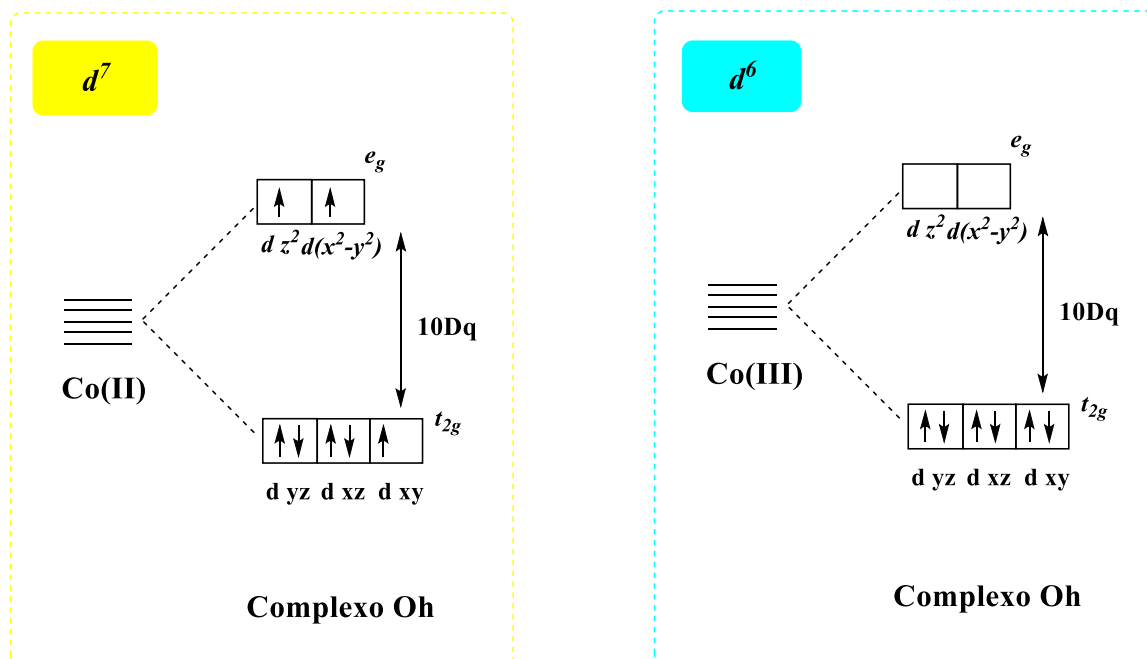


Figura 8. Configuração eletrônica d^6 em um campo octaédrico forte. (Fonte: autoria própria)

A estabilidade relativa entre esses estados de oxidação é fortemente influenciada pela força do campo ligante e pela geometria do complexo. Embora os sais de Co(II) sejam mais comuns e estáveis em solução aquosa, complexos de Co(III) podem ser estabilizados por ligantes polidentados e altamente doadores, que promovem o emparelhamento eletrônico e aumentam a energia de estabilização do campo cristalino. [58]

Embora, grande parte dos complexos de cobalto(II) apresenta configuração de spin alto, quando coordenados a ligantes de campo forte, pode ocorrer a formação de complexos de spin baixo. Nessa situação, um complexo octaédrico de Co(II) pode adotar a configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^1$. O preenchimento assimétrico do orbital e_g por um único elétron pode provocar uma distorção estrutural conhecida como efeito Jahn-Teller, que contribui para a estabilização energética do sistema. (Figura 9) [56]

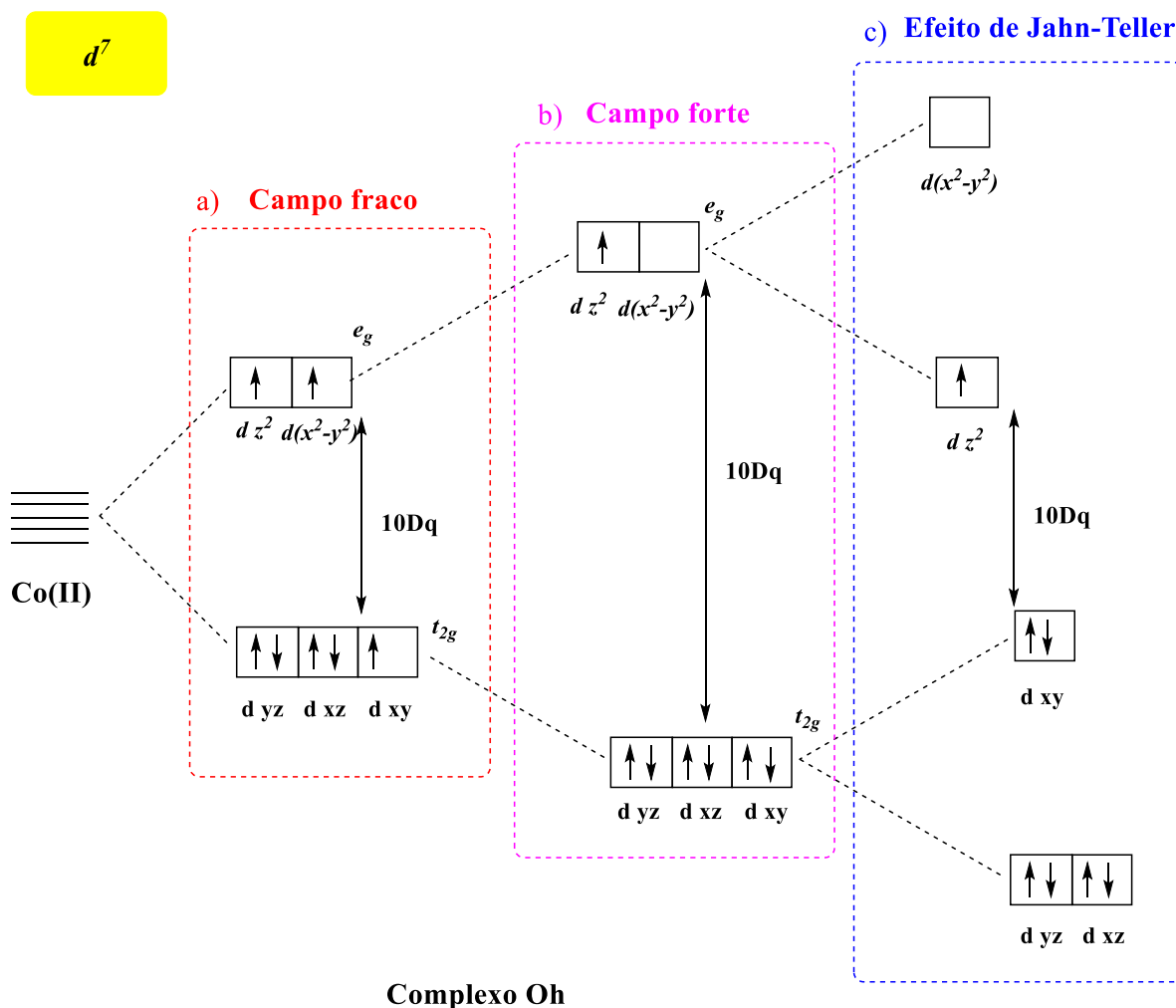


Figura 9. Configuração d^7 em um campo octaédrico a) fraco, b) forte e com c) distorção de Jahn-Teller. (Fonte: autoria própria)

Por outro lado, os complexos de cobalto(III) em geometria octaédrica, quando associados a ligantes de campo cristalino forte, tendem a ser altamente estáveis. Isso se deve à sua configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^0$, na qual todos os elétrons estão emparelhados nos orbitais de menor energia, resultando em uma distribuição simétrica e energeticamente favorável. [56]

1.5. FOTO-CMRP

Nos últimos anos, técnicas de RDRP induzida pela luz têm ganhado cada vez mais espaço inclusive em estudos de CMRP. Isso porque as reações de fotopolimerização podem ser conduzidas sob condições reacionais brandas, possuem baixa energia de ativação, são facilmente manipuladas e permitem que se alcance um maior controle na polimerização devido a sua maior seletividade, evitando reações secundárias. [59-62] Outra grande vantagem da polimerização fotoinduzida é a possibilidade do controle espacial e temporal da polimerização. [63] Tantas vantagens da polimerização por via térmica, o interesse pelo uso da fotopolimerização é nítido em diversas áreas como produção de revestimentos, tintas, adesivos, microeletrônica, resinas dentárias, impressão 3D, entre outras. [64, 65]

Uma reação de *foto*-CMRP segue o mesmo mecanismo descrito no *Item 1.3 (Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP))*, necessitando de um monômero, um complexo de cobalto(II) como agente mediador e um iniciador como fonte de radicais, além de uma fonte de energia. No entanto, o diferencial está na fonte de energia utilizada e no tipo de iniciador.

Na *foto*-CMRP, a luz é utilizada como fonte de energia para iniciar e desencadear a polimerização. Portanto, visto que a clivagem homolítica do iniciador é proporcionada por um fóton de luz, é necessário o uso de um iniciador fotossensível. Fotoiniciadores tradicionais utilizados em reações de polimerização radicalar fotoinduzidas são pertencentes às classes dos acetais benzoílicos, acetofenonas, aminoalquil-fenonas, α -hidroxialquil-cetonas e óxidos de acilfosfina. Com a incidência de luz, esses compostos podem sofrer α -clivagem gerando os radicais que iniciarão a polimerização. [65, 66]

Com a incidência de luz no sistema, o fotoiniciador em seu estado fundamental (S_0) absorve um fóton com energia suficiente para promover um elétron de seu estado S_0 para um estado excitado singlete (S_1). A molécula estando em seu estado excitado singlete (S_1) pode sofrer cruzamento intersistemas (ISC) para o estado tripleto (T_1). O fotoiniciador no estado T_1 pode sofrer a α -clivagem e gerar as espécies radicalares que, então, iniciarão a polimerização. [63, 64, 67] Todos esses processos estão esquematizados na Figura 10.

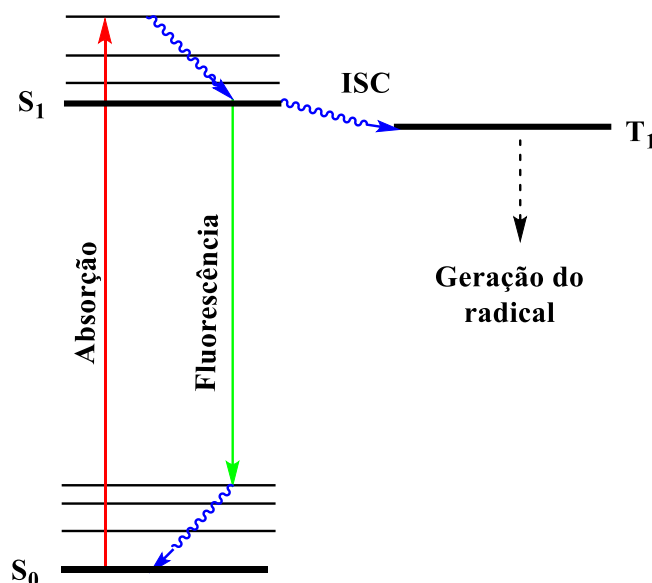


Figura 10. Diagrama de Jablonski para as transições eletrônicas que ocorrem com a absorção de um fóton pelo fotoiniciador. (Fonte: Adaptado de CHATANI, S.; et al, 2014)

O TPO (óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina) é um exemplo típico de fotoiniciador utilizado em reações de fotopolimerização radicalar. Após a incidência de luz na região do ultravioleta, o TPO adquire um estado excitado seguido pela α -clivagem da ligação acil-fosfina e, conseqüentemente, ocorre a geração de dois radicais – um radical centrado no carbono (2,4,6-trimetilbenzoil) e um radical centrado no fósforo (óxido de difenilfosfina) (Figura 11). Sendo a espécie radicalar centrada no fósforo mais reativa, a fotopolimerização iniciada por essa espécie é majoritária. ^[68]

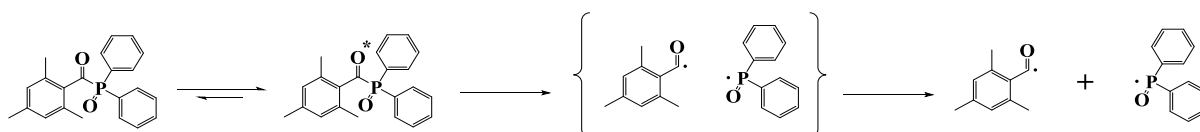


Figura 11. Esquema ilustrativo da fotoclivagem homolítica do TPO. (Fonte: adaptado de RUHLAND, K.; et al, 2019)

Além da participação na etapa de iniciação, a luz também é fundamental na etapa de propagação da cadeia polimérica promovendo a ativação das espécies dormentes. Pois com a incidência de luz no meio polimérico, ocorre a fotoclivagem reversível da ligação Co-C das espécies organocobalto(III) geradas pelo acoplamento das cadeias radicalares ativas ao centro de cobalto(II), havendo o equilíbrio entre espécies ativas (R^*) e dormentes ($R-Co(III)$) que

possibilita um crescimento lento e, portanto, controlado da cadeia polimérica. [64,69] A Figura 12 ilustra o processo de CMRP fotoinduzida.

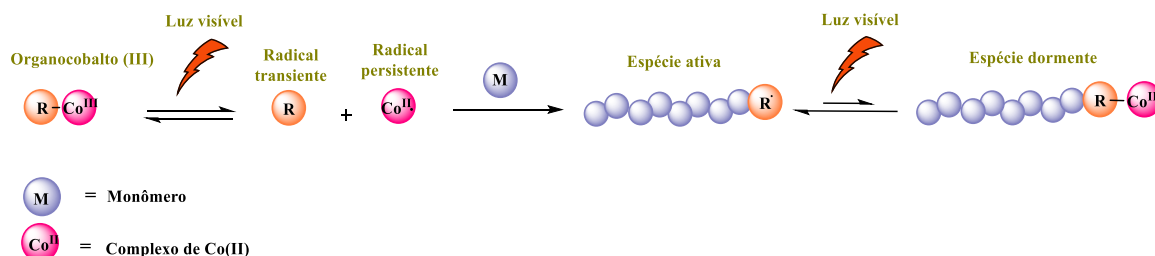


Figura 12. Esquema ilustrativo do mecanismo de *foto*-CMRP. (Fonte: autoria própria).

1.6. PROPOSTA DE TRABALHO

Nos sistemas de *foto*-OMRP, a seleção criteriosa do metal de transição e de seus ligantes é essencial para garantir o bom desempenho mediador. Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado ao estudo de diferentes complexos metálicos, envolvendo centros de manganês, níquel e cobalto, coordenados por ligantes do tipo α -diimina [70,71] ou derivados de bases de Schiff. [72,73]

Entre esses sistemas, os complexos de cobalto(II) associados a ligantes de base de Schiff, especialmente ligantes tetradentados N_2O_2 , vêm ganhando destaque como agentes mediadores em reações de *foto*-CMRP, uma vez que apresentam síntese relativamente simples, ampla diversidade estrutural e capacidade de originar complexos metálicos estáveis.

Nesse contexto, esta tese de doutorado buscou explorar o potencial desses sistemas como mediadores em polimerizações radiculares controladas (*foto*-CMRP), propondo alternativas mais acessíveis comparadas aos catalisadores derivados de metais nobres, além de contribuir para o avanço no desenvolvimento de novos sistemas de controle e expandir as fronteiras da *foto*-CMRP.

Esse trabalho baseou-se na síntese de complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes do tipo *Salen* (Figura 13) e na sua aplicação como mediadores na *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA), utilizando TPO como fotoiniciador. As polimerizações foram conduzidas sob irradiação de LED a 390 nm, responsável pela clivagem do TPO, e na faixa de 400–840 nm, que promove a clivagem da ligação Co–C da espécie dormente.

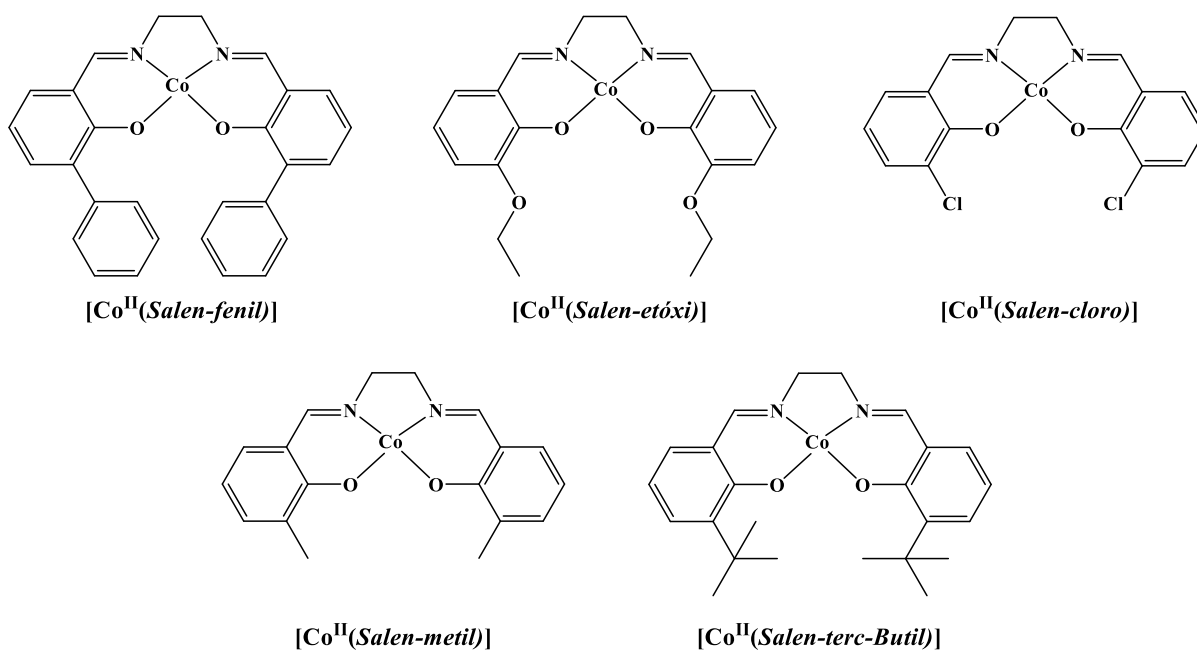


Figura 13. Complexos de cobalto(II) utilizados como agentes mediadores nas reações de *foto-CMRP*. (Fonte: autoria própria)

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esta tese teve como objetivo geral a síntese de complexos metálicos de Co(II) para atuar como mediadores na fotopolimerização radicalar mediada por cobalto (*foto-CMRP*).

Os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

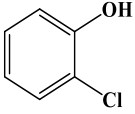
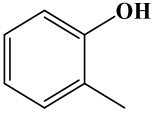
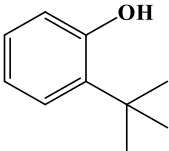
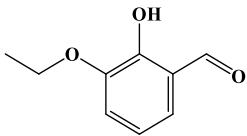
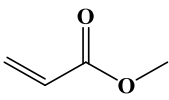
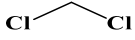
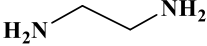
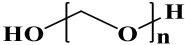
- ❖ Sintetizar as bases de Schiff do tipo *Salen* para serem utilizadas como ligantes nos complexos de cobalto(II);
- ❖ Sintetizar os complexos metálicos de Co(II) coordenado às bases de Schiff planejadas;
- ❖ Avaliar a eficiência dos complexos de Co(II) sintetizados como mediadores na *foto-OMRP* do acrilato de metila (MA);
- ❖ Investigar os mecanismos de reação envolvidos nas reações de fotopolimerização mediadas pelos complexos de Co(II) planejados;
- ❖ Sintetizar copolímeros em bloco utilizando os monômeros acrilato de metila e acrilato de *n*-butila utilizando o sistema mais eficiente como mediador;
- ❖ Avaliar as microestruturas, as distribuições de massa molar e as propriedades térmicas dos polímeros obtidos e correlacionar com as características dos complexos e com o uso da fotoquímica.

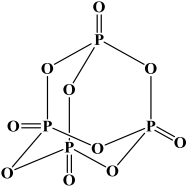
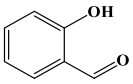
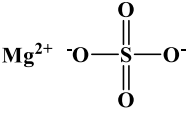
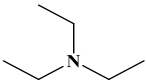
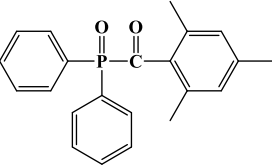
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Na Tabela 1 estão representados os principais reagentes utilizados.

Tabela 1. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagentes	Estrutura	Procedência	Grau de Pureza
2-Clorofenol		Sigma-Aldrich	≥99%
2-Metilfenol		Sigma-Aldrich	≥98%
2- <i>terc</i> -butilfenol		Sigma-Aldrich	≥99%
3- Etoxi-salicilaldeído		Sigma-Aldrich	≥99%
Ácido clorídrico	H—Cl	Synth	38%
Acrilato de Metila		Sigma-Aldrich	99%
Álcool isopropílico		Synth	99,5%
Álcool metílico	—OH	Vetec	99,5%
Cloreto de cobalto(II) hexahidratado	CoCl ₂ . 6 H ₂ O	Synth	98%
Cloreto de magnésio anidro	MgCl ₂	Sigma-Aldrich	≥98%
Diclorometano		Synth	99,5%
Etilenodiamina		Sigma-Aldrich	≥99,9%
Paraformaldeído		Sigma-Aldrich	95%

Pentóxido de fósforo		Sigma-Aldrich	≥99%
Salicilaldeído		Sigma-Aldrich	98%
Sulfato de magnésio anidro		Synth	≥99,5%
Tetrahidrofurano (THF)		Sigma-Aldrich	≥99,9%
Trietilamina		Sigma-Aldrich	99%
Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoila)fosfina (TPO)		Sigma-Aldrich	97%

3.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA RETIRAR O INIBIDOR DO MONÔMERO ACRILATO DE METILA (MA)

Em um funil de separação foi adicionado 50% em volume do monômero e 50% em volume de uma solução de NaOH 5% para a remoção do inibidor hidroquinona. A mistura foi agitada e após a separação das fases, retirou-se a solução de NaOH que ficou na parte inferior do funil de separação. Procedeu a lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e por mais três com água para retirar o excesso da base. O monômero foi seco em cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), filtrado e armazenado no congelador.

3.3. PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seguindo técnicas de Schlenk. Para as caracterizações dos polímeros empregou-se principalmente Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FT-IR) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

3.4. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- ❖ Espectrofotômetro PerkinElmer-Frontier FT-IR®;
- ❖ Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600;
- ❖ Fluorímetro JASCO FP-8550;
- ❖ MALDI Autoflex Max;
- ❖ RMN Bruker modelo Avance III HD 600 MHz;
- ❖ Potenciostato modelo PGSTAT204;
- ❖ Fotoreator acoplado a uma incubadora modelo SL-117/42;
- ❖ Cromatógrafo HPLC Shimadzu.

3.5. TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

As medidas de FT-IR dos precursores, do ligante e do complexo bem como o acompanhamento cinético de *foto*-CMRP foram realizadas utilizando o espectrômetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier descrito no item acima (**Seção 3.4**).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (FT-IR) é uma técnica não-destrutiva que está sendo amplamente utilizada nos últimos anos para o acompanhamento da cinética de fotopolimerização. Visto que a absorção no infravermelho é proporcional à concentração de monômero, o monitoramento das bandas de absorção no

infravermelho do monômero e/ou do polímero permite o acompanhamento rápido e contínuo do processo de fotopolimerização. O grau de conversão, α , é definido pela seguinte equação.^[74]

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

onde A_0 é a absorbância inicial da frequência escolhida e A_t é o valor da absorbância no tempo t . As velocidades de polimerização são determinadas a partir da parte linear das curvas de conversão em função do tempo, de acordo com a equação 2:

$$R_p = \alpha \frac{A_0}{dt}$$

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

Os espectros no UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentrações $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos compostos em acetato de etila. Foram utilizadas cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, descrito na **Seção 3.4**.

3.5.3 Voltametria Cíclica (CV).

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

3.5.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC).

A *cromatografia de permeação em gel* (GPC) é um dos métodos mais utilizados de separação e análise de materiais poliméricos. Na cromatografia de permeação em gel, a

separação ocorre exclusivamente pela diferença de tamanho entre as moléculas. As macromoléculas menores penetram nos poros e ficam retidas na coluna por um tempo maior enquanto as macromoléculas maiores atravessam a coluna mais rapidamente. Neste modo cromatográfico, as colunas são preenchidas com uma fase estacionária constituída de partículas contendo poros de diversos tamanhos. Por esse motivo, o processo é conhecido como *cromatografia de exclusão por tamanho* (SEC, *size exclusion chromatography*).

Através dessa técnica, pode-se determinar simultaneamente a massa molar numérica média ($\overline{M}_n$), a massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) e a polidispersidade de uma amostra de polímero. A massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) depende do número de moléculas de polímero presentes na solução, qualquer que seja a sua estrutura ou seu tamanho e é representado pela Equação 3.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

onde: $\overline{M}_n$ é a massa molar numérica média; M_i é a massa molar de moléculas de classe i e n_i é o número de moléculas de classe i . A massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$), representada pela Equação 4, depende do número e da massa de cada molécula presente na solução:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (4)$$

onde: $\overline{M}_w$ é a massa molar ponderal média, M_i é a massa molar de moléculas de classe i e n_i é o número de moléculas de classe i . A relação entre $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$, ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), define a polidispersidade da amostra polimérica e é tanto maior quanto mais heterogêneos forem as massas moleculares dos polímeros obtidos.

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

amostras foram duplamente filtradas em filtros descartáveis de teflon ($\varnothing$ poros = 0,45 μ m). O volume injetado foi de 20 μ L.

3.5.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

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

3.5.6 Espectrometria de Massas MALDI-TOF.

A técnica de espectrometria de massas por MALDI-TOF consiste na geração de um íon molecular através da ionização da amostra com um ou mais prótons (H^+). Na sequência ele sofre uma série de fragmentações. O espectro de massas representa a abundância relativa de cada íon (íon molecular e fragmentos) de razão massa/carga (m/z).

As medidas de MALDI-TOF foram realizadas utilizando um equipamento MALDI Autoflex Max com modo refletor positivo disponível na Central de Análises Químicas (CAQUI) do Instituto de Química de São Carlos – USP. As amostras foram misturadas com a matriz ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico – HCCA (10mg/mL em 50%ACN + 0,1% TFA) seguindo proporção 1:1 (v/v) e então depositadas na placa seguindo método dried droplet.

3.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.6.1 Síntese dos salicilaldeídos funcionalizados.

Os aldeídos funcionalizados (3-metilsalicilaldeído, 3-*terc*-Butilsalicilaldeído e 3-cloro-salicilaldeído)) foram obtidos a partir do mecanismo de *orto*-formilação seguindo a razão estequiométrica 1:2,5:2:1,5 (fenol funcionalizado / paraformaldeído / trietilamina / MgCl_2 anidro).

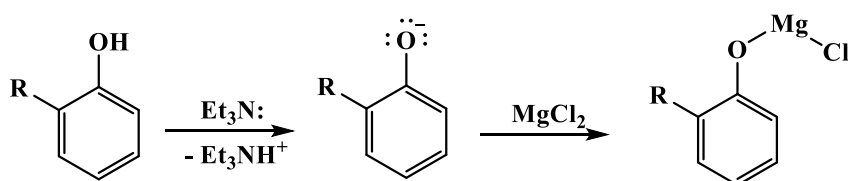
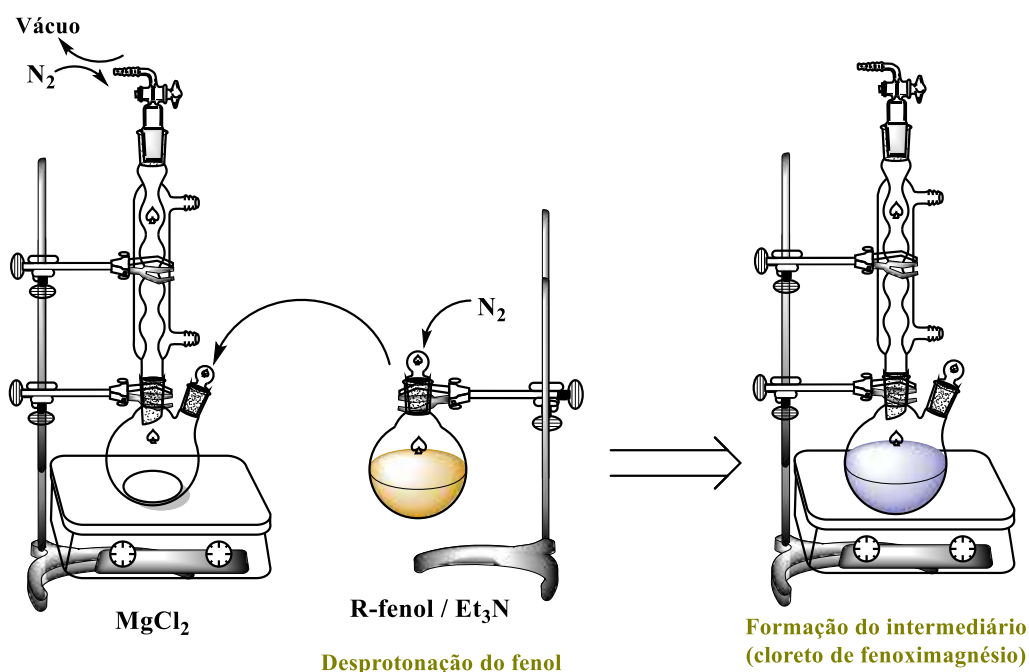
Inicialmente, em um balão reacional acoplado a um sistema de refluxo contendo 27,7 mmol de cloreto de magnésio anidro (MgCl_2) foram realizados 3 ciclos de vácuo/ N_2 , para garantir a atmosfera inerte. Simultaneamente, em um segundo balão, foram adicionados 18,5 mmol do fenol funcionalizado, 37 mmol de trietilamina e 50 mL de tetrahidrofurano (THF), realizando-se a desoxigenação da mistura com fluxo contínuo de N_2 por 50 minutos.

Mantendo um fluxo positivo de N_2 , a solução fenólica foi transferida para o balão contendo MgCl_2 e agitada à temperatura ambiente por 30 minutos. Nessa etapa, ocorre a desprotonação do fenol pela trietilamina, formando o ânion fenóxido, que em presença de MgCl_2 origina

o intermediário cloreto de fenoximagnésio. A adição subsequente de 46,3 mmol de paraformaldeído promove a orto-formilação, resultando na formação dos respectivos salicilaldeídos funcionalizados. [74]

A reação foi mantida sob refluxo a 70 °C por 24 horas. Após esse período, a mistura foi extraída com éter etílico, lavada com solução aquosa de HCl a 5%, seca com MgSO_4 e o solvente foi removido por rotoevaporação. Por fim, foi obtido um óleo de coloração castanho para o 3-metilsalicilaldeído, com rendimento de 56%. O 3-*terc*-butilsalicilaldeído forneceu um óleo amarelo claro, com um rendimento de 68%. E o 3-clorosalicilaldeído resultou em um óleo marrom com 62% de rendimento.

Por se tratar de uma síntese envolvendo reagentes de Grignard, foi essencial o uso de reagentes e solventes em sua forma anidra. Para isso, todos os reagentes foram previamente secos com sódio metálico, hidreto de cálcio ou por secagem a vácuo na presença de pentóxido de fósforo. [75] A Figura 14 ilustra o esquema geral de síntese dos aldeídos funcionalizados.



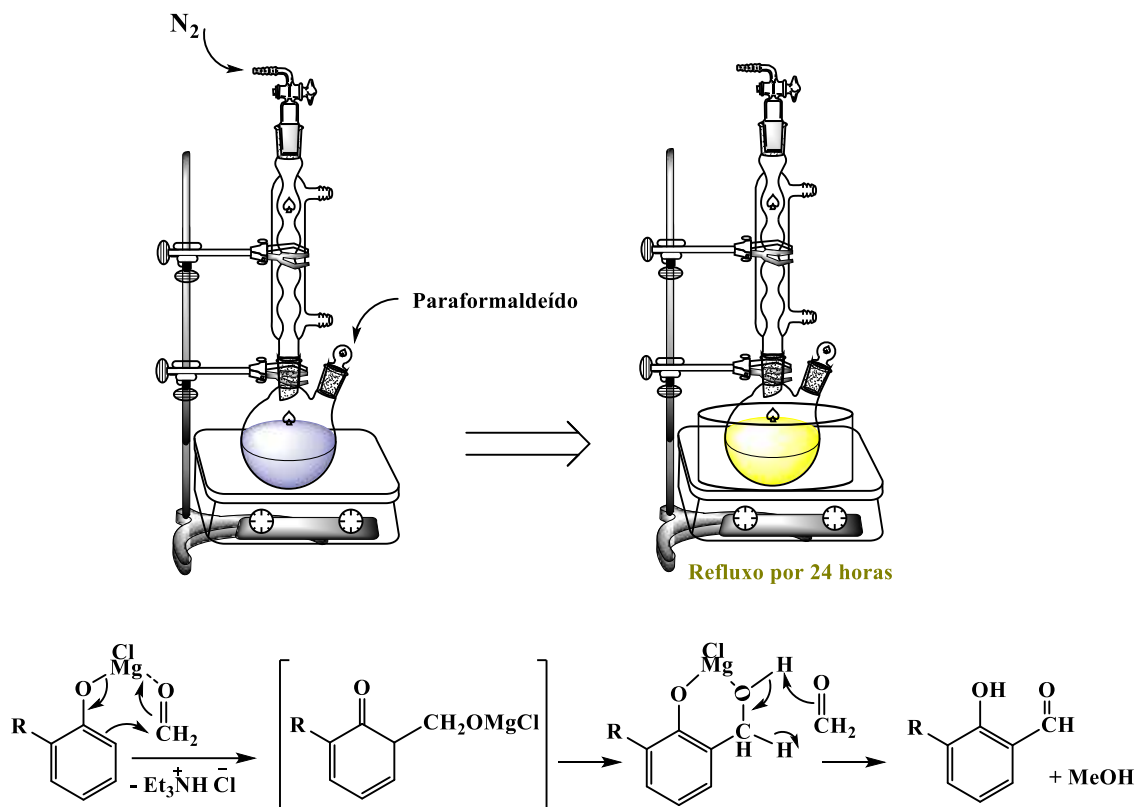


Figura 14. Esquema geral da síntese dos salicilaldeídos funcionalizados. (Fonte: Adaptado de HOFSLÖKKEN, N. U. e SKATTEBOL, L., 1999)

3.6.2 Síntese dos Ligantes Salen Tetradentados Simétricos.

Para a obtenção dos ligantes simétricos *Salen-fenil*, *Salen-etoxi*, *Salen-cloro*, *Salen-metil* e *Salen-terc-Butil*, empregou-se uma razão molar de 1:2 de etilenodiamina e salicilaldeído funcionalizado. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 12 mmol de etilenodiamina em 20 mL de metanol. Em seguida, foram adicionados 24 mmol do salicilaldeído funcionalizado correspondente. A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas para os ligantes *Salen-fenil*, *Salen-etoxi*, *Salen-cloro* e *Salen-terc-Butil*. No caso do *Salen-metil*, o tempo de agitação foi estendido para 72 horas sob as mesmas condições.

Após o término da reação, o solvente foi removido por rotoevaporação, resultando em precipitados com tonalidades variadas de amarelo. Os rendimentos obtidos foram de 72% para o *Salen-fenil*, 85% para o *Salen-etoxi*, 68% para o *Salen-metil*, 78% para o *Salen-cloro* e 82% para o *Salen-terc-Butil*. O procedimento sintético está ilustrado na Figura 15.

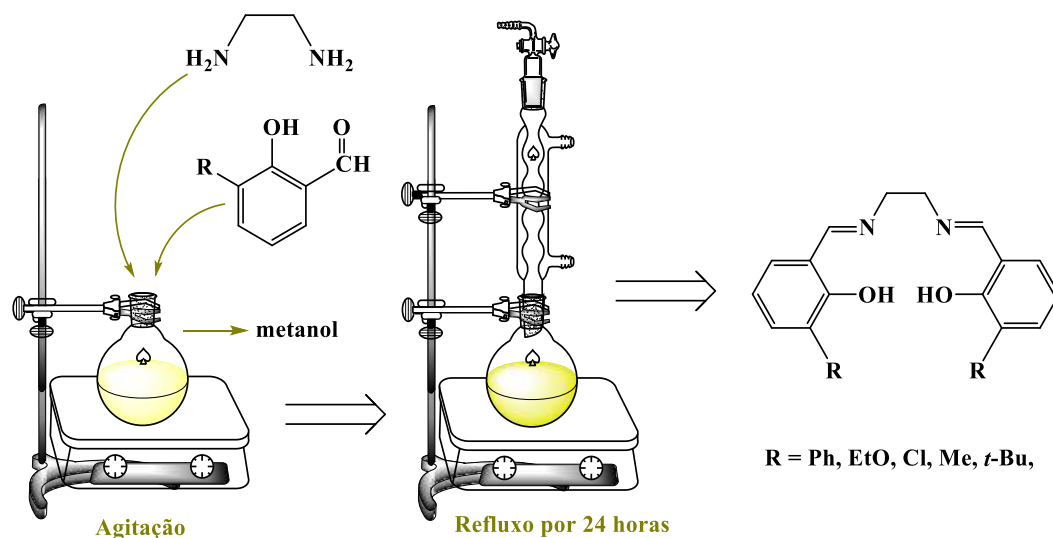


Figura 15. Esquema geral da síntese dos ligantes tetradentados simétricos *Salen-fenil*, *Salen-etoxi*, *Salen-cloro*, *Salen-metil* e *Salen-tercButil*. (Fonte: autoria própria)

3.6.3 Síntese dos Complexos de Cobalto(II) Simétricos.

Os complexos de cobalto(II) – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ – foram sintetizados utilizando a proporção molar de 1:2:1 entre CoCl_2 , NaOH e o ligante *Salen-R*.

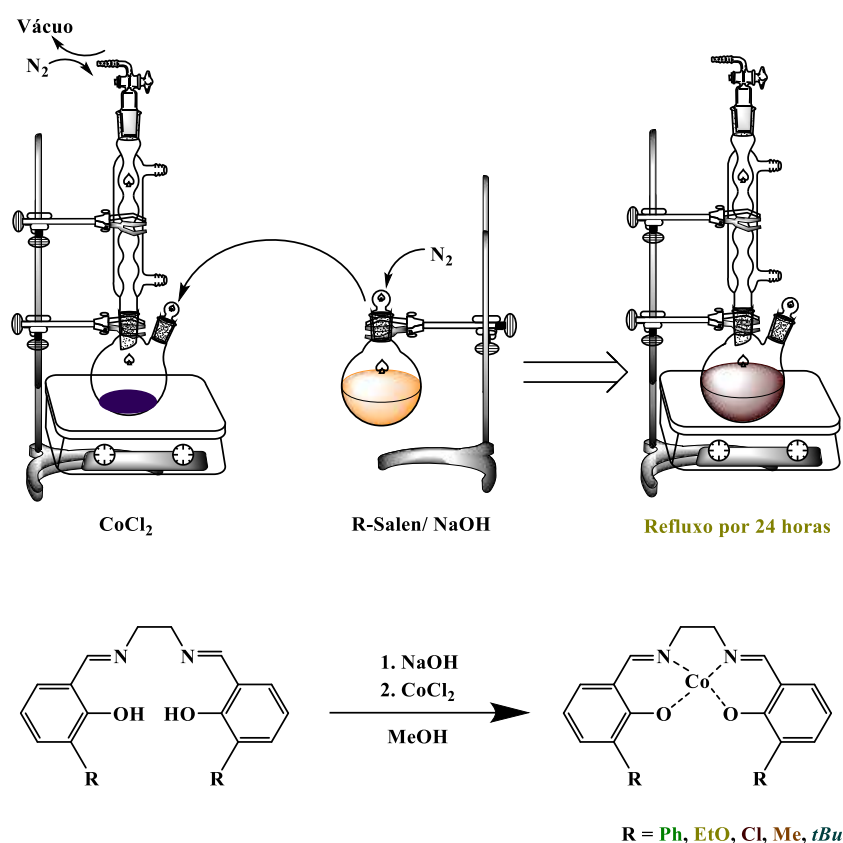
Inicialmente, realizou-se a desprotonação dos grupos hidroxilas presentes nos anéis aromáticos dos ligantes do tipo *Salen*. Para isso, preparou-se uma solução metanólica contendo 4,0 mmol de NaOH , que foi adicionada a um balão de uma boca contendo 2,0 mmol do respectivo ligante. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas.

Simultaneamente, em um balão de duas bocas acoplado a sistema de refluxo, adicionaram-se 2,0 mmol de CoCl_2 anidro, seguido de três ciclos de vácuo/ N_2 para garantir a remoção de oxigênio. Em seguida, a solução contendo o ligante previamente desprotonado e desoxigenado foi transferida para o balão com CoCl_2 , mantendo-se a reação sob refluxo por 24 horas.

Ao final do processo, o sólido formado foi filtrado sob atmosfera inerte, lavado com éter etílico desoxigenado e seco sob vácuo. O rendimento obtido na síntese de cada complexo está representado na Tabela 2. A Figura 16 representa o esquema de síntese dos complexos de cobalto(II).

Tabela 2. Características dos complexos de cobalto(II) obtidos.

Complexo	Cor	Rendimento (%)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$	Vermelho escuro	91
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$	Marrom escuro	88
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$	Vermelho	95
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$	Marrom	92
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$	Vermelho	94

**Figura 16.** Esquema geral da síntese dos complexos de Co(II) – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$. (Fonte: autoria própria)

3.6.4 Procedimento para as reações de *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA).

As reações de fotopolimerização foram conduzidas em um fotoreator acoplado a uma incubadora modelo SL-117/42, sob temperatura ambiente (25 °C), utilizando lâmpadas LED (10 W·cm⁻²) de emissão no ultravioleta próximo (390 nm), responsáveis pela clivagem do TPO, e na faixa do visível (400–840 nm), responsáveis pela clivagem da ligação Co-C (espécie dormente).

Foram realizadas reações de *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA) utilizando TPO como fotoiniciador e os complexos de cobalto(II) previamente sintetizados como agentes mediadores, na razão molar $[MA]/[TPO]/[Co^{II}] = 600:1:1$. Na sequência, o complexo que apresentou melhor desempenho em termos de controle foi utilizado em outros ensaios, nos quais se variou a razão molar entre os reagentes, com o objetivo de otimizar a conversão do monômero em tempo reduzido, mantendo o controle da polimerização.

Para cada ensaio, o complexo de Co^{II} e o TPO foram adicionados a um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética. O sistema foi vedado com rolha de vidro e submetido a três ciclos de vácuo/ N_2 para remoção completa de traços de água e oxigênio. Em seguida, sob fluxo contínuo de N_2 , adicionou-se o monômero MA e diclorometano. Após nova vedação, a mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até a completa solubilização dos reagentes, sendo então transferida para o fotoreator.

No decorrer da polimerização, foram retiradas alíquotas de 0,1 mL no tempo inicial (T_0) e em intervalos subsequentes. As amostras foram analisadas por FT-IR para determinação da conversão do monômero e, posteriormente, diluídas em 1 mL de THF e analisadas por GPC para determinação das massas moleculares (M_n) e índices de polidispersidade ($\bar{D}$).

O esquema geral de *foto*-CMRP do MA utilizando o TPO como fotoiniciador e os complexos de Co^{II} sintetizados como mediadores está ilustrado na Figura 17.

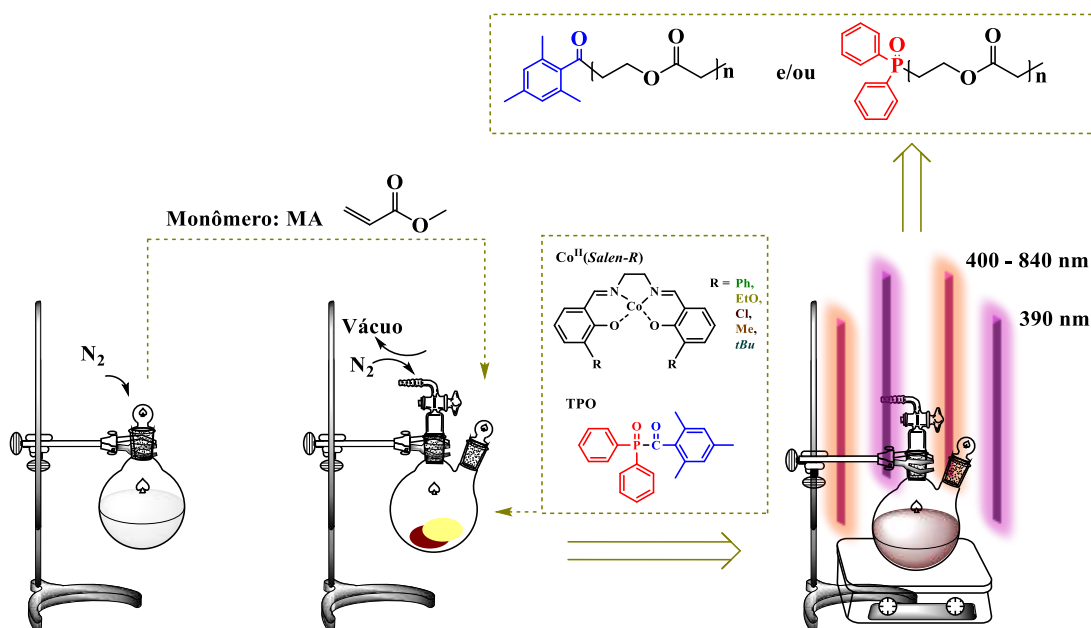


Figura 17. Procedimento geral de *foto*-CMRP do MA utilizando o TPO como fotoiniciador e os complexo de Co^{II} [$Co^{II}(Salen-Fenil)$], [$Co^{II}(Salen-Etoxi)$], [$Co^{II}(Salen-Cloro)$], [$Co^{II}(Salen-Metil)$], [$Co^{II}(Salen-tercButil)$] agentes mediadores. (Fonte: autoria própria)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

A presença de grupos funcionais característicos de cada molécula foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). As análises espectrais foram conduzidas utilizando o espectrômetro Paragon 1000 (Perkin-Elmer, EUA), operando na faixa de 4000 a 250 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e total de 120 varreduras. Essa abordagem permitiu a identificação de bandas de absorção correspondentes às vibrações moleculares específicas de cada composto analisado.

4.1.1 FT-IR dos salicilaldeídos funcionalizados

Os salicilaldeídos funcionalizados, precursores na síntese dos ligantes do tipo *Salen*, foram sintetizados e caracterizados por FT-IR. A Figura 18 contém os espectros de absorção na região do infravermelho para os precursores 3-clorosalicilaldeído, 3-metilsalicilaldeído e 3-*tert*-butilsalicilaldeído, enquanto os números de onda referente aos principais modos vibracionais das moléculas estão registrados na Tabela 3.

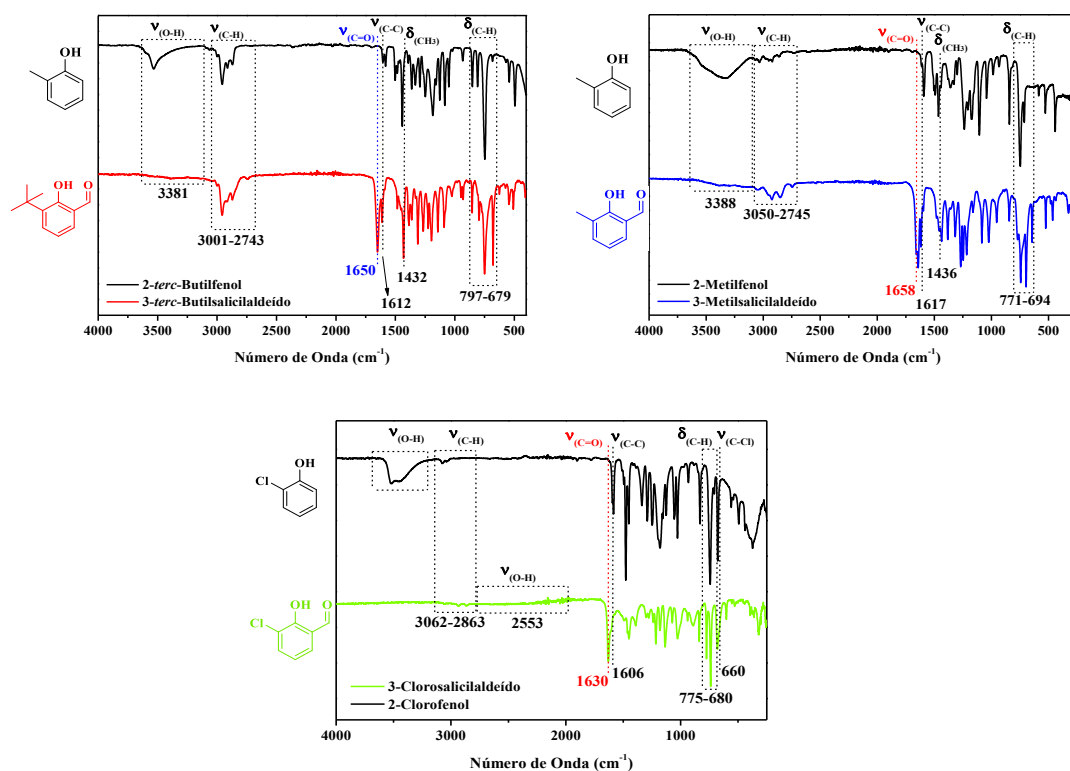


Figura 18. Espectros FT-IR para os precursores 3-clorosalicilaldeído, 3-metilsalicilaldeído e 3-*tert*-butilsalicilaldeído.

Tabela 3. Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os precursores 3-metilsalicilaldeído, 3-*terc*-butilsalicilaldeído e 3-clorosalicilaldeído.

	<i>3-terc- butilsalicilaldeído</i>	<i>3-metilsalicilaldeído</i>	<i>3-clorosalicilaldeído</i>
$\nu(\text{O-H})$	3381	3388	2553
$\nu(\text{C-H})$	3001-2743	3050-2745	3062-2863
$\nu(\text{C=O})$	1651	1658	1630
$\delta(\text{C-H})$ metilas	1432	1436	-
$\nu(\text{C-Cl})$	-	-	660

Os espectros FT-IR obtido para os salicilaldeídos funcionalizados apresentaram uma banda alargada em $3395 - 2638 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$. Os estiramentos $\nu(\text{C-H})$ foram observados através de bandas na região entre 3035 à 2824 cm^{-1} . Esses estiramentos ocorreram com maior intensidade no 3-*terc*-butilsalicilaldeído, devido a maior quantidade de substituintes alquilas em comparação aos demais precursores. O estiramento $\nu(\text{C=O})$ foi observado através de uma banda intensa e estreita na região entre 1651 e 1629 cm^{-1} . Tal estiramento ocorre normalmente na região entre 1720 e 1740 cm^{-1} . Entretanto, conforme reportado na literatura, visto que o salicilaldeído apresenta um grupo hidroxila ($-\text{O-H}$) *orto* posicionado em relação ao grupo carbonila ($-\text{C=O}$), interações de hidrogênio intramoleculares existentes nos salicilaldeídos ($-\text{C=O} \cdots \text{H-O}-$) levam ao enfraquecimento da ligação $-\text{C=O}$ e, portanto, o estiramento $\nu(\text{C=O})$ é deslocado para menores valores de energia.^[76] Por fim, no espectro FTIR referente ao precursor 3-clorosalicilaldeído, o estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ forneceu uma banda em 680 cm^{-1} .

4.1.2 FTIR dos ligantes do tipo Salen Simétricos – *Salen-Etoxi*, *Salen-Cloro*, *Salen-Metil* e *Salen-terc-Butil*.

Todos os ligantes simétricos sintetizados (*Salen-Etoxi*, *Salen-Cloro*, *Salen-Metil* e *Salen-terc-Butil*) foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FT-IR. Os espectros FT-IR obtidos para o ligante *Salen-tercButil* e seus precursores etileno-diamina e 3-*terc*-butilsalicilaldeído estão representados na Figura 19.

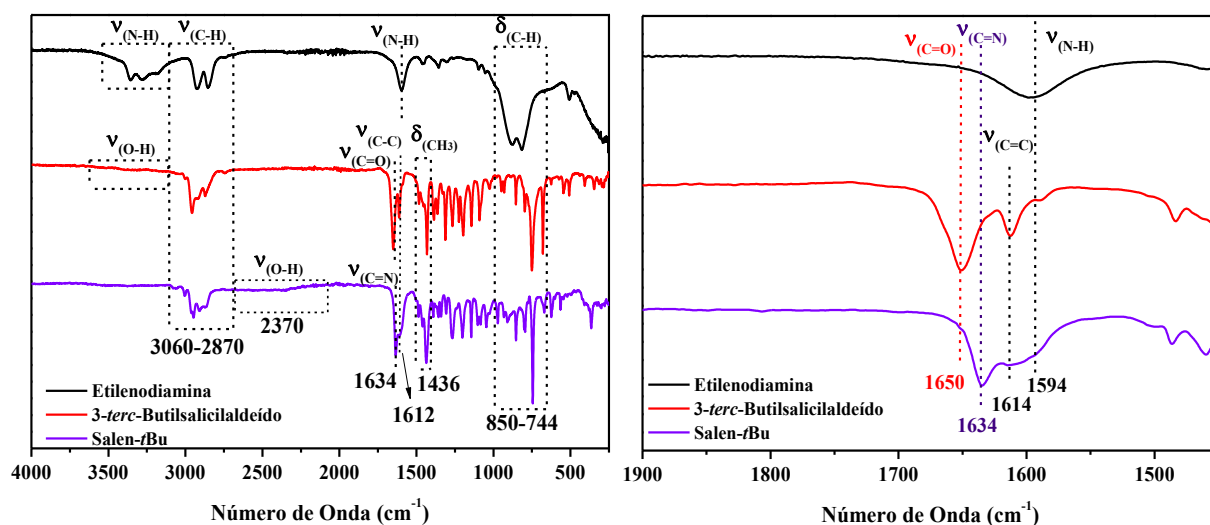


Figura 19. Espectro FTIR para o ligante *Salen-tercButil* simétrico e os precursores 3-*terc*-Butilsalicilaldeído e etilenodiamina.

No espectro FT-IR obtido para o ligante *Salen-tercButil* simétrico (Figura 18) foram observadas bandas na região de 2993-2855 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de carbonos alifáticos e aromáticos. Uma banda fraca e alargada referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ do grupo fenólico foi observada em 2584 cm^{-1} , enquanto o FTIR do precursor 3-*terc*-Butilsalicilaldeído ele foi observado por meio de uma banda alargada em 3381 cm^{-1} . O deslocamento para menores valores de número de onda notado no estiramento $\nu(\text{O-H})$ pode ser atribuído as interações entre o par de elétrons livre do nitrogênio do grupo imínico e o hidrogênio do grupo fenólico ($\text{O-H}\cdots\text{N}=\text{C}$). Essas interações provocam um enfraquecimento na ligação O-H, deslocando-a para menores valores de energia [77, 78]. A banda em 1651 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ do 3-*terc*-Butilsalicilaldeído deu lugar a uma banda em 1629 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo imina $\nu(\text{C=N})$, evidenciando a formação do ligante base de Schiff. As bandas referentes ao dobramento $\delta(\text{CH}_3)$ presentes no ligante *Salen-tercButil* e no precursor 3-*terc*-Butilsalicilaldeído foram observadas entre 1455 e 1431 cm^{-1} . Os dobramentos $\delta(\text{C-H})$ dos carbonos monosubstituídos da etilenodiamina e do ligante *Salen-tercButil* ocorreram na região entre 846 - 747 cm^{-1} . As bandas na região de 3354 e 3180 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ da etilenodiamina, não foram observadas no espectro FTIR do ligante, bem como a banda em 1600 cm^{-1} atribuída à deformação $\delta(\text{N-H})$.

A mesma observação foi realizada nos espectros FTIR dos demais ligantes simétricos e estão representados na Figura 20. Os valores de números de onda referente aos modos vibracionais para cada um dos ligantes estão representados na Tabela 4.

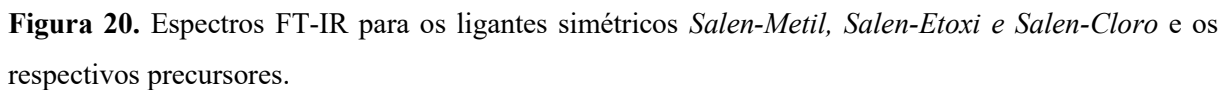


Tabela 4. Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os ligantes simétricos *Salen-tercButil*, *Salen-metil*, *Salen-etoxi* e *Salen-cloro*.

Na região de 2982 – 2844 cm^{-1} , foram observadas bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$. Em todos os espectros FTIR ocorreu um deslocamento da banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ para menores valores de energia, na região de 2684 e 2538 cm^{-1} . A banda atribuída ao

Na região de 2982 – 2844 cm^{-1} , foram observadas bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$. Em todos os espectros FTIR ocorreu um deslocamento da banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ para menores valores de energia, na região de 2684 e 2538 cm^{-1} . A banda atribuída ao

estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ do grupamento imina foi observada na região de 1630 e 1622 cm^{-1} . No espectro referente ao ligante simétrico *Salen-Cloro* foi observado o estiramento $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ através de uma banda em 679 cm^{-1} . Uma banda em 1246 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ foi observada no espectro de FTIR do ligante *Salen-Etoxi*.

4.1.3 FTIR dos complexos de Co^{II} do tipo *Salen* simétricos – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$.

Os complexos de cobalto(II) coordenados aos ligantes do tipo *Salen* simétrico também foram caracterizados por FT-IR e teve seus espectros comparados com os respectivos ligantes. O espectro de FTIR obtido para o complexo de Co^{II} , $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, está representado na Figura 21.

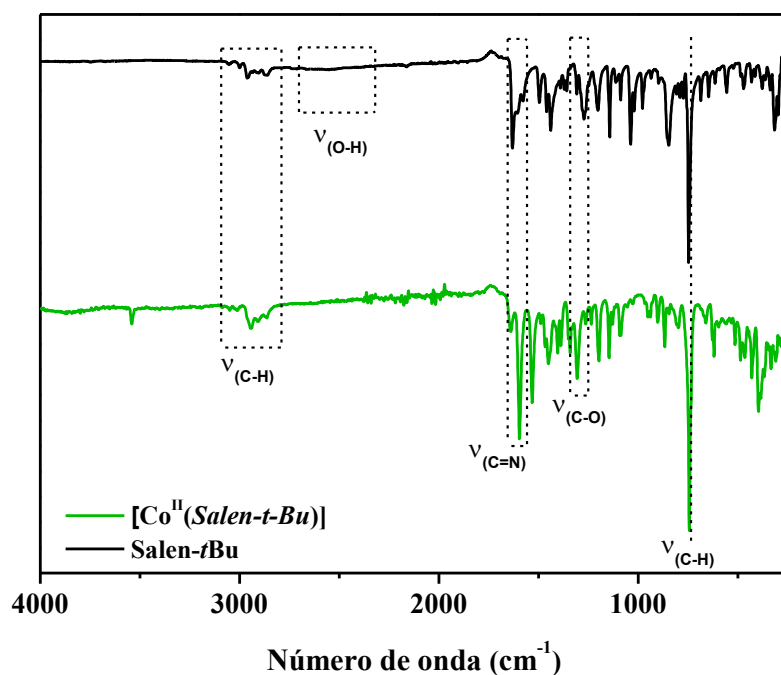


Figura 21. Espectro de FTIR para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ e o ligante *Salen-tercButil*

O espectro de absorção no infravermelho do complexo de Co^{II} $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ nos dá indícios de sua formação. Na região entre 3056 e 2849 cm^{-1} foram observadas bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})$. Em 1639 cm^{-1} foi observada uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. Com a coordenação do nitrogênio imínico ao centro metálico de cobalto(II), ocorreu um deslocamento do estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ para maiores energia, na ordem de 33 cm^{-1} .

Tal deslocamento pode ser justificado com base no efeito de retrodoação do orbital $d\pi$ do cobalto(II) para os orbitais $p\pi^*$ do ligante.^[79] Os estiramentos $\nu(\text{Co-N})$ e $\nu(\text{Co-O})$ foram observados através de bandas na região de $649\text{--}488\text{ cm}^{-1}$.^[80] Como esperado, o estiramento referente ao grupamento hidroxila $\nu(\text{O-H})$ não foi mais observado.

Os demais complexos simétricos também foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e comparados com os respectivos ligante. A Figura 22 contém os espectros de FTIR dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$. A Tabela 5 relaciona as atribuições dos principais modos vibracionais dos complexos sintetizados.

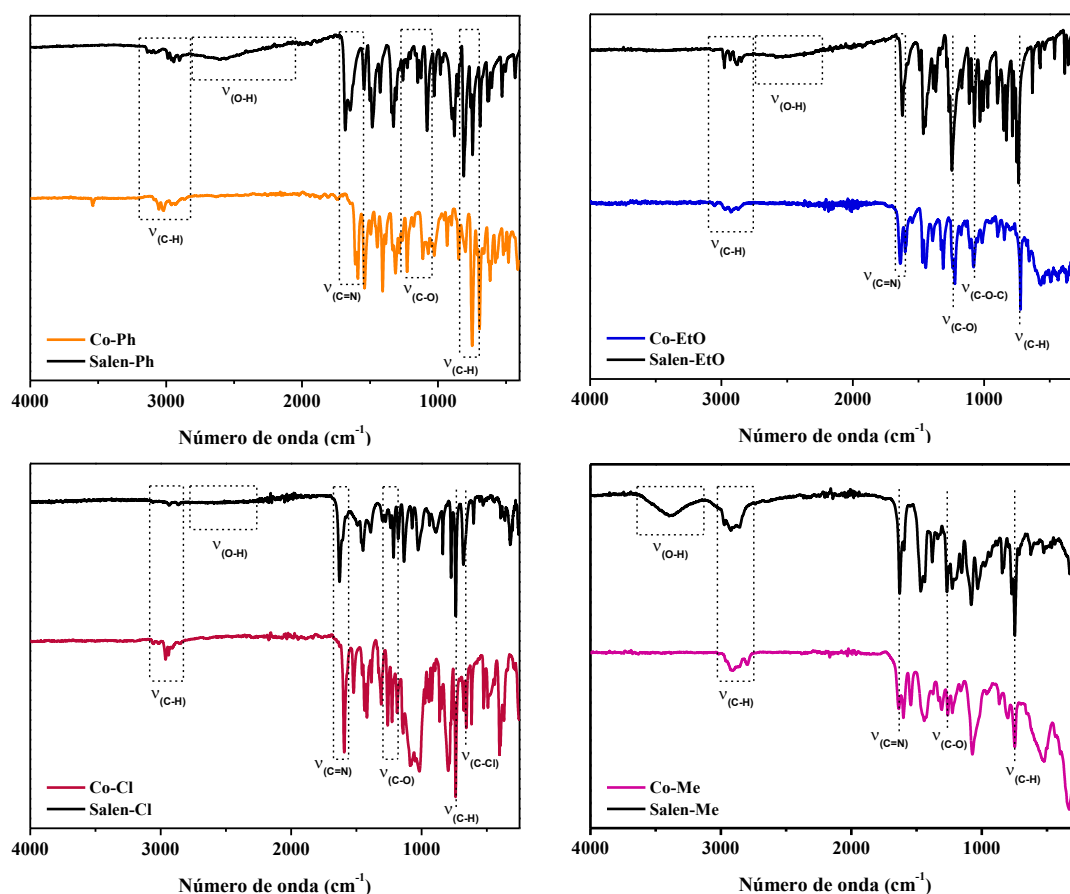


Figura 22. Espectro de FTIR para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$.

Em todos os casos, foi observado um deslocamento no estiramento $\nu(\text{C=N})$, com a absorções localizadas nas regiões de 1594 e 1635 cm^{-1} . A ausência da banda correspondente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ constituiu um segundo indicativo da coordenação do ligante ao centro metálico, sugerindo a desprotonação do grupo hidroxila. Adicionalmente, as bandas características

dos estiramentos $\nu(\text{Co-N})$ e $\nu(\text{Co-O})$ foram identificadas nas faixas de 544 – 516 e 435 – 492 cm^{-1} , respectivamente, indicando a formação do complexo metálico.

Tabela 5. Valores de número de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$.

	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$
$\nu(\text{C-H})$	3088–2932	3055–2860	3062–2859	2961–2788	2961–2862
$\nu(\text{C=N})$	1609	1635	1594	1600	1596
$\delta(\text{C-H})$ metilas	1410	1469	-	1455	1451
$\nu(\text{C-O-C})$	-	1223	-	-	-
$\delta(\text{C-H})$	751	723	740	748	744
$\nu(\text{C-Cl})$	-	-	679	-	-
$\nu(\text{Co-N})$	520	544	527	520	516
$\nu(\text{Co-O})$	480	492	491	435	487

4.2. CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos a partir de soluções dos compostos em DCM a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de 200–800 nm.

4.2.1 UV-Vis dos ligantes do tipo *Salen* Simétricos –*Salen-terc-Butil*, *Salen-Metil*, *Salen-Cloro* e *Salen-Etoxi*.

Os ligantes do tipo *Salen* foram caracterizados por absorção na região do UV-Vis. Os espectros eletrônicos no UV-Vis para o ligante *Salen-tercButil* e o precursor 3-metilsalicilaldeído estão representados na Figura 23.

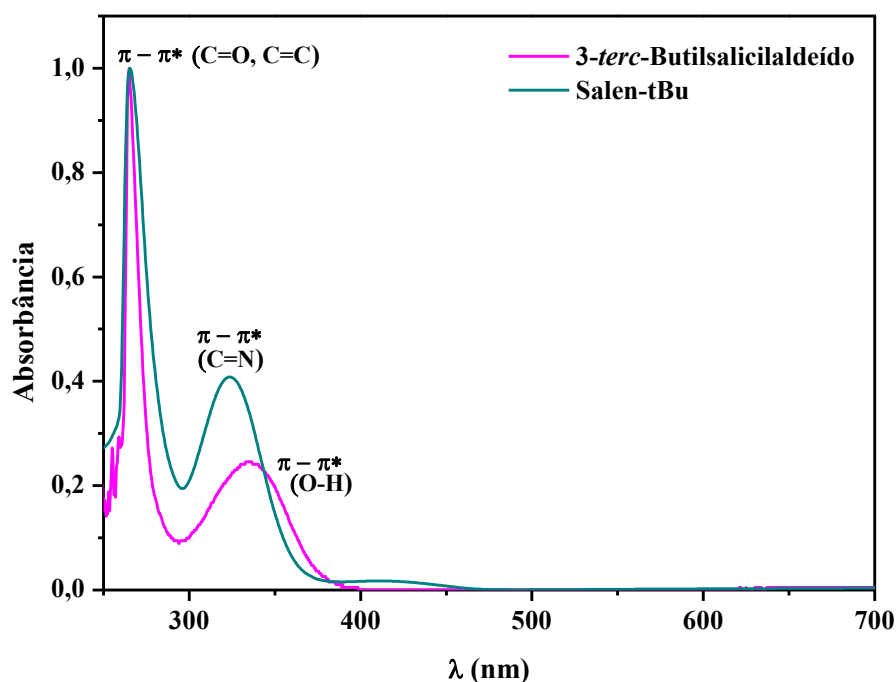


Figura 23. Espectro na região do UV-Vis do ligante *Salen-tercButil* e o precursor 3-metilsalicilaldeído em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O espectro de absorção no UV-Vis do ligante *Salen-tercButil* está representado na Figura 23, permitindo comparação direta com o espectro do precursor 3-*terc*-butilsalicilaldeído. Nele, foram observadas duas bandas com máximos em 266 nm e 324 nm atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático e do grupamento imínico (C=N), respectivamente. No espectro correspondente ao precursor, foi registrada uma banda com máximo em 265 nm, relacionada às transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático e do grupamento carbonila (C=O), enquanto a banda com máximo em 335 nm foi atribuída às transições $\pi-\pi^*$ do grupamento hidroxila (O-H).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para os demais ligantes sintetizados e os respectivos precursores estão representados na Figura 24. Os valores de comprimento de onda (nm) correspondentes às transições eletrônicas observadas nos espectros dos ligantes estão compilados na Tabela 6.

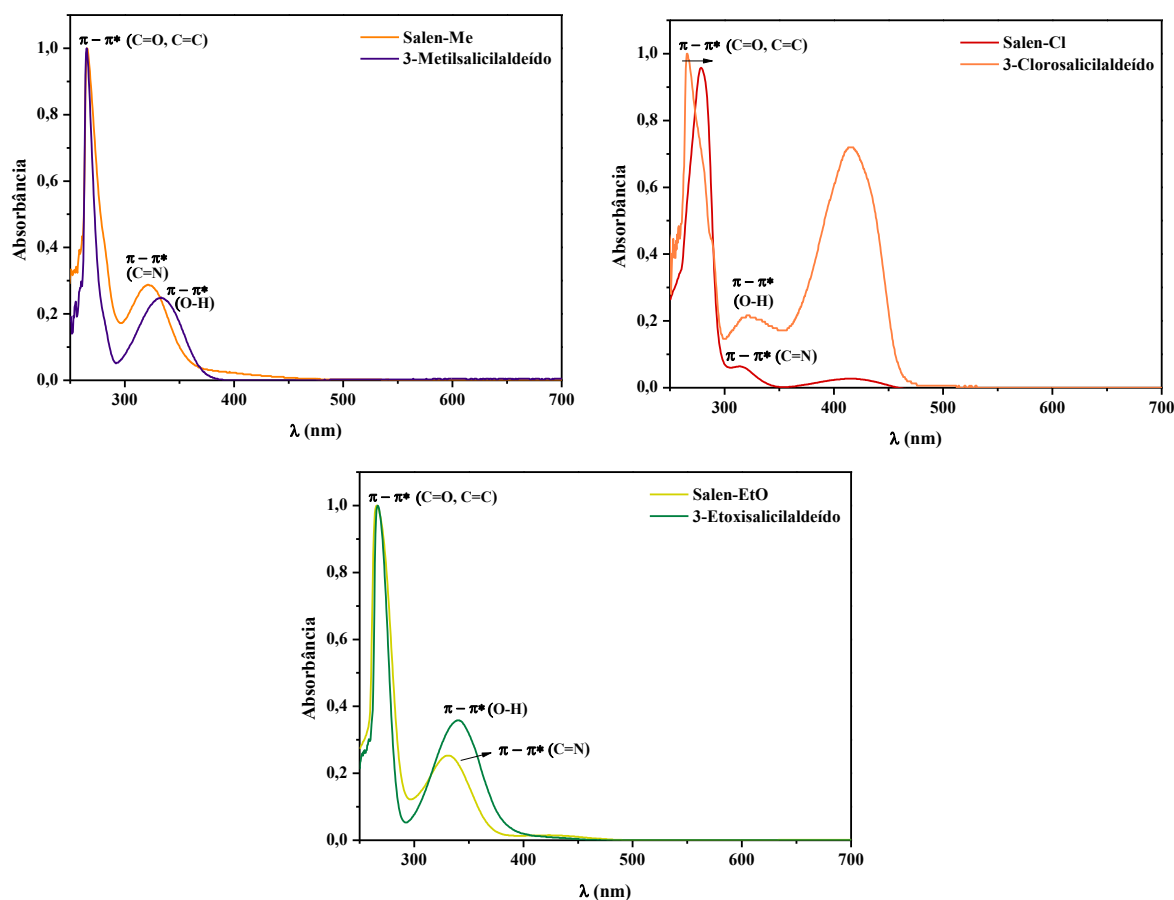


Figura 24. Espectro na região do UV-Vis dos ligantes Salen-Metil, Salen-Cloro e Salen-Etoxi e os precursores 3-terc-Butilsalicilaldeído, 3-clorosalicilaldeído e 3-etoxisalicilaldeído, respectivamente, em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 6. Valores de comprimento de onda (nm) das transições eletrônicas características dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os ligantes simétricos *Salen-tercButil*, *Salen-metil*, *Salen-etoxi* e *Salen-cloro*.

	$\pi-\pi^* (Ar)$	$\pi-\pi^* (C=N)$	$\pi-\pi^* (O-H)$
<i>Salen-tercButil</i>	266	324	410
<i>Salen-metil</i>	265	322	396
<i>Salen-etoxi</i>	266	331	424
<i>Salen-cloro</i>	278	314	415

Conforme observado na Figura 24 e na Tabela 6, os ligantes do tipo Salen apresentaram bandas de absorção atribuídas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do anel aromático, com máximos localizados na faixa de 265 a 278 nm. As transições $\pi-\pi^*$ associadas ao grupamento imínico (C=N) resultaram em bandas com máximos entre 314 e 331 nm. Para os precursores, foram

observadas bandas com máximos em 265–267 nm, atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático e do grupamento carbonila (C=O), e entre 334–340 nm, correspondentes às transições $\pi-\pi^*$ do grupamento hidroxila (O–H). Adicionalmente, foram observados que todos os ligantes sintetizados apresentaram deslocamento batocrômico nas transições $\pi-\pi^*$ relacionadas ao grupamento hidroxila. Esse deslocamento pode ser associado a uma maior estabilização dessas transições, proporcionada pelo sistema π -conjugado.

4.2.2. UV-Vis dos complexos do tipo Salen simétricos – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$.

O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ foi caracterizado por absorção na região do UV-Vis e comparado com seu respectivo ligante. O espectro no UV-Vis de ambos estão representados na Figura 25.

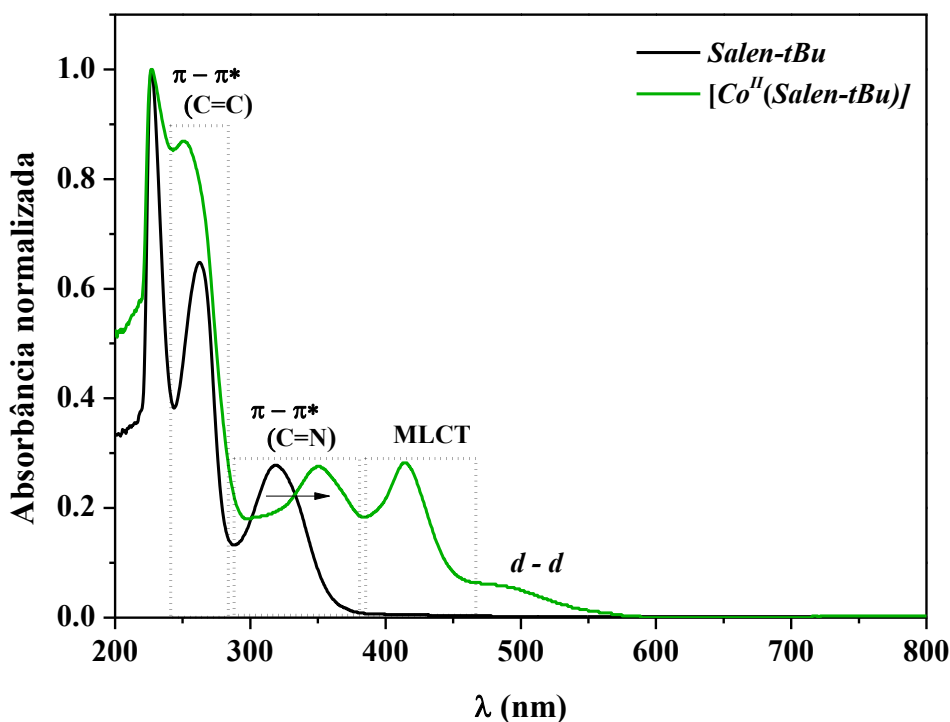


Figura 25. Espectro na região do UV-Vis do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ e do ligante *Salen-tercButil* em solução de DCM na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

No espectro no UV-Vis obtido para o complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, foi identificada uma banda associada às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos (C=C), com máximo em 244 nm, indicando um deslocamento hipocrômico nessas transições na ordem de

20 nm após a coordenação do ligante ao centro metálico. Uma banda com máximo em 345 nm foi atribuída às transições $\pi-\pi^*$ do grupo imínico (C=N), apresentando um deslocamento batocrômico de cerca de 21 nm quando comparado ao espectro do ligante não coordenado. Esse deslocamento é um indicativo da coordenação do ligante *Salen-tercButil* ao centro metálico de cobalto(II).^[81] Além disso, foi observado uma banda em 410 nm referente as transições de transferência de carga do orbital $d\pi$ do metal para o orbital $p\pi$ do ligante (MLCT).^[80]

Os espectros de absorção no UV-Vis obtidos para os demais complexos de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ estão representados na Figura 26 bem como suas atribuições na Tabela 7.

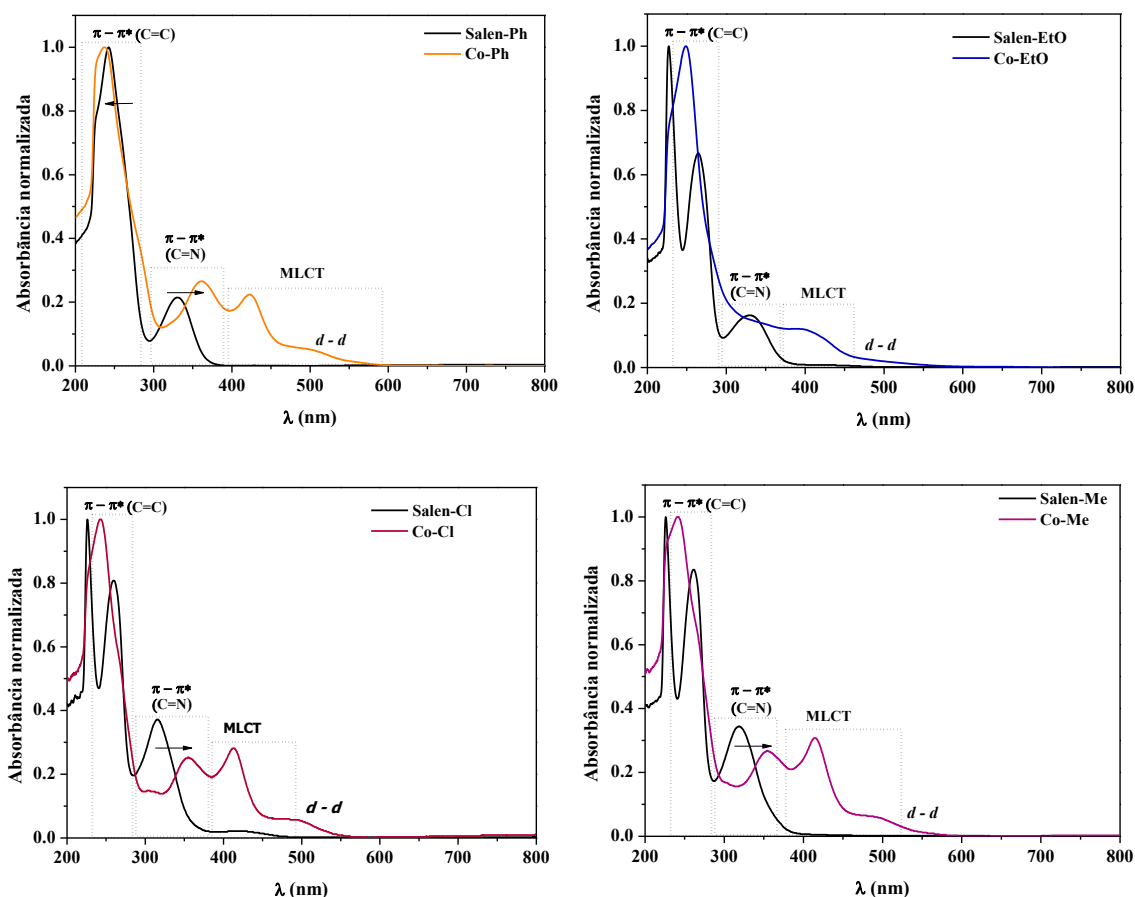


Figura 26. Espectro na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ seus respectivos ligantes em solução de DMF na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 7. Valores de comprimento de onda (nm) das transições eletrônicas características dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$.

	$\pi-\pi^* (\text{Ar})$	$\pi-\pi^* (\text{C=N})$	<i>MLCT</i>
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$	237	362	423
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$	264	359	404
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$	266	353	397
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$	266	350	413
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$	245	344	410

A coordenação do ligante ao centro de cobalto(II) também foi constatada nos demais complexos sintetizados. Um deslocamento batocrômico nas transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do grupo imínico (C=N) na ordem de 28 nm foi notado para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, apresentando uma banda em 350 nm, e para complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, com uma banda em 359 nm. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, apresentou um deslocamento de 39 nm com uma banda em 353 nm. Enquanto o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ apresentou uma banda em 362 nm, indicando um deslocamento de 31 nm.

As transições eletrônicas do tipo MLCT foram evidenciadas através de bandas em 413 nm para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, 404 nm para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e em 397 nm para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$. Também, foram notadas a ocorrência de bandas de baixa intensidade na região de 600 nm, sendo associadas às transições do tipo $d-d$. Comparando às demais transições eletrônicas, as transições $d-d$ ocorrem em maiores comprimentos de onda por serem transições que requerem menores energias.^[80]

A Figura 27 contém os espectros no UV-Vis ampliado na região de 380-800 nm para os cinco complexos de cobalto(II) em diferentes concentrações molares.

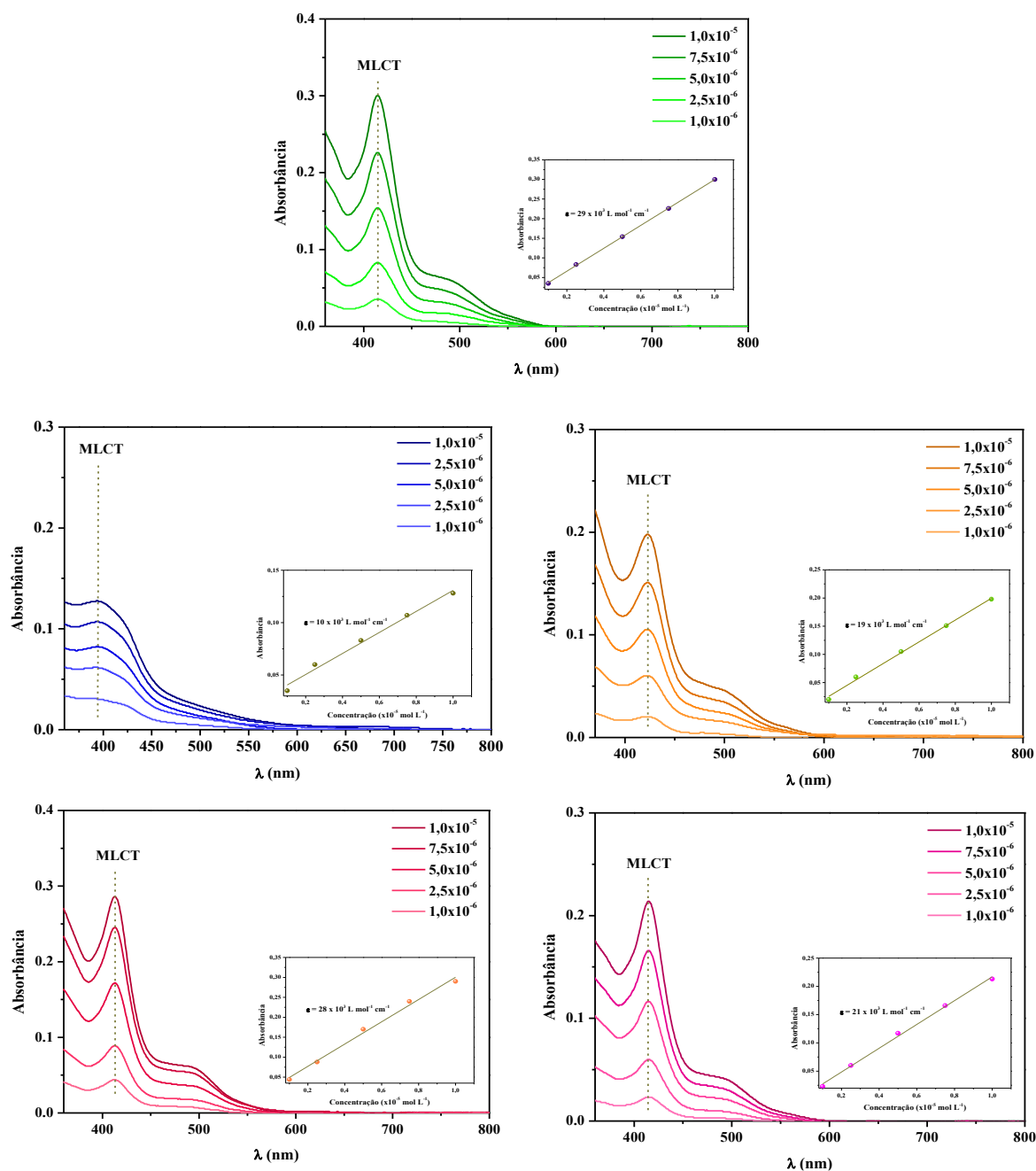


Figura 27. Estudo da absorptividade molar (ϵ) referente as transições MLCT para os complexos [CoII(Salen-fenil)], [CoII(Salen-etoxi)], [CoII(Salen-cloro)], [CoII(Salen-metil)] e [CoII(Salen-tercButil)] em DCM nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$; $0,75 \times 10^{-5}$; $0,5 \times 10^{-5}$; $0,25 \times 10^{-5}$ e $0,1 \times 10^{-5}$.

A partir dos espectros no UV-Vis obtidos em diferentes concentrações dos complexos, foi possível encontrar os valores de absorptividade molar (ϵ) das bandas referentes as transições do tipo MLCT. O complexo [CoII(Salen-fenil)] apresentou absorptividade molar na banda em 362 nm de 29×10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$. O complexo [CoII(Salen-tercButil)] apresentou absorptividade molar de 19×10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ na banda em 410 nm. A absorptividade molar obtida para a banda

em 413 nm referente ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ foi de $21 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou absorvidade molar de $32 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na banda em 404 nm referente a transição MLCT. Enquanto no complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, a absorvidade molar na banda referente a transição MLCT foi de $28 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4.3. CARACTERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Foram realizados estudos por voltametria cíclica para investigar quão reversível é o par redox Co(II)/Co(III) dos complexos de cobalto(II) sintetizados. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos aplicando-se dois ciclos no intervalo de potencial de -0,5 a 0,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} . Inicialmente foi realizada a voltametria cíclica do solvente DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 como eletrólito de suporte e então realizou-se as medidas dos complexos de cobalto(II). O voltamograma cíclico obtido para o DMF está representado na Figura 28.

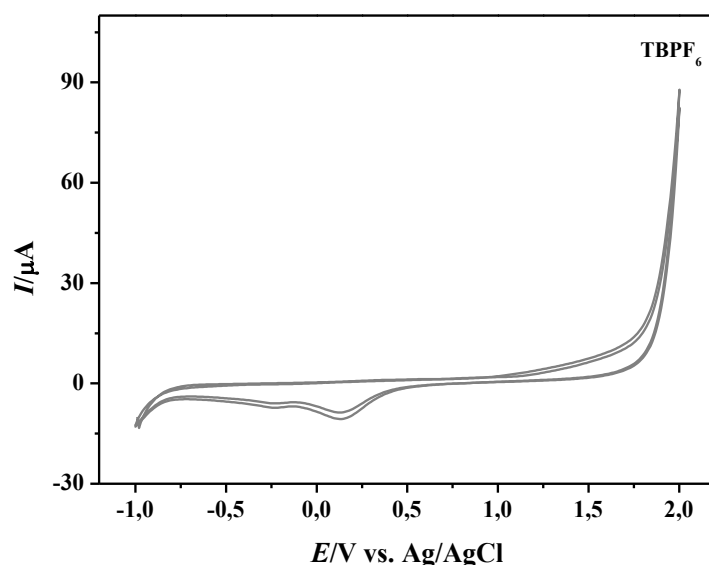


Figura 28. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito suporte de TBAPF_6 , no intervalo de potencial de -0,8 a 1,8 V vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

4.3.1 Voltametria cíclica dos complexos do tipo Salen simétricos – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$.

Considerando a importância da investigação do comportamento redox dos complexos mediadores nas reações de foto-CMRP, torna-se indispensável o estudo desses sistemas por

voltametria cíclica. Isso se deve ao fato de que em reações de CMRP as espécies radicalares ativas ($\text{R}^{\text{Pn}*}$) se coordenam ao centro de cobalto(II) gerando uma espécie organocobalto(III), também chamada de espécie dormente. Portanto, o equilíbrio entre as formas ativa e dormente nas reações de CMRP está diretamente relacionado à reversibilidade do par redox Co(II)/Co(III) .

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos de cobalto(II) sintetizados $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ em DMF, no intervalo de potencial de -0,5 a 0,5 V vs Ag/AgCl, à velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} estão representados na Figura 29. Os valores de potenciais de oxidação e redução do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ referentes aos quatros complexos de Co(II) sintetizados e os resultados obtidos a partir do tratamento destes dados estão sumarizados na Tabela 8.

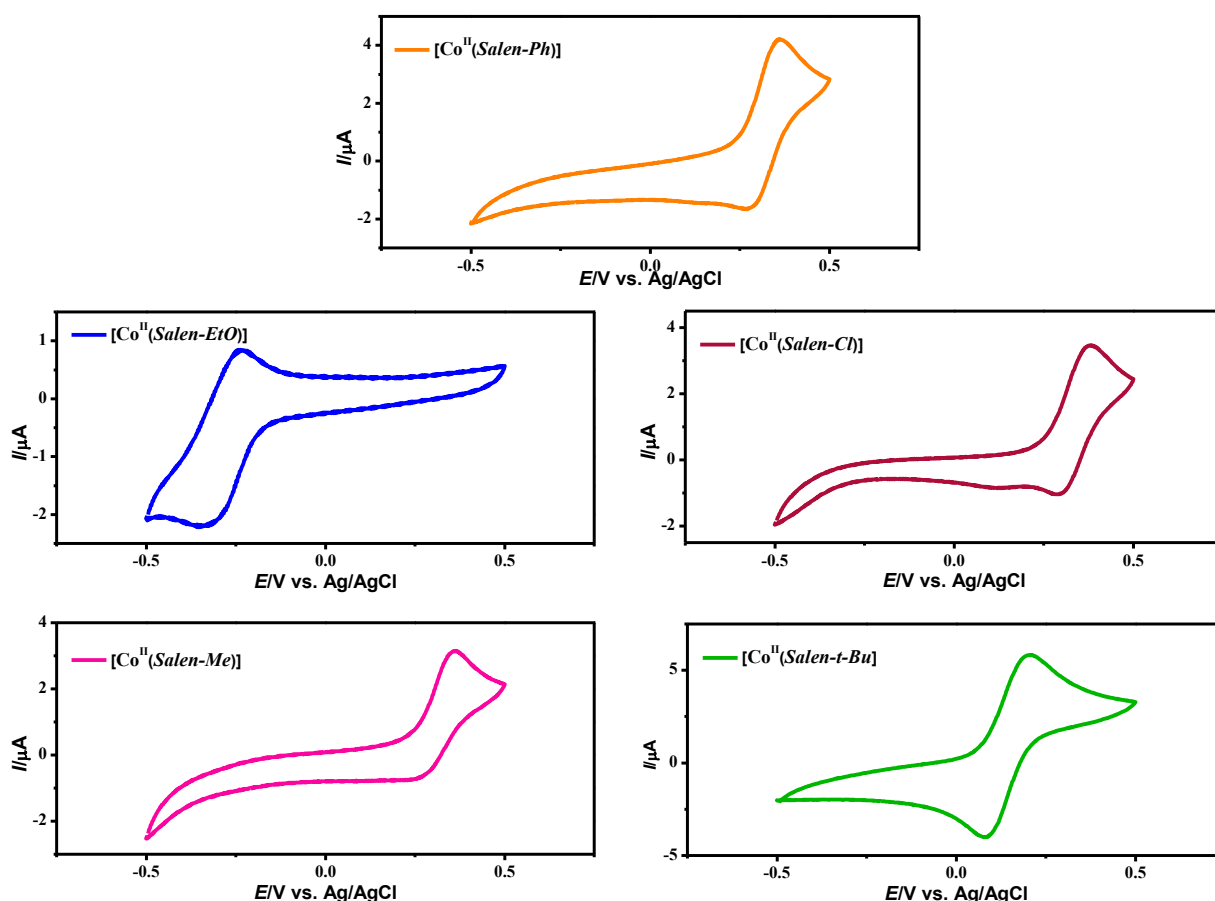


Figura 29. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 no intervalo de potencial de -0,8 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

Nos voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$,

representados na Figura 29, foram observados os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, respectivamente, na região de -0,24 a 0,38 V; e -0,34 a 0,29.

Tabela 8. Dados voltamétricos para complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$	ΔE_p (V)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$	0,36	0,27	0,32	0,09
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$	-0,24	-0,34	-0,29	0,10
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$	0,38	0,29	0,34	0,09
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$	0,35	0,25	0,30	0,10
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$	0,20	0,08	0,14	0,12

Os dados expostos na Tabela 8, mostram um que o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou menor potencial de meia onda, $E_{1/2}$, aumentando na ordem: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$. Esses dados indicam um aumento nos valores de $E_{1/2}$ a medida que diminui a capacidade doadora de elétrons dos ligantes, visto que grupos retiradores de elétrons deslocam para potenciais mais positivos tornando a oxidação mais difícil.^[19] A reversibilidade dos complexos de cobalto(II) foram avaliadas pela separação de pico anódico e catódico, ΔE_p , apresentando valores entre 0,09 – 0,12 V, indicando que esses complexos apresentam processos quase-reversíveis.

4.4. CARACTERIZAÇÃO POR RMN ^1H

4.4.1. RMN ^1H dos ligantes do tipo *Salen* Simétricos – *Salen-Fenil*, *Salen-Etoxi*, *Salen-Cloro*, *Salen-Metil*, *Salen-terc-Butil*.

Os ligantes simétricos do tipo *Salen* – *Salen-Fenil*, *Salen-Etoxi*, *Salen-Cloro*, *Salen-Metil* e *Salen-terc-Butil* – foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de núcleo de ^1H (RMN ^1H). Esta técnica permite a confirmação estrutural através da quantificação dos hidrogênios presentes na molécula de interesse.

Portanto, os sinais obtidos em cada espectro foram atribuídos e integrados a fim de quantificar os hidrogênios existentes na estrutura dos ligantes. O espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-tercButil* está representado na Figura 30. Os valores de deslocamento químico (ppm) estão representados na Tabela 9.

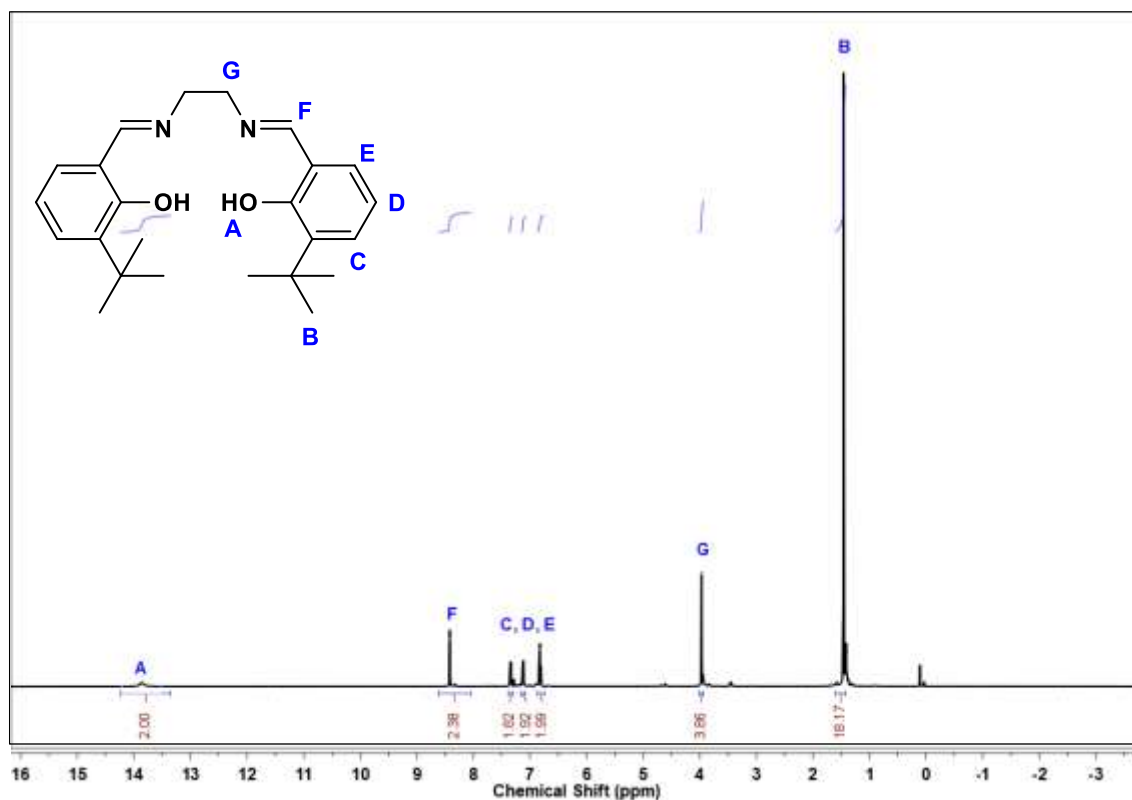


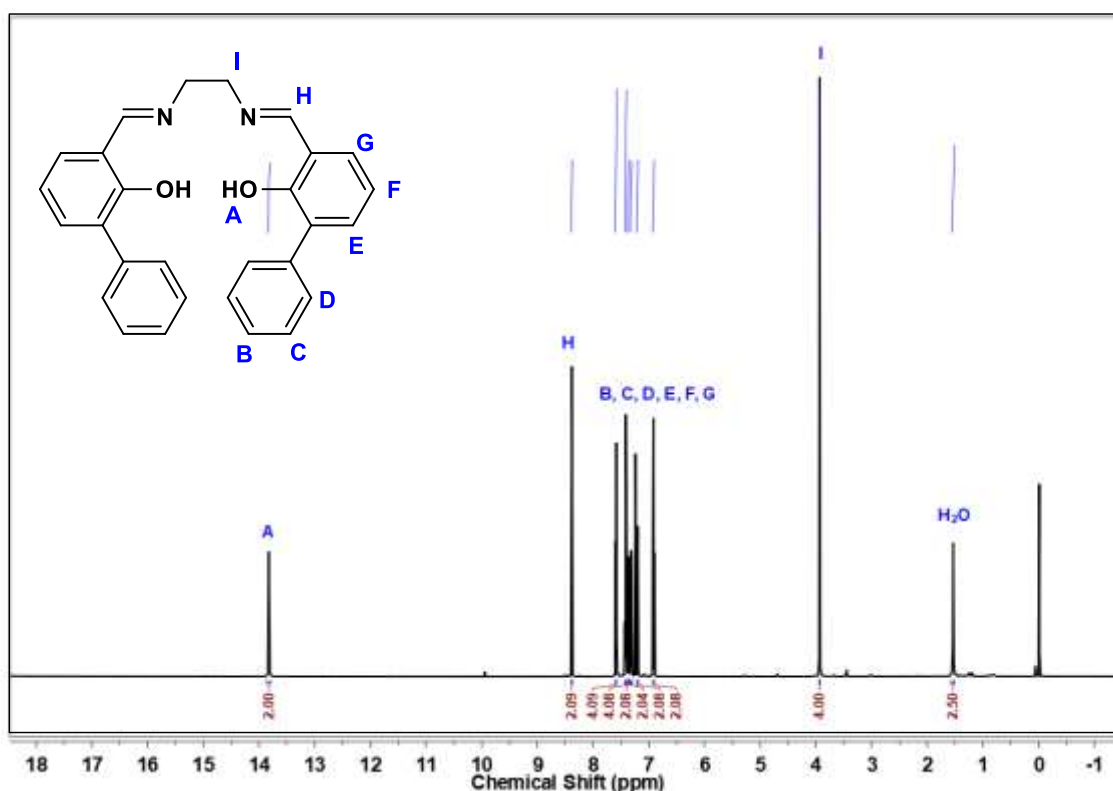
Figura 30. Espectro de RMN ¹H para o ligante simétrico *Salen-tercButil* em CDCl₃.

No espectro de RMN ¹H obtido para o ligante *Salen-tercButil* (Figura 30) foi notado um único sinal em 13,83 ppm referente aos hidrogênios presentes nos dois grupamentos hidroxila (O-H), evidenciando a formação do ligante bidentado simétrico. Os hidrogênios do grupamento imina foram observados em 8,41. Os sinais 7,31; 7,09 e 6,79 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. O sinal observado em 3,94 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno situado entre os dois nitrogênios imínicos. Um sinal intenso foi observado em 1,42 ppm referente aos hidrogênios do substituinte *terc*-butila.

Tabela 9. Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante *Salen-tercButil* simétrico.

Grupo	Sinal δ ^1H (ppm)
A (hidroxila)	13,83
B (t-Bu)	1,42
C (Ar)	6,79
D (Ar)	7,09
E (Ar)	7,31
F (imina)	8,41
G (metileno)	3,94

O espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-Fenil* está representado na Figura 31. Os valores de deslocamento químico (ppm) estão representados na Tabela 10.

**Figura 31.** Espectro de RMN ^1H para o ligante simétrico *Salen-Metil* em CDCl_3 .

A formação do ligante bidentado simétrico *Salen-Fenil* foi comprovada pelo espectro de RMN ^1H representado na Figura 31. A natureza simétrica foi comprovada por um único sinal em 13,42 ppm atribuído aos hidrogênios dos grupamentos hidroxila (O-H). Os hidrogênios do grupamento imínico foram confirmados por um sinal em 8,36 ppm. Os hidrogênios

pertencentes ao anel aromático foram encontrados em 7,59; 7,42; 7,37; 7,32; 7,20 e 6,91 ppm. Um sinal em 3,93 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno.

Tabela 10. Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante *Salen-Fenil* simétrico.

Grupo	Sinal δ ^1H (ppm)
A (hidroxila)	13,82
B (Ar)	6,91
C (Ar)	7,59
D (Ar)	7,42
E (Ar)	7,37
F (Ar)	7,32
G (Ar)	7,20
H (imina)	8,38
I (metileno)	3,93

O mesmo estudo foi feito em relação ao ligante simétrico, *Salen-Metil*. A Figura 32 contém o espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-Metil*. Os valores de deslocamento químico (ppm) estão representados na Tabela 11.

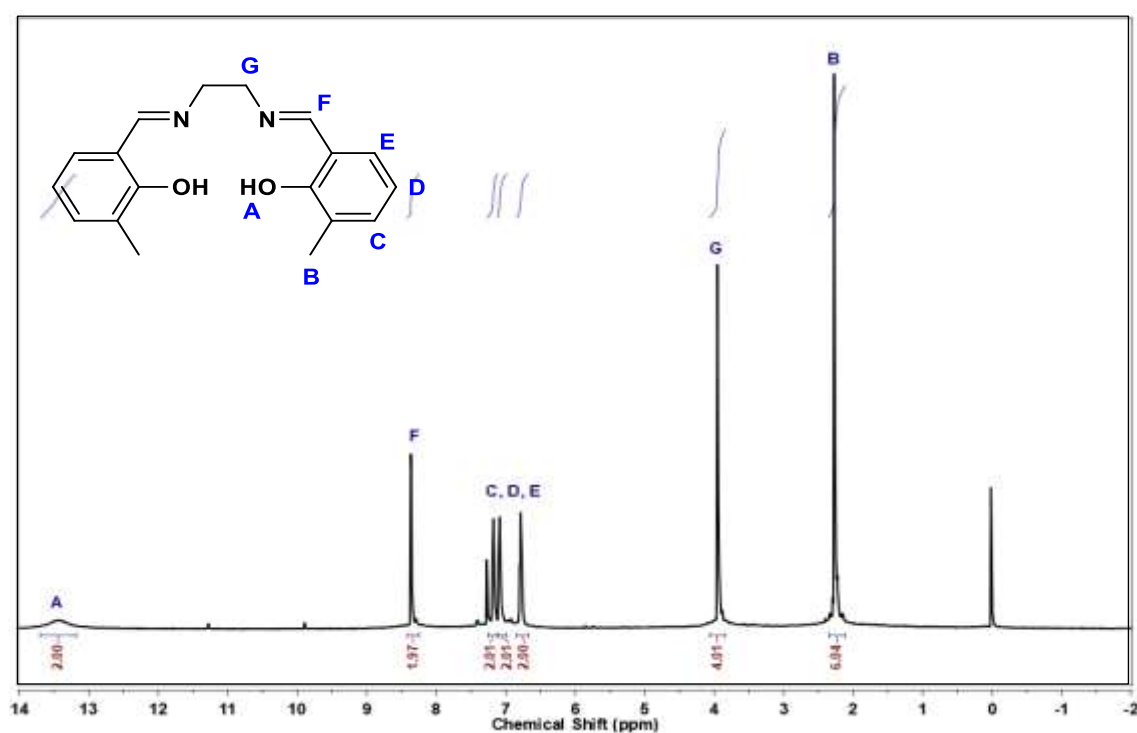


Figura 32. Espectro de RMN ^1H para o ligante simétrico *Salen-Metil* em CDCl_3 .

O espectro de RMN ^1H obtido para o ligante *Salen-Metil*, representado na Figura 32, confirma a formação do ligante bidentado simétrico. Nele foi observado um único sinal em 13,43 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios dos grupamentos hidroxila (O-H). Em 8,36 ppm foi notado a ocorrência de um sinal referente aos hidrogênios do grupamento imínico. Os hidrogênios presentes no anel aromático foram observados através de três sinais em 7,18; 7,09 e 6,78 ppm. O sinal que ocorre em 3,95 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno. Por fim, foi observado um sinal em 2,27 ppm referente aos hidrogênios metílicos.

Tabela 11. Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante *Salen-metil* simétrico.

Grupo	Sinal δ ^1H (ppm)
A (hidroxila)	13,43
B (metil)	2,27
C (Ar)	6,78
D (Ar)	7,09
E (Ar)	7,18
F (imina)	8,36
G (metileno)	3,95

O ligante simétrico *Salen-Cloro* também foi caracterizado por RMN ^1H . A Figura 33 contém o espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-Cloro* e os valores de deslocamento químico (ppm) estão atribuídos na Tabela 12.

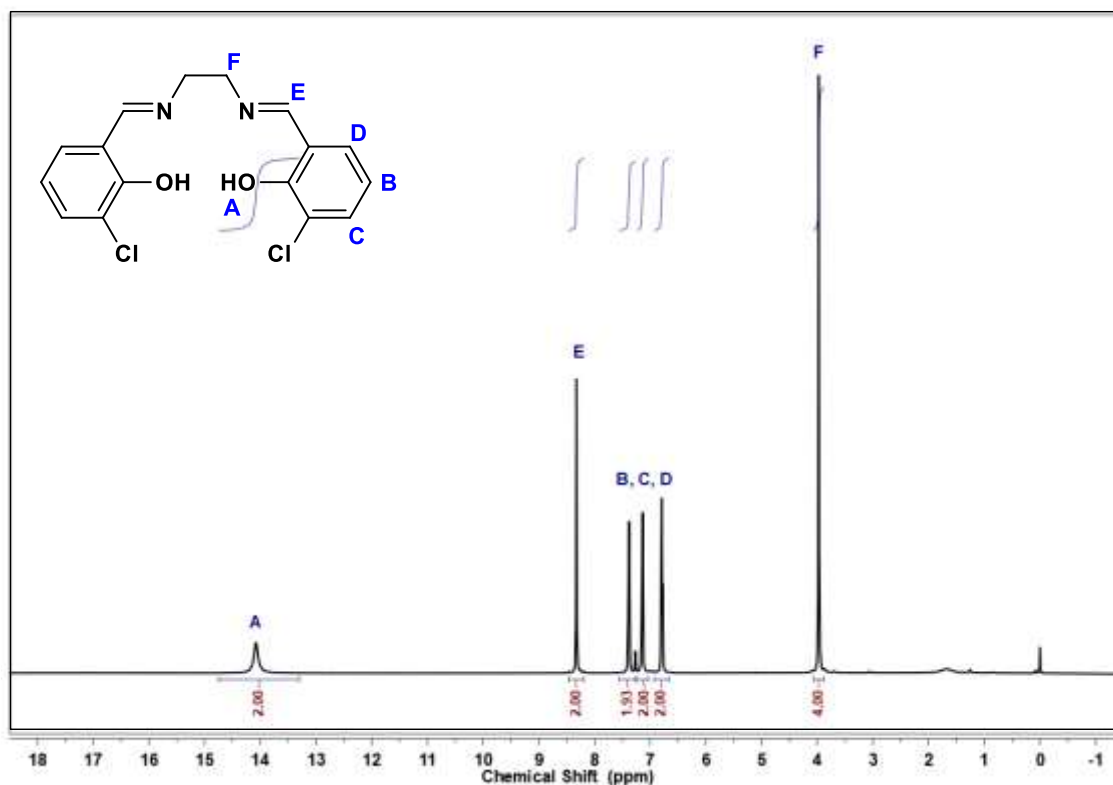


Figura 33. Espectro de RMN ^1H para o ligante simétrico *Salen-Chloro* em CDCl_3 .

O espectro de RMN ^1H obtido para o ligante *Salen-Chloro*, representado na Figura 33, fornece um sinal em 14,08 ppm característico dos hidrogênios dos grupos hidroxilas (O-H) presentes na molécula. Um sinal observado em 8,32 foi atribuído aos hidrogênios do grupo imina. Os sinais em 7,38; 7,14 e 6,79 ppm foram atribuídos aos hidrogênios presentes no anel aromático. O sinal em 3,97 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo metileno

Tabela 12. Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante *Salen-Chloro* simétrico.

Grupo	Sinal δ ^1H (ppm)
A (hidroxila)	14,08
B (Ar)	6,79
C (Ar)	7,14
D (Ar)	7,38
F (imina)	8,32
G (metileno)	3,97

Finalmente, o ligante *Salen-Etoxi* simétrico também teve seu espectro de RMN ^1H analisado e os sinais atribuídos e integrados. A Figura 34 contém o espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-Etoxi* e na Tabela 13 está representado os valores de deslocamento químico (ppm).

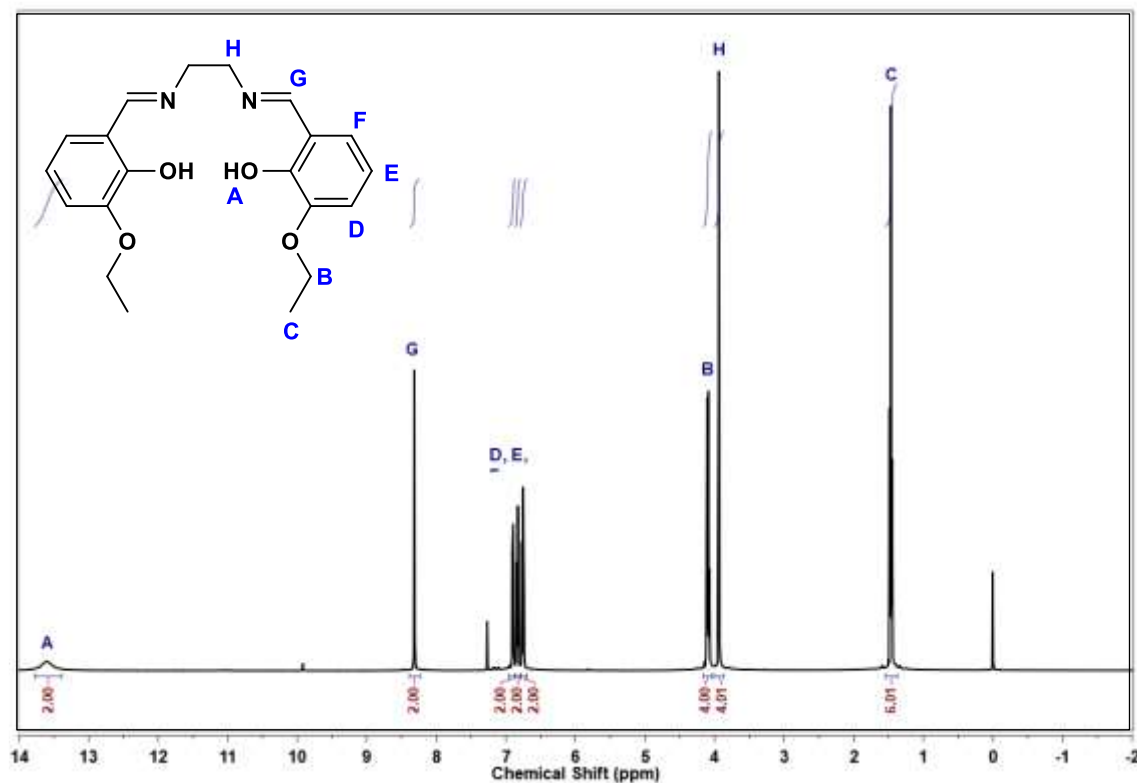


Figura 34. Espectro de RMN ^1H para o ligante simétrico *Salen-Etoxi* em CDCl_3 .

No espectro de RMN ^1H obtido para o ligante *Salen-Etoxi*, representado na Figura 34 foi notado um único sinal em 13,60 ppm referente aos dois hidrogênios localizados nos grupos hidroxila (O-H). Em 8,32 ppm foi observado um sinal referente aos hidrogênios do grupo imínico. Os seis hidrogênios presentes no anel aromático forneceram três sinais em 6,90; 6,84 e 6,76 ppm. O sinal em 4,10 ppm foi atribuído aos hidrogênios metilênicos (CH_2) do grupo etoxi, enquanto o sinal em 3,94 ppm foi atribuído aos hidrogênios metilênicos da ponte entre os dois grupos imínicos. Os hidrogênios metílicos (CH_3) do grupo etoxi foram observados através de um sinal em 1,47 ppm.

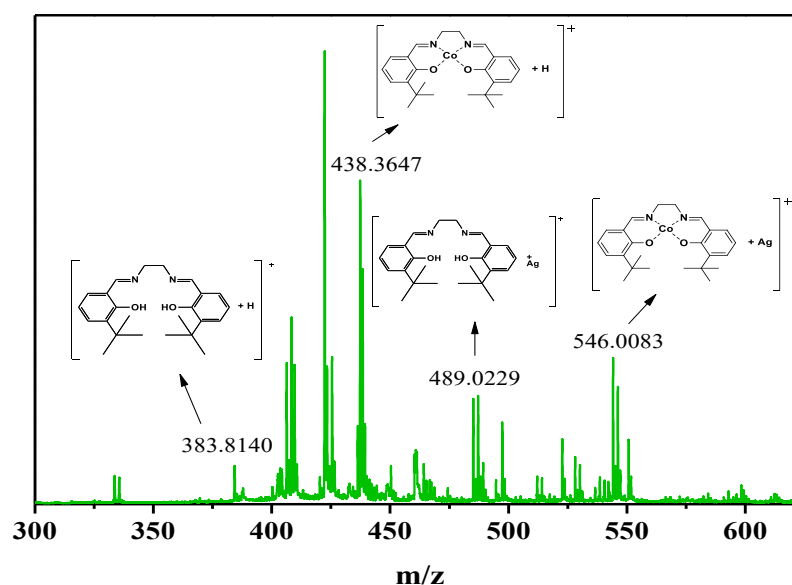
Tabela 13. Valores de deslocamento químico (ppm) para o RMN ^1H do ligante *Salen-Etoxi* simétrico.

Grupo	Sinal δ ^1H (ppm)
A (hidroxila)	13,60
B (CH_2 , etoxi)	4,10
C (CH_3 , etoxi)	3,94
D (Ar)	6,76
E (Ar)	6,84
F (Ar)	6,90
G (imina)	8,32
H (metileno)	1,47

4.5. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS (MALDI-TOF)

4.5.1. MALDI-TOF dos complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$.

Os complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, foram caracterizados por espectrometria de massas com fonte de ionização por dessorção a laser assistido por matriz HCCA (MALDI-TOF – Matrix-assisted laser desorption/ionization-Time of Flight). A Figura 35 contém o espectro de massas referente ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$.

**Figura 35.** Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$.

No espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ (Figura 35) foram observados os sinais referentes ao íon molecular do complexo ($\text{MM} = 438,17 \text{ g mol}^{-1}$) bem como do ligante ($\text{MM} = 382,25 \text{ g mol}^{-1}$). O sinal em $438,3647 \text{ m/z}$ foi atribuído ao complexo $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})+\text{H}]^+]$. Também foi identificado um sinal referente ao composto $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})+\text{Ag}]^+]$ em $546,0083 \text{ m/z}$. Em $383,8140 \text{ m/z}$ encontra-se um sinal referente ao ligante $[(\text{Salen-tercButil})+\text{H}]^+]$.

O espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ está representado na Figura 36.

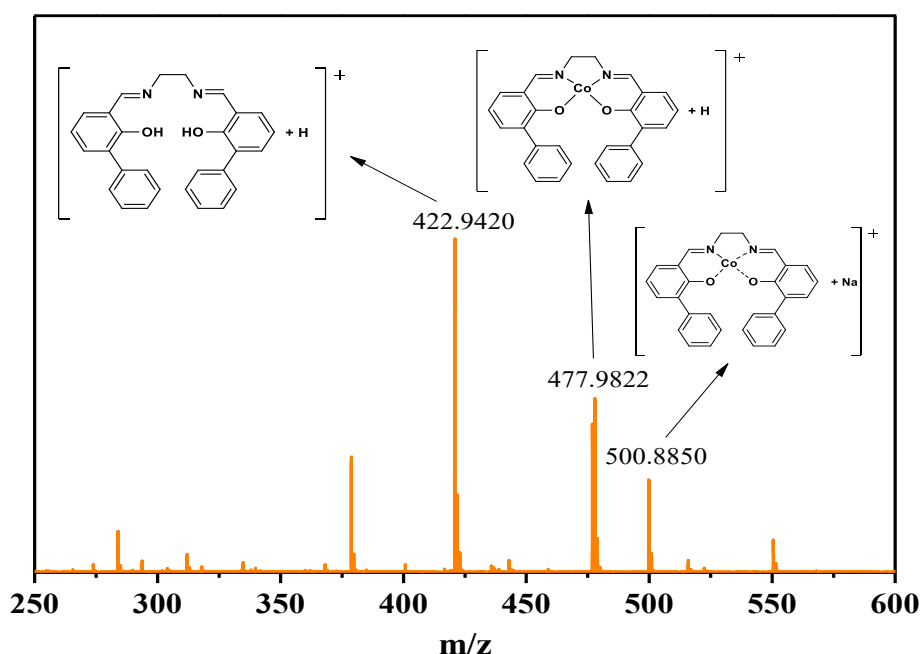


Figura 36. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$.

No espectro de massas referente ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ ($\text{MM} = 478,10 \text{ g mol}^{-1}$), representado na Figura 36, foi encontrado um sinal em $477,9822 \text{ m/z}$ atribuído a espécie $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})+\text{H}]^+]$. A espécie $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})+\text{Na}]^+]$ foi identificada por um sinal em $500,8850 \text{ m/z}$. Um sinal em $422,9420 \text{ m/z}$ foi localizado e atribuído ao ligante *Salen-Fenil* ($\text{MM} = 422,19 \text{ g mol}^{-1}$).

O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ também foi caracterizado por MALDI-TOF e seu espectro de massas está representado na Figura 37.

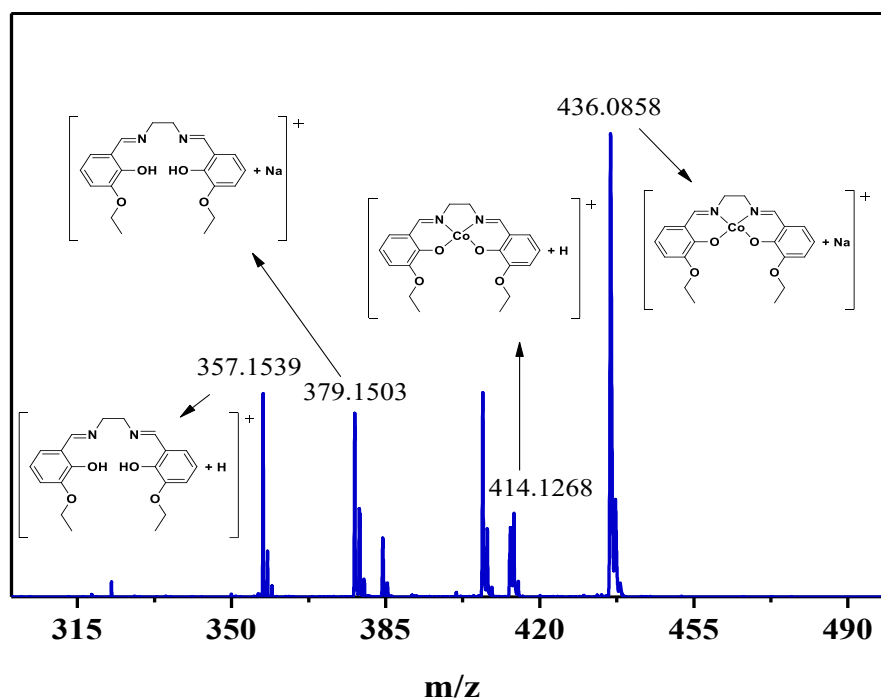


Figura 37. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$.

No espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ ($\text{MM} = 414,09 \text{ g mol}^{-1}$) foram notados sinais referentes ao íon molecular do complexo $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]+\text{H}]^+$ em $414,1268 \text{ m/z}$, além da espécie $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]+\text{Na}]^+$ em $436,0858 \text{ m/z}$. Também foi encontrado um sinal em $357,1539 \text{ m/z}$ atribuído à espécie $[(\text{Salen-Etoxi})+\text{H}]^+$, e um sinal em $379,1503 \text{ m/z}$ $[(\text{Salen-Etoxi})+\text{Na}]^+$.

O mesmo estudo foi feito para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$. O espectro de massas referente ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ está representado na Figura 38.

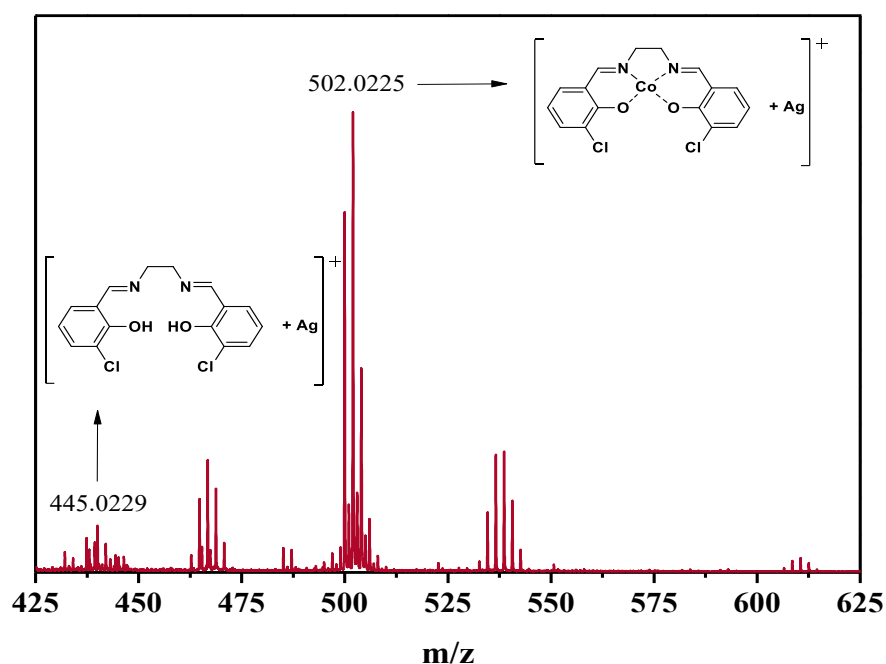


Figura 38. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$.

No espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ ($\text{MM} = 394,96 \text{ g mol}^{-1}$) foi identificado um sinal em $502,0225 \text{ m/z}$ referente ao complexo $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]+\text{Ag}]^+$. O sinal em $445,0229$ é atribuído ao ligante $[(\text{Salen-Cloro})+\text{Ag}]^+$.

Por fim, a Figura 39 contém o espectro de massa referente ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$.

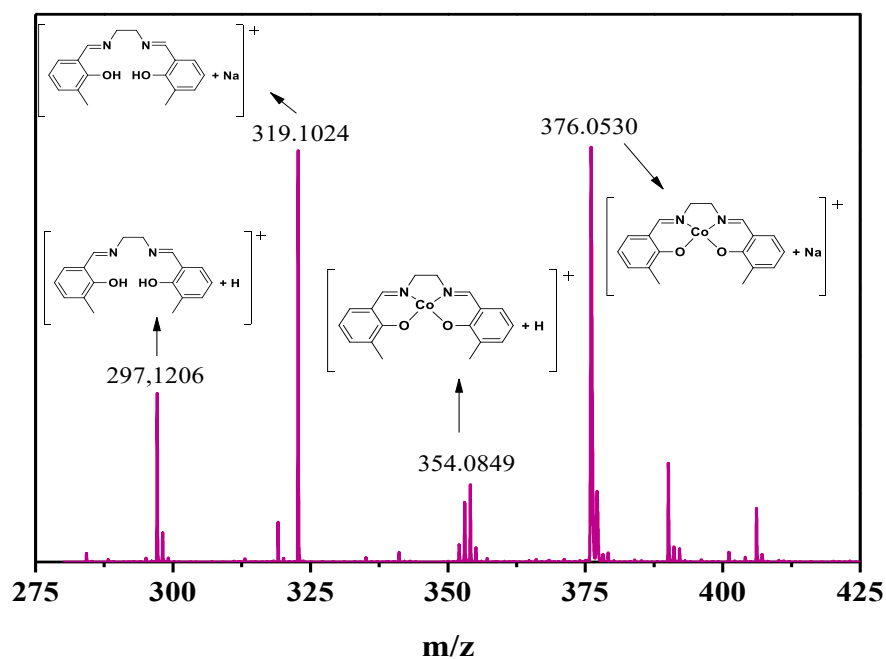


Figura 39. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$.

No espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ ($\text{MM} = 354,08 \text{ g mol}^{-1}$), representado na Figura 39, os sinais referentes ao íon molecular do complexo $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})] + \text{H}]^+$ foram observados em $354,0849 \text{ m/z}$. Um sinal localizado em $376,0530 \text{ m/z}$ foi atribuído à espécie $[[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})] + \text{Na}]^+$. As espécies $[(\text{Salen-Metil}) + \text{H}]^+$ e $[(\text{Salen-Metil}) + \text{Na}]^+$ forneceram sinais em $297,1206$ e $319,1024 \text{ m/z}$, respectivamente.

4.6. REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR COBALTO (FOTO-CMRP).

As reações de *foto*-CMRP foram conduzidas a temperatura ambiente (25°C) sob irradiação de luz na região do ultravioleta próximo e visível, utilizando simultaneamente lâmpadas LED de 390 nm responsáveis pela fotoclivagem do TPO (óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina), juntamente com lâmpadas LED que empregam a faixa de 400 a 840 nm responsáveis pela fotoclivagem da ligação Co-C (espécie dormente).

Conforme relatado na literatura, a ligação acil-fosfina presente na molécula de TPO absorve na região de 395 nm .^[82] Portanto, com a incidência de luz na região do ultravioleta próximo, a ligação acil-fosfina do TPO pode sofrer clivagem homolítica gerando duas espécies radicalares. Uma espécie com o centro radical no átomo de fósforo (óxido de difenilfosfina) e outra no átomo de carbono (2,4,6-trimetilbenzoil). (Figura 40) Considerando a alta reatividade do óxido de difenilfosfina radicalar, a *foto*-CMRP é majoritariamente iniciada por essa espécie. [68, 83]

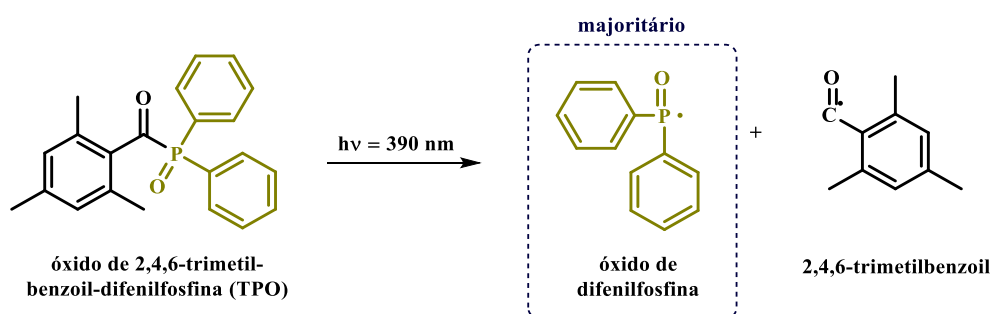


Figura 40. Espécies radicalares geradas na clivagem homolítica da ligação acil-fosfina do TPO. (Fonte: autoria própria)

Visto que na *foto*-CMRP a espécie dormente responsável por garantir o controle da polimerização é uma espécie organocobalto(III), é fundamental a utilização de luz com comprimento de onda suficiente para que ocorra a clivagem homolítica da ligação Co-C e, portanto, garanta o equilíbrio dinâmico entre espécies ativas e dormentes. (Figura 41) De acordo

com a literatura, a ligação Co-C absorve na região do visível, compreendendo a região entre 550–750 nm.^[84] Por conta disso, para as reações de *foto*-CMRP foram utilizadas lâmpadas LED que abrangem toda a região do visível (400-840 nm).

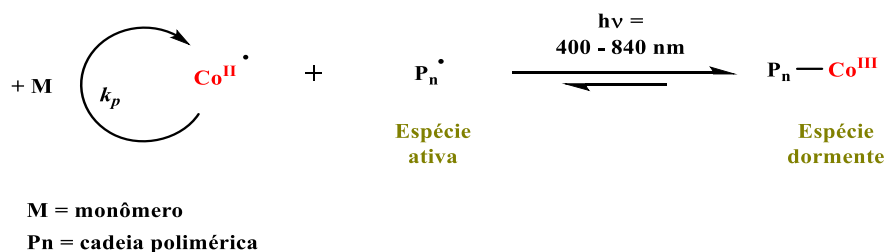


Figura 41. Esquema representativo do equilíbrio dinâmico entre espécies ativas e dormentes na *foto*-CMRP. (Fonte: autoria própria)

4.6.1. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{II}(\text{Salen-tercButil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{II}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.

A *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{II}(\text{Salen-tercButil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{II}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 foi realizada em um intervalo de tempo de 600 minutos. Durante esse período, foram retiradas alíquotas para acompanhamento cinético. Os cálculos de conversão de monômero foram feitos com base nos valores de absorbância da banda referente ao estiramento da ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$ presente no monômero MA que ocorre em 1635 cm^{-1} . A Figura 42 contém o espectro FTIR obtido para as alíquotas t0 a t12, ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} .

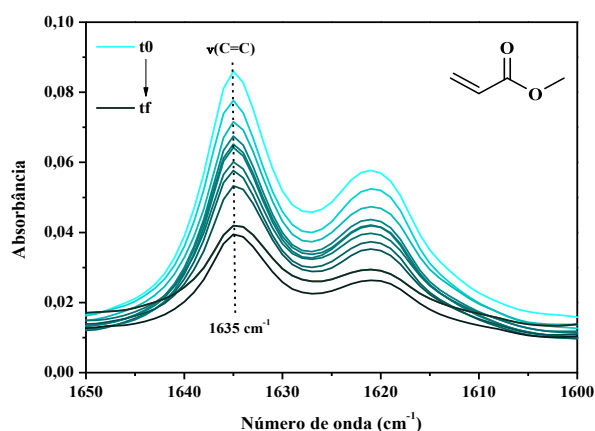


Figura 42. Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{II}(\text{Salen-tercButil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{II}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

Foi possível notar na Figura 42 que o estiramento da banda atribuída à ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$ sofreu uma redução nos valores de absorbância durante o período de polimerização. Esse decréscimo na absorbância significa que houve o consumo da ligação vinílica e, conseqüentemente, a propagação da cadeia polimérica. Na Tabela 14 estão representados os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) obtidos durante o acompanhamento cinético.

Tabela 14. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-tercButil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 575 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, \text{th}}$	$\mathcal{D}$
0	0	-	-	-
325	9	5400	4600	1,19
350	17	8300	8700	1,18
375	25	9600	12900	1,14
400	35	10100	18000	1,16
425	43	10800	22000	1,16
450	49	11800	25000	1,15
475	54	13300	27900	1,15
500	60	21000	30900	1,14
525	65	23500	33500	1,17
550	69	28000	35600	1,16
575	72	29000	37100	1,14
600	73	32500	37600	1,13

Conforme os dados mostrados na Tabela 14, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico forneceu um longo período de indução de aproximadamente 300 minutos (5 horas). Após esse período, foi notado 9% de conversão de monômero com massa molar de 5400 g mol⁻¹ e polidispersidade de 1,19. Ao final de 600 minutos (10 horas) houve gelificação do polímero com conversão máxima de 73%, índice de polidispersidade de 1,13 e massa molar de 32.500 g mol⁻¹. Vale ressaltar que a polimerização se manteve controlada durante todo o tempo,

indicada pelos baixos valores de polidispersidade ($1,19 < \bar{M} < 1,13$) e massa molar semelhantes aos valores teóricos.

A Figura 43 mostra a conversão de monômero em função do tempo de irradiação e a partir desses dados foi possível estabelecer a ordem da reação. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ também em função do tempo de reação.

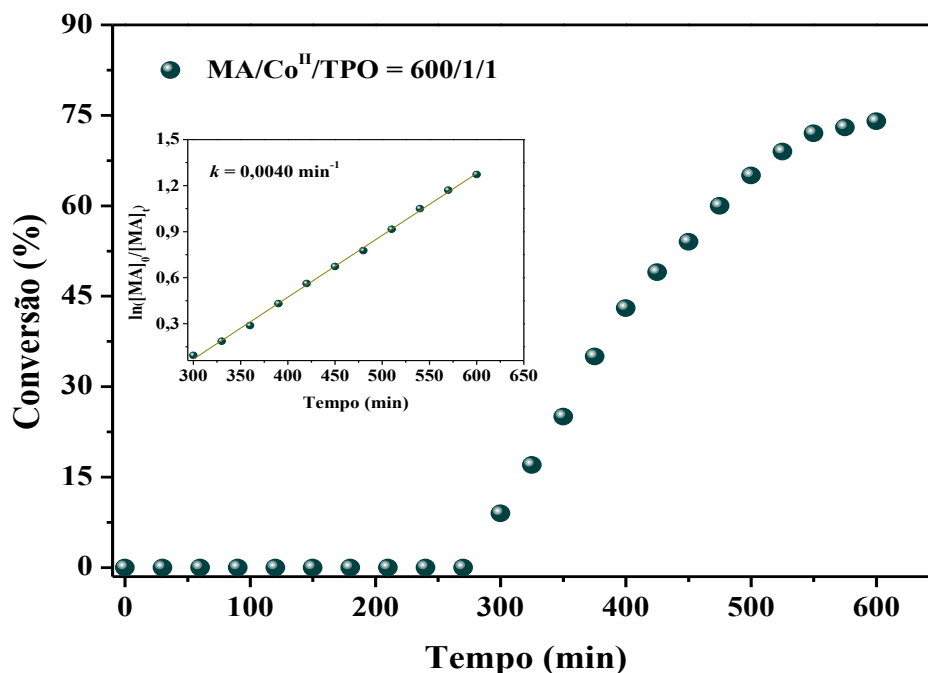


Figura 43. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto-OMRP* do MA para o complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ simétrico na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação.

O longo período de indução observado se relaciona com a presença dos dois grupos *terc*-Butila que geram um impedimento estérico na molécula dificultando o acoplamento entre o radical monomérico e o centro de cobalto(II).

No gráfico inserido na Figura 43 que representa a dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de irradiação, pôde notar que uma dependência linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização. Tal comportamento indica que a polimerização seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. Ou seja, a velocidade da polimerização pode ser considerada dependente apenas da concentração de monômero no meio polimérico, pois a concentração de radicais pode ser dada como constante. A partir do coeficiente angular foi encontrada uma constante de polimerização para este sistema de $k_{obs} = 4,0 \text{ min}^{-1}$.

A dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero também foi encontrada através da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação e está representado na Figura 44.

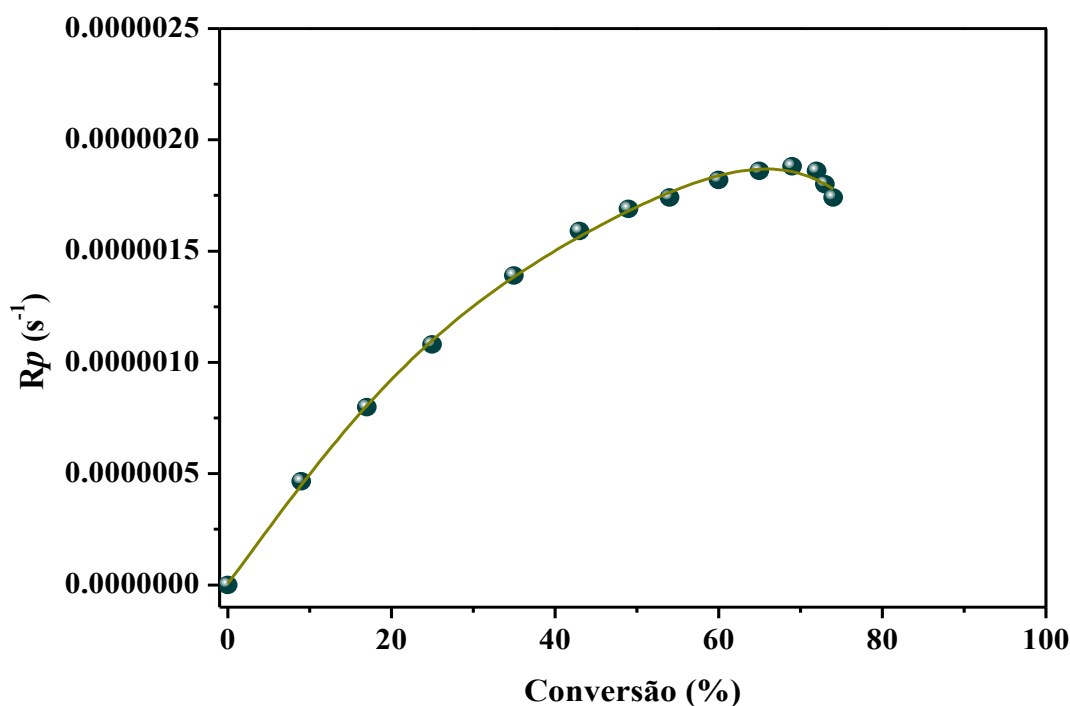


Figura 44. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.

Conforme observado no gráfico da Figura 44, houve um aumento na velocidade de polimerização que prosseguiu durante todo o curso da reação. Característico na polimerização de acrilatos, a autoaceleração, também chamado de *efeito gel*, pode ocorrer em decorrência do aumento na viscosidade do meio polimérico à medida que a reação se desenvolve.^[85] Esse aumento na viscosidade reduz a mobilidade das cadeias poliméricas e dos radicais livres, dificultando a etapa de terminação, que depende do encontro entre dois radicais. Como resultado, mais monômeros se juntam às cadeias levando a aceleração da propagação e redução da terminação e, conseqüentemente, a um aumento abrupto na taxa de polimerização. No entanto, esse aumento da viscosidade também leva a um controle por difusão nas reações de propagação, processo chamado de *auto-desaceleração*.

4.6.2. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.

O acompanhamento cinético da *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 foi realizado durante 600 minutos, com retiradas de alíquotas em intervalos pré-estabelecidos. A conversão de monômero foi calculada com base na absorbância obtida para a banda em 1635 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$ presente no monômero MA. A Figura 45 contém o espectro FTIR obtido para as alíquotas t0 a t12, ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} .

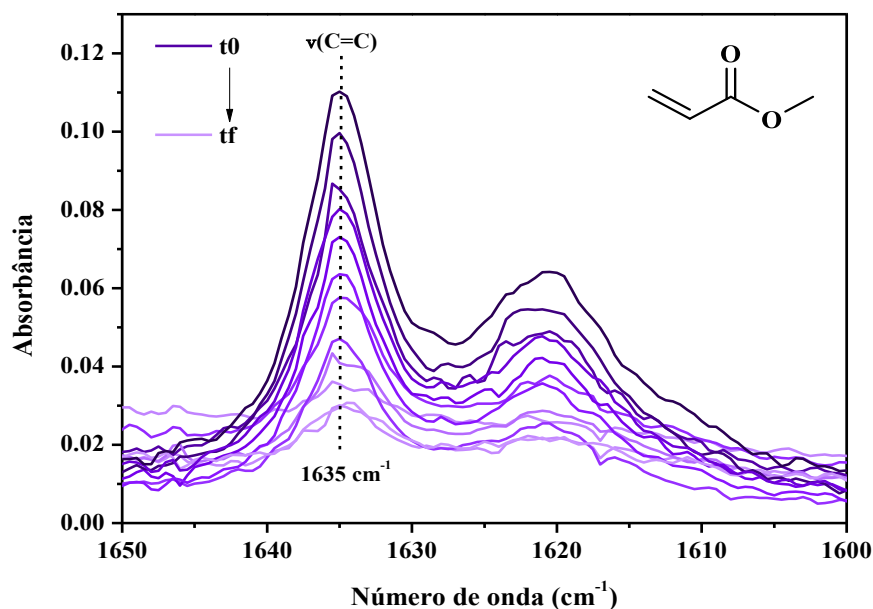


Figura 45. Espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

O consumo da ligação vinílica foi observado a partir do decréscimo na absorbância referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$, indicando a formação e propagação da cadeia polimérica. Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) obtidos durante o acompanhamento cinético estão representados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 1170 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, th}$	$\bar{D}$
0	0	-	-	-
420	7	4200	3600	1,47
450	19	7100	9800	1,16
465	24	8300	12400	2,00
480	31	9500	16000	1,68
495	38	16300	19600	1,60
510	46	18300	23700	1,66
525	52	19100	26800	1,49
540	57	19500	29400	1,65
555	63	19800	32500	1,44
570	67	21100	34600	1,71
585	69	43300	35600	1,51
600	70	91500	36100	1,48

Os dados cinéticos representados na Tabela 15, indicaram um extenso período de indução proporcionado pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ simétrico. Após cerca de 420 minutos (7 horas) houve 7% de conversão de monômero com massa molar de 4200 g mol⁻¹ e polidispersidade de 1,47. Com 600 minutos (10 horas) de polimerização, foi obtido conversão máxima de 70%, índice de polidispersidade de 1,48 e massa molar de 25500 g mol⁻¹.

A conversão de monômero em função do tempo de irradiação está representado na Figura 46. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ também em função do tempo de reação.

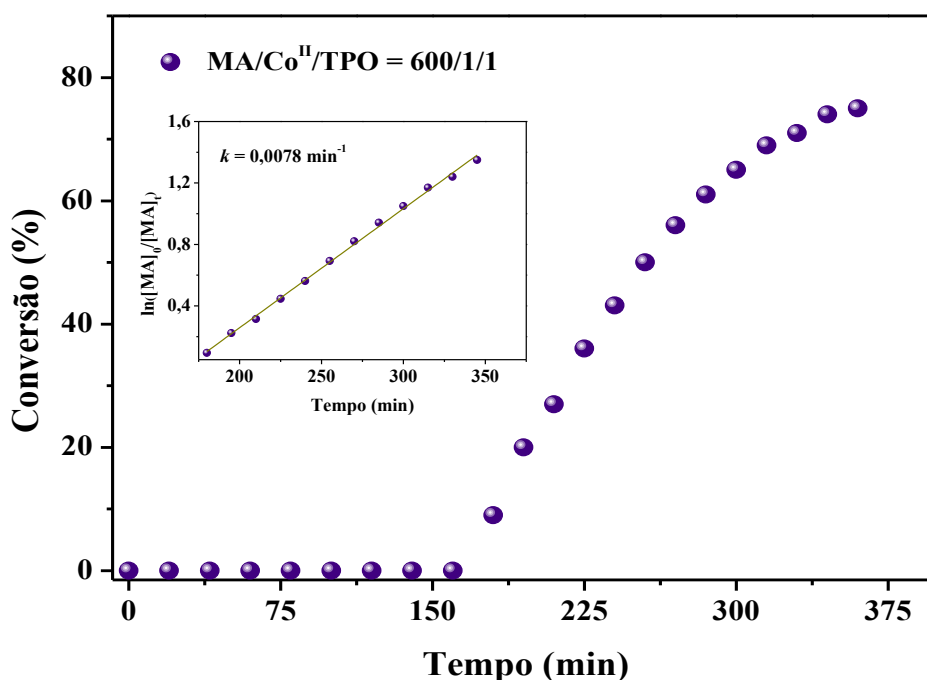


Figura 46. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo [Co^{II}(*Salen-Fenil*)] simétrico na razão molar [MA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação.*

A impedimento estérico bem como o elevado potencial de oxidação ($E_{pa} = 0,36 \text{ V}$, Tabela 7) deste complexo dificulta a formação da espécie ativa de Co(III), gerando um longo período de indução para este complexo, visto que o período de indução compreende o período entre o acoplamento do radical monomérico ao centro de cobalto(II), levando a formação da espécie ativa de cobalto(III).

Com base no gráfico inserido na Figura 46, observou uma dependência linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização, indicando que a polimerização seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. O coeficiente angular extraído da reta indicou uma constante de polimerização para este sistema de $k_{obs} = 7,8 \text{ mmin}^{-1}$.

A partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação foi obtida a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero, representada na Figura 47.

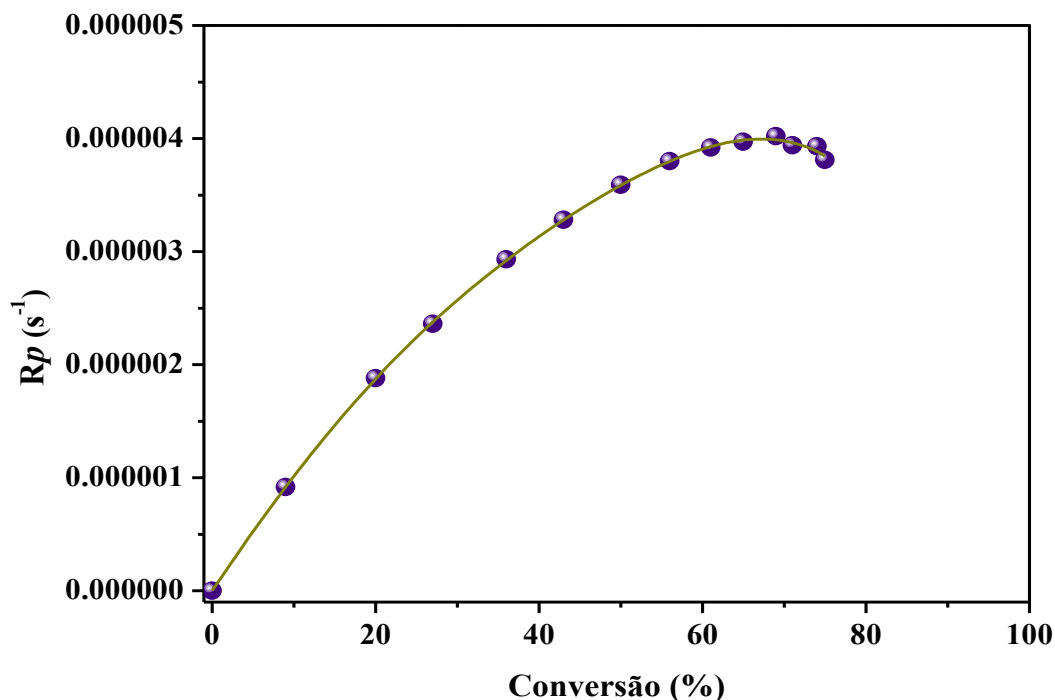


Figura 47. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-Fenil})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.

Um aumento na velocidade de polimerização nos primeiros períodos de reação (*autoaceleração*) seguido por um processo de *autodesaceleração* também foi observado neste sistema (Figura 47).

4.6.3. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(\text{Salen-metil})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1.

Na *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(\text{Salen-metil})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1, o intervalo de tempo de polimerização foi de 600 minutos, o equivalente a 10 horas de irradiação. No decorrer desse período, foram retiradas alíquotas para acompanhamento cinético. Na sequência, foram realizadas medidas por FTIR, onde monitorou a absorbância da banda atribuída ao estiramento 0A da ligação vinílica $\nu(C=C)$ presente no monômero MA. O espectro de FTIR obtido para as alíquotas t_0 a t_{12} , ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} está representado na Figura 48.

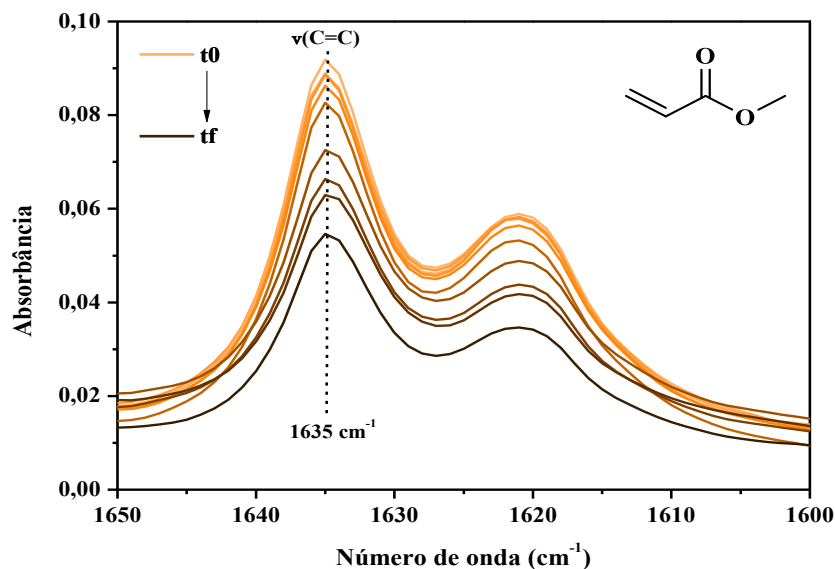


Figura 48. Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm^{-1} para a *foto-OMRP* do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

A conversão de monômero foi monitorada através da diminuição na absorbância do estiramento da banda referente a ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$. Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) obtidos durante o acompanhamento cinético para esse sistema estão representados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto-OMRP* do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 1545 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, th}$	$\mathcal{D}$
0	0	-	-	-
420	13	19400	6700	1,47
450	19	64200	9800	1,16
465	24	65000	12400	2,00
480	31	69300	16000	1,68
495	38	69900	19600	1,60
510	46	70300	23700	1,66
525	52	70500	26800	1,49
540	57	74200	29400	1,65
555	63	76600	32500	1,44
570	67	77500	34600	1,51
600	70	93800	36100	1,48

Pode ser observado na Tabela 16, que assim como ocorrido nos sistemas discutidos anteriormente, o sistema composto pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ simétrico apresentou um longo período de indução, apresentando 13% de conversão somente após 420 minutos (7 horas) de reação.

Porém, diferente do sistema mediado pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, esse sistema forneceu um controle inferior na polimerização. Os índices de polidispersidade oscilaram entre 1,16 e 2,00; enquanto os valores de massa molar alcançaram valores extremamente altos e diferentes dos valores teóricos. No fim de 600 minutos, obteve conversão de 70% de monômero com massa molar de $93.800 \text{ g mol}^{-1}$ e 1,48 de polidispersidade.

A conversão de monômero em função do tempo de irradiação está representada na Figura 49. Com base nisso, foi possível estabelecer a ordem da reação bem como a constante de polimerização. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ em função do tempo de reação.

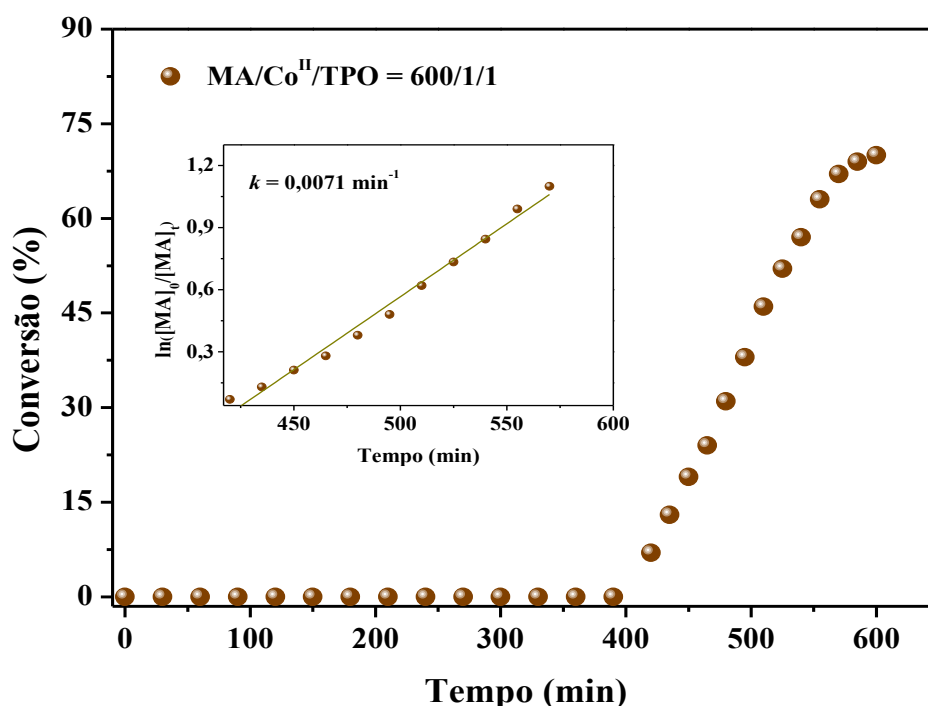


Figura 49. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 600 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ com o tempo de reação.

Fica evidente na Figura 49 o longo período de indução apresentado por esse sistema. No entanto, após esse período a polimerização ocorreu de forma relativamente rápida, levando pouco menos de 200 minutos para fornecer 70% de conversão de monômero. O gráfico inserido

na Figura 49 indica uma dependência linear de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de irradiação, mostrando que a polimerização segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. O coeficiente angular extraído da curva indica uma constante de polimerização para este sistema de $k_{obs} = 7,1 \text{ min}^{-1}$.

O gráfico contido na Figura 50 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero.

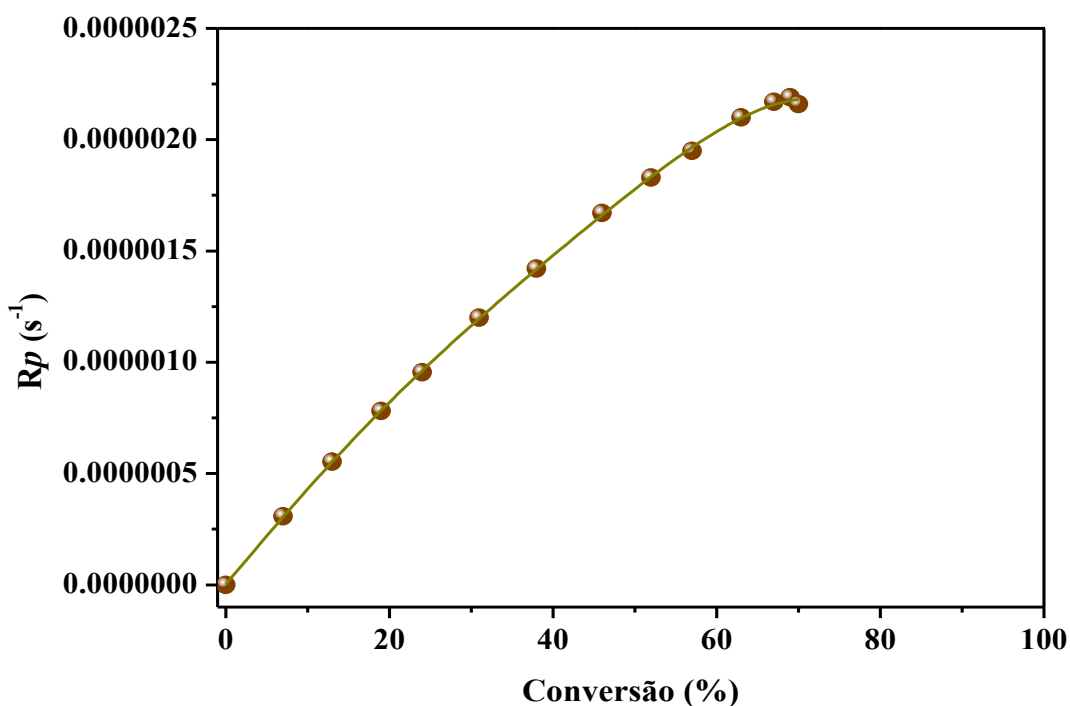


Figura 50. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(Salen-metil)]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.

A partir do gráfico da dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero (Figura 50) foi possível notar que a polimerização mediada pelo complexo $[Co^{II}(Salen-metil)]$ simétrico apresentou um comportamento semelhante aos sistemas relatados anteriormente, com um aumento inicial na velocidade de polimerização seguido por um processo de auto desaceleração.

4.6.4. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1.

O acompanhamento cinético da *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 foi realizada no intervalo de tempo de 70 minutos, o que corresponde a pouco mais de 1 hora. As alíquotas retiradas durante esse período foram analisadas por FTIR, para obter os valores de conversão de monômero. Nas medidas de FTIR foram monitorados os valores de absorbância da banda atribuída ao estiramento da ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$ presente no monômero MA, que ocorre em 1635 cm^{-1} .

A Figura 51 contém o espectro de FTIR obtido para as alíquotas t_0 a t_{12} , ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} .

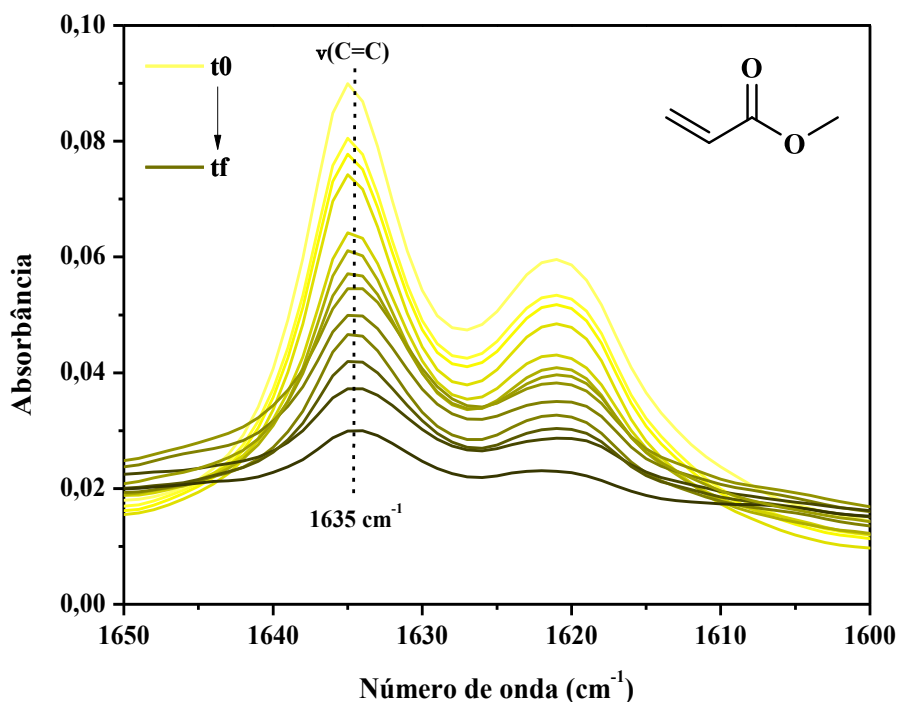


Figura 51. Espectro de FT-IR das alíquotas t_0 a t_{12} ampliado na região de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

Na Tabela 17 são observados os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade (Đ) obtidos durante o acompanhamento cinético para a *foto*-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ simétrico.

Tabela 17. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 230 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, th}$	$\bar{D}$
0	0	-	-	-
10	12	82800	6200	1,89
20	19	83200	9800	1,68
25	27	88300	13900	1,60
30	36	90600	18600	1,66
35	46	91600	23700	1,62
40	55	92000	28400	1,55
45	61	92200	31500	1,75
50	67	96500	34600	1,42
55	73	98000	37700	1,63
60	78	99000	40300	1,61
70	79	112300	40800	1,46

A partir dos dados representados na Tabela 17, foi notado que o sistema mediado pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ simétrico apresentou um comportamento diferente dos sistemas discutidos anteriormente – mediado pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ simétricos. Esse sistema foi caracterizado por um período de indução quase nulo, fornecendo 12% de conversão nos minutos iniciais de irradiação (10 minutos). Após pouco mais de uma hora (70 minutos), obteve 70% de conversão com massa molar de 112.300 g mol⁻¹ e polidispersidade de 1,46.

No entanto, os índices de polidispersidade se mantiveram em valores elevados ($1,89 < \bar{D} < 1,42$) quando comparados aos demais sistemas, em especial o sistema mediado pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$. Além do mais, os altos valores de massa molar e a sua incompatibilidade com os valores teóricos indicam um menor controle na polimerização.

O gráfico representado na Figura 52 mostra a conversão de monômero em função do tempo de irradiação. A partir desse gráfico foi deduzido a ordem da reação e extraído a constante de polimerização. A dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ em função do tempo de reação está representado no gráfico inserido.

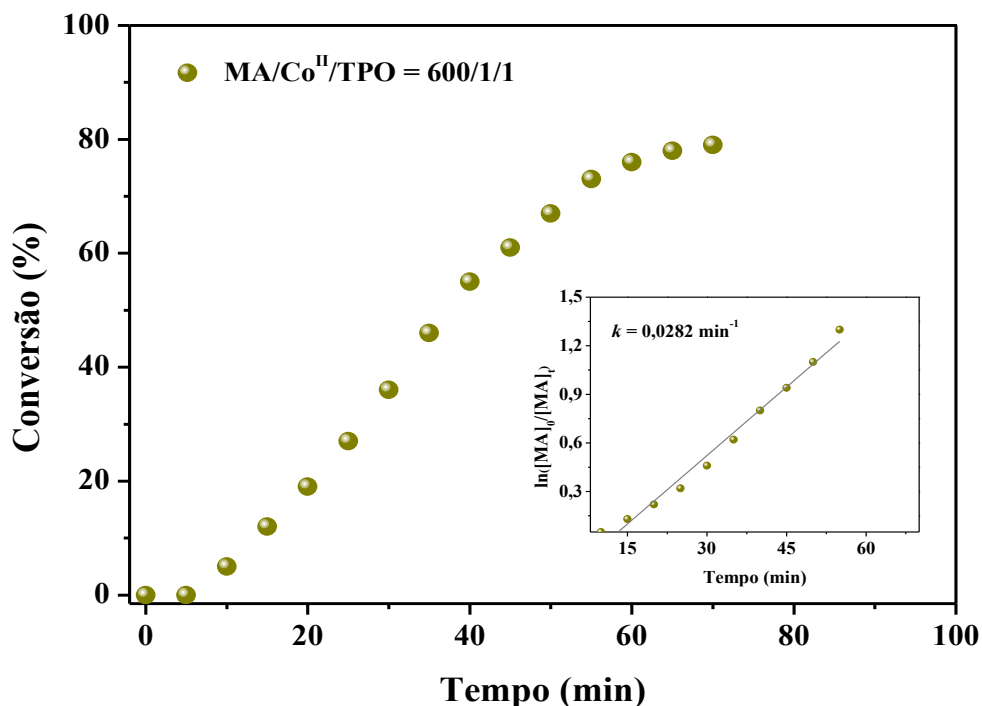


Figura 52. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo [Co^{II}(*Salen-etoxi*)] simétrico na razão molar [MA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 70 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação.

A Figura 52 mostra a diferença no tempo de indução e tempo total de polimerização apresentada por esse sistema em relação aos demais, onde com apenas 10 minutos já havia apresentado 12% de conversão e com 70 minutos transcorridos a polimerização já havia se completado. A dependência linear de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de polimerização indica que a polimerização segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. A constante de polimerização observada para este sistema foi de $k_{obs} = 28,2 \text{ min}^{-1}$.

A dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero está representada no gráfico da Figura 53.

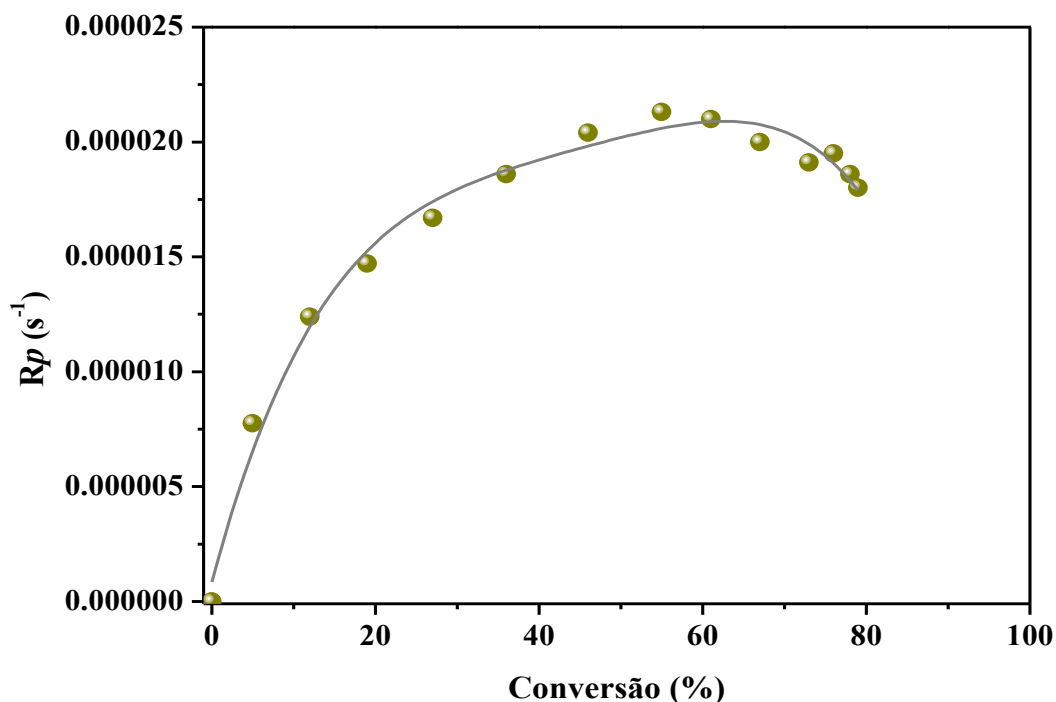


Figura 53. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-etoxi})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.

A partir da curva obtida na Figura 53 vemos que nos minutos iniciais, ocorre o processo de *autoaceleração* provocado pela alta viscosidade do meio polimérico. Nos minutos finais foi observado um processo de *auto-desaceleração*, assim como ocorreu nos sistemas discutidos anteriormente.

4.6.5. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(\text{Salen-cloro})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1.

A *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(\text{Salen-cloro})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 apresentou um intervalo de tempo 300 minutos, o equivalente a 5 horas de reação. Para o acompanhamento cinético, foram retiradas alíquotas durante todo o tempo de polimerização. A absorbância da banda atribuída ao estiramento da ligação vinílica $\nu(C=C)$ presente no monômero MA foi monitorada e, então, a partir dos valores obtidos foi calculado os valores de conversão correspondentes. O espectro FTIR obtido para as alíquotas t_0 a t_{12} , ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} está representado na Figura 54.

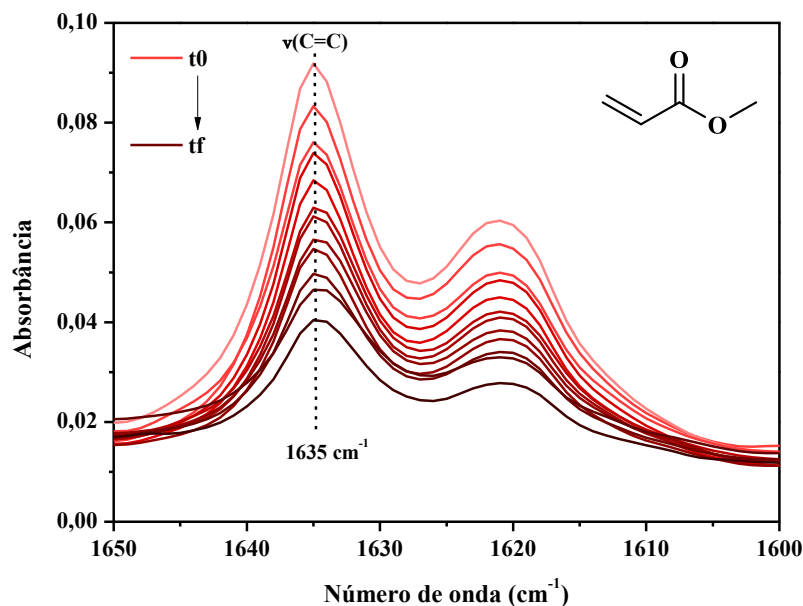


Figura 54. Espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm^{-1} para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) obtidos durante o acompanhamento cinético estão representados na Tabela 18.

Tabela 18. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 510 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, \text{th}}$	$\mathcal{D}$
0	0	-	-	-
120	10	6000	5200	1,40
150	14	11000	7200	1,76
165	21	31400	10800	1,54
180	29	35000	15000	1,82
195	34	41000	17500	1,80
210	44	49000	22700	1,90
240	50	61000	25800	1,66
255	56	62000	28900	1,72
270	63	64000	32500	1,67
285	69	68000	35600	1,50
300	71	70000	36600	1,46

É possível notar na Tabela 18 que o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ simétrico não apresenta um período de indução muito extenso. Com cerca de 120 minutos, ou 2 horas de reação, foi obtido polímero com 10% de conversão de monômero, massa molar de 6000 e índice de polidispersidade de 1,40. Com 300 minutos completados, foram convertidos 71% de monômero em polímero com massa molar de 70000 g mol^{-1} e polidispersidade de 1,46. Com relação ao controle obtido na polimerização, pode notar que o sistema apresentou valores de polidispersidade razoáveis, variando entre 1,40 e 1,90. No entanto, os valores de massa molar distanciou consideravelmente dos valores teóricos. Assim, com base nesses dados, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ simétrico forneceu um controle inferior ao apresentado pelos primeiros sistemas discutidos.

A conversão de monômero em função do tempo de irradiação está representado na Figura 55. A partir desses dados foi determinado a ordem da reação e o valor da constante de polimerização. O gráfico inserido representa a dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ em função do tempo de reação.

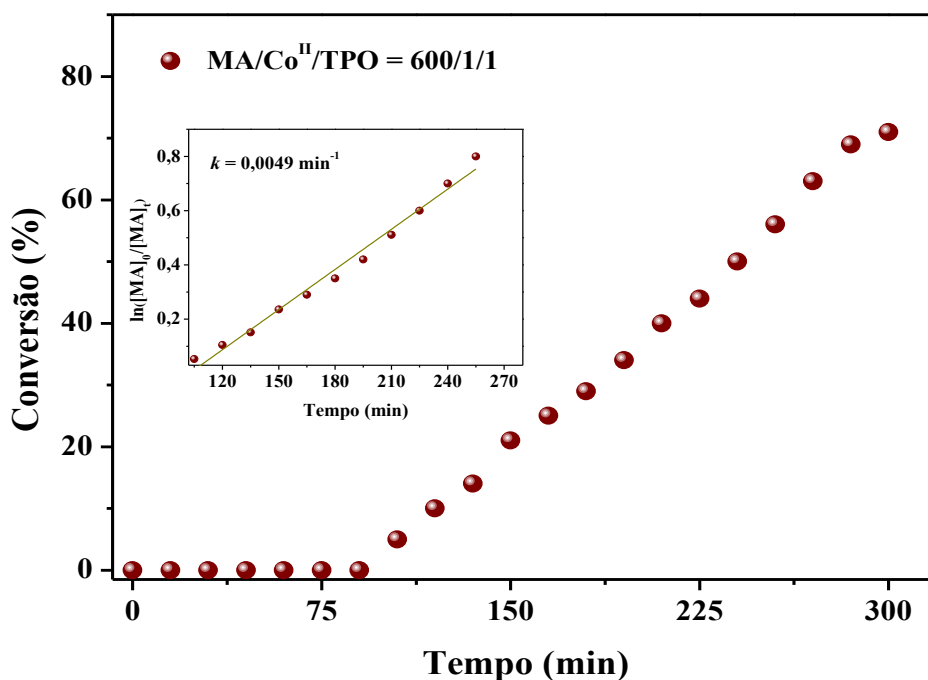


Figura 55. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto-OMRP* do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 300 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ com o tempo de reação.

A Figura 55 corrobora com os dados apresentados na Tabela 18. Também é possível notar no gráfico inserido uma dependência linear de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ em função do tempo de

irradiação, indicando que a polimerização segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. A partir do coeficiente angular encontramos a constante de polimerização para este sistema de $k_{obs} = 4,9 \text{ min}^{-1}$.

Por fim, a Figura 56 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para o sistema aqui relatado.

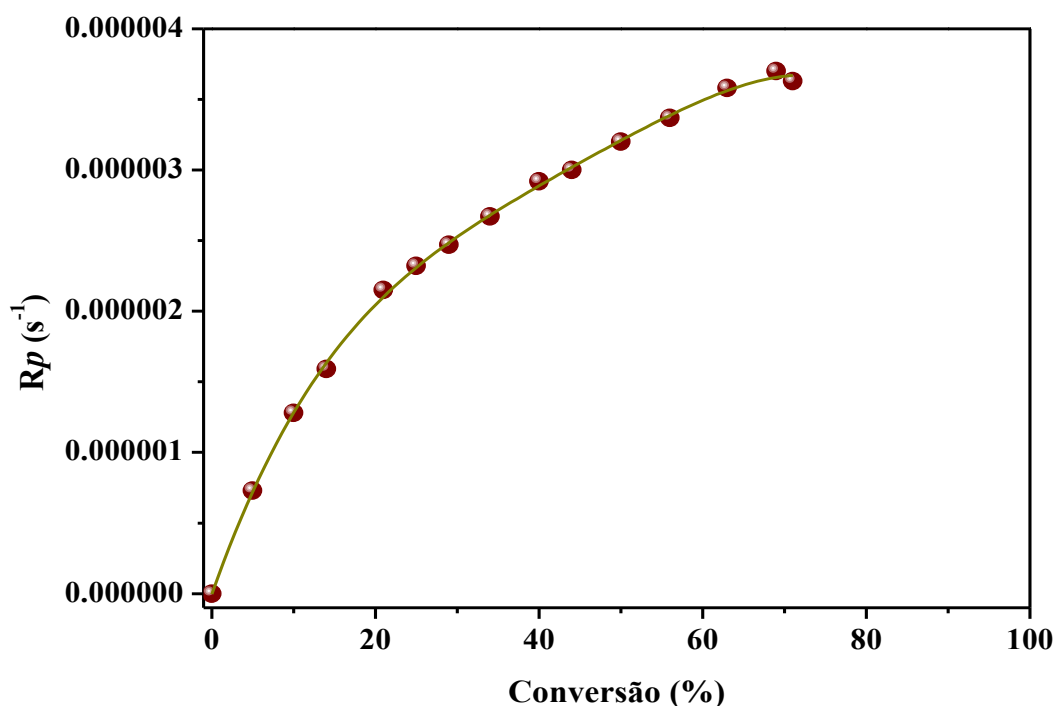


Figura 56. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-cloro})]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 usando TPO como fotoiniciador.

O gráfico obtido na Figura 56 mostra um comportamento semelhante ao anterior. Inicialmente observa a existência de um processo de *autoaceleração*. Já nos instantes finais, é notado a ocorrência de um processo de *auto-desaceleração*.

4.6.6. Comparação entre os diferentes sistemas mediadores para a *foto*-CMRP do Acrilato de Metila (MA) na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1.

Foram realizados estudos cinéticos de *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA) usando os diferentes complexos de cobalto(II) ($[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$, $[Co^{II}(Salen-Fenil)]$, $[Co^{II}(Salen-Metil)]$, $[Co^{II}(Salen-Cloro)]$ e $[Co^{II}(Salen-Etoxi)]$) com o intuito de avaliar a eficiência desses complexos como agentes mediadores.

Os valores relacionados à conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtido na alíquota final para as reações de *foto*-CMRP do MA mediadas pelos complexos simétricos $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$, $[Co^{II}(Salen-Fenil)]$, $[Co^{II}(Salen-Metil)]$, $[Co^{II}(Salen-Cloro)]$ e $[Co^{II}(Salen-Etoxi)]$ usando TPO como fotoiniciador na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1 estão representados na Tabela 18.

Tabela 19. Valores de conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-CMRP do MA para os complexos $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$, $[Co^{II}(Salen-Fenil)]$, $[Co^{II}(Salen-Metil)]$, $[Co^{II}(Salen-Cloro)]$ e $[Co^{II}(Salen-Etoxi)]$ usando TPO como iniciador na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1 a 25°C.

Complexo	Tempo (min)	Conversão (%)	M_n (kg mol ⁻¹)	$M_{n, th}$ (kg mol ⁻¹)	$\bar{D}$
$[Co(Salen-terc-Butil)]$	600	73	33	37	1,13
$[Co(Salen-Fenil)]$	600	70	92	36	1,48
$[Co(Salen-Metil)]$	600	70	94	36	1,48
$[Co(Salen-Cloro)]$	300	71	70	37	1,46
$[Co(Salen-Etoxi)]$	70	79	112	41	1,46

Com base nos valores de conversão e tempo de reação, apresentados na Tabela 19, notou-se que os complexos $[Co(Salen-terc-Butil)]$, $[Co(Salen-Fenil)]$ e $[Co(Salen-Metil)]$ levaram a polimerizações mais lentas e com maiores períodos de indução. Tal comportamento pode ser mais bem observados na Figura 57, que retrata a conversão de monômero e a dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de irradiação.

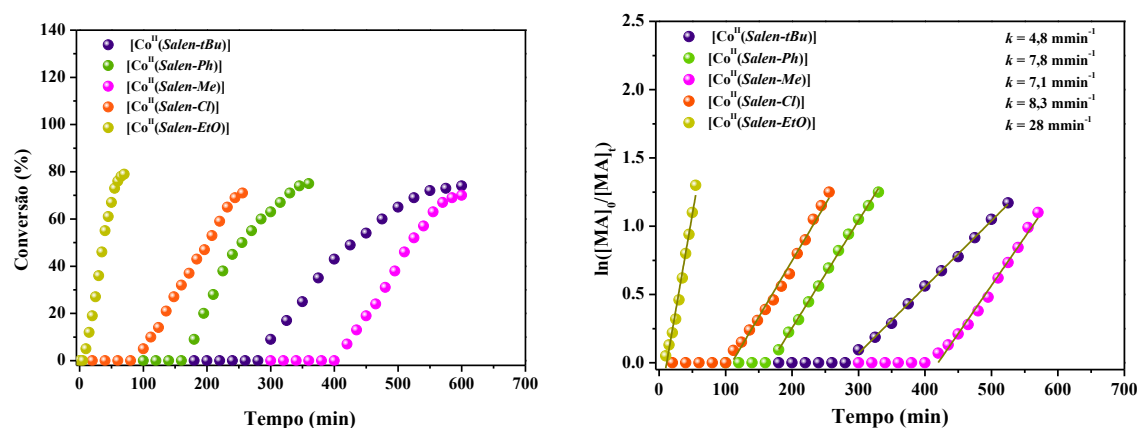


Figura 57. Dependência da (a) conversão de monômero e de (b) $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para os complexos de Co(II) na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 a 25°C.

Compreende-se por período de indução, o período necessário para ocorrer a formação da espécie organocobalto(III), através do acoplamento do radical monomérico ao centro de cobalto(II). Fatores estérico exercem influência direta sobre esse tempo de indução. Complexos contendo ligantes volumosos, como os grupos *terc*-butil e fenil, apresentam maior impedimento estérico, o que dificulta o acesso do radical ao centro metálico e, conseqüentemente, prolonga o período de indução. Além disso, propriedades eletroquímicas também desempenham papel importante. O complexo [Co(Salen-Metil)] apresentou um longo período de indução, o que pode ser atribuído ao seu elevado potencial de oxidação ($E_{pa} = 0,35$ V), dificultando a formação eficiente da espécie organocobalto(III). Em contraste, o complexo [Co(Salen-Etoxi)] exibiu um tempo de indução significativamente menor, possivelmente relacionado ao seu menor potencial de oxidação ($E_{pa} = -0,24$ V), o mais baixo entre os cinco complexos estudados. Esse comportamento sugere que potenciais de oxidação mais negativos favorecem a formação rápida do intermediário organometálico(III), promovendo uma iniciação mais eficiente da polimerização.

No que diz respeito ao controle da polimerização, todos os experimentos de *foto*-CMRP resultaram em polímeros com baixos índices de polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), variando entre 1,13 e 1,48. Esses valores indicam uma distribuição estreita de massas molares, característica de sistemas com bom controle reacional. A Figura 58 representa os valores de polidispersidade e massa molar com a conversão de monômero para os cinco sistemas estudados.

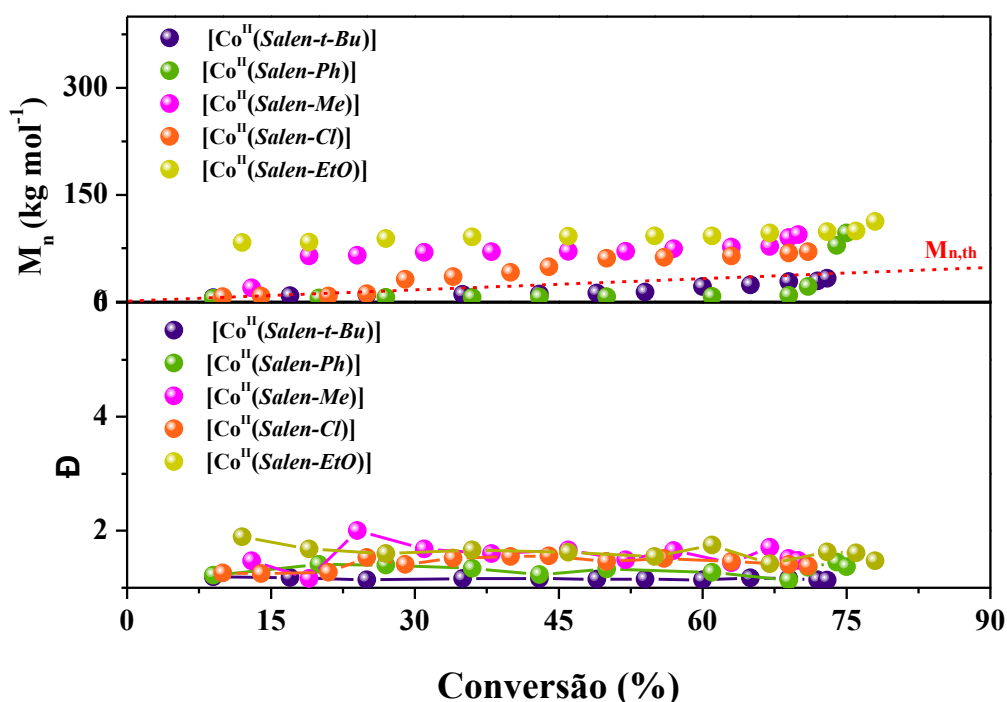


Figura 58. Variação dos valores de massa molar (M_n) e índice de polidispersidade ($\bar{D}$) em função da conversão de monômero para *foto*-OMRP do MA para os complexos de Co(II) na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 a 25°C.

Observa-se na Figura 58 o notável desempenho do complexo $[Co(Salen-terc-Butil)]$ no controle da polimerização, evidenciado pelos baixos índices de polidispersidade, próximos de 1,0 e pela massa molar obtida, alinhada ao valor teórico. Esses resultados indicam um controle superior sobre o crescimento das cadeias poliméricas em comparação aos demais complexos avaliados. De acordo com a literatura, essa característica está associada à presença dos grupos *terc*-butil no ligante, os quais conferem maior densidade eletrônica ao centro metálico. Esse efeito eletrodoador favorece a labilização da ligação Co–C, facilitando o equilíbrio reversível entre as espécies ativas e dormentes durante a polimerização, o que contribui diretamente para a uniformidade das cadeias formadas.^[19]

Por outro lado, os complexos $[Co(Salen-Metil)]$, $[Co(Salen-Fenil)]$, $[Co(Salen-Cloro)]$ e $[Co(Salen-Etoxi)]$ apresentaram controle inferior na polimerização, conforme evidenciado pelos maiores índices de polidispersidade e desvios mais acentuados entre os valores de massa molar teórica e experimental. Essa diferença pode ser atribuída à menor capacidade desses grupos de promover um efeito eletrodoador significativo ao centro metálico e à dificuldade em estabelecer o equilíbrio reversível entre as espécies ativas e dormentes, comprometendo o controle sobre o crescimento das cadeias poliméricas.

5.6.7. Reações de *foto*-CMRP do Acrilato de Metila (MA) mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1.

Após determinar o melhor agente mediador, foram realizados estudos cinéticos de *foto*-CMRP do MA em diferentes razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ para a determinação do melhor sistema. Foram realizados estudos cinéticos nas razões molares de $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/2 e 900/1/1, permitindo investigar o impacto que concentrações mais elevadas de monômero e iniciador teriam sobre o sistema. Os resultados obtidos foram comparados com o sistema já relatado anteriormente ($[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1).

4.6.7.1. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/2.

Para o acompanhamento cinético da *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 foram retiradas alíquotas durante 360 minutos (6 horas). Os valores de absorvância da banda referente ao estiramento da ligação vinílica $\nu(\text{C}=\text{C})$ presente no monômero MA que ocorre em 1635 cm^{-1} foram empregados nos cálculos de conversão de monômero. O espectro FTIR obtido para as alíquotas t_0 a t_{12} , ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} , está representado na Figura 59.

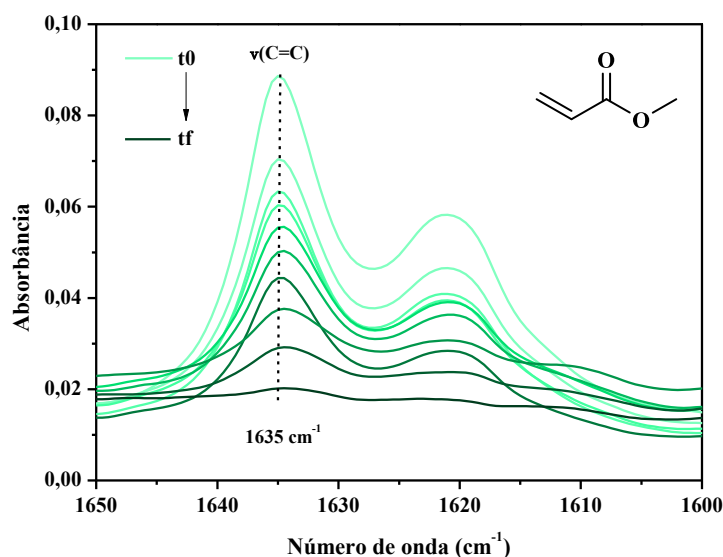


Figura 59. Espectro FT-IR das alíquotas t_0 a t_{12} ampliado na região de $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2, usando TPO como fotoiniciador.

Com base no espectro FT-IR obtido para as alíquotas t0 a t12 (Figura 59), é possível notar, no decorrer da polimerização, o consumo da ligação vinílica através da redução nos valores de absorbância do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$. Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade (Đ) obtidos durante o acompanhamento cinético estão representados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 a 25°C por 360 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, th}$	Đ
0	0	-	-	-
210	13	25000	7800	1,23
225	20	27400	10300	1,21
240	27	27800	13900	1,14
255	37	28400	19000	1,16
270	45	29100	23200	1,16
285	52	30300	26800	1,15
300	58	30500	29900	1,20
315	64	31900	33000	1,17
330	70	32000	36100	1,19
345	74	32100	38200	1,13
360	76	33900	39200	1,14

Os dados cinéticos representados na Tabela 20 e na Figura 60 indicam que na *foto*-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2, o período de indução levou metade do tempo comparado ao sistema utilizando o mesmo complexo na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1. Com 210 minutos foi obtido 13% de conversão de monômero com massa molar de 25.000 e polidispersidade de 1,23. Com 360 minutos, foi obtido 76% de conversão, com massa molar de 33.900 e polidispersidade de 1,14. No entanto, esse sistema foi menos eficiente em relação ao controle quando comparado ao sistema utilizando a razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1. Mesmo assim, esse sistema garantiu um bom controle na polimerização, com índices de polidispersidade variando entre 1,13 e 1,23 e valores de massa molar próximos dos valores teóricos.

A Figura 60 representa a conversão de monômero em função do tempo de irradiação. A partir desses dados foi possível estabelecer a ordem da reação. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ também em função do tempo de reação.

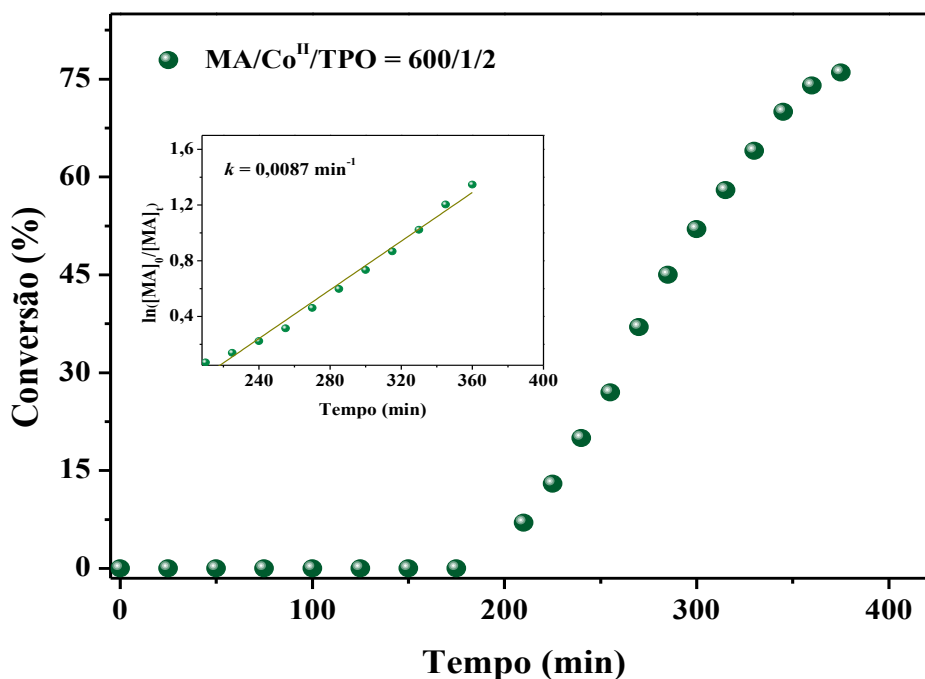


Figura 60. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo [Co^{II}(*Salen-terc-Butil*)] simétrico na razão molar [MA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1 a 25°C por 360 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com o tempo de reação.

O gráfico inserido na Figura 60 indica uma dependência linear de $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ em função do tempo de irradiação, mostrando que a polimerização seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. A constante de polimerização para este sistema, encontrada a partir do coeficiente angular, é de $k_{obs} = 8,7 \text{ min}^{-1}$. Comparando os valores de k_{obs} para os sistemas de razão molar [MA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1 ($k_{obs} = 4,0 \text{ min}^{-1}$) e 600/1/2 ($k_{obs} = 8,7 \text{ min}^{-1}$), foi notado um aumento significativo na constante de polimerização para o sistema com maior concentração de TPO, o que é comprovado pela diminuição no tempo total de polimerização.

A Figura 61 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero.

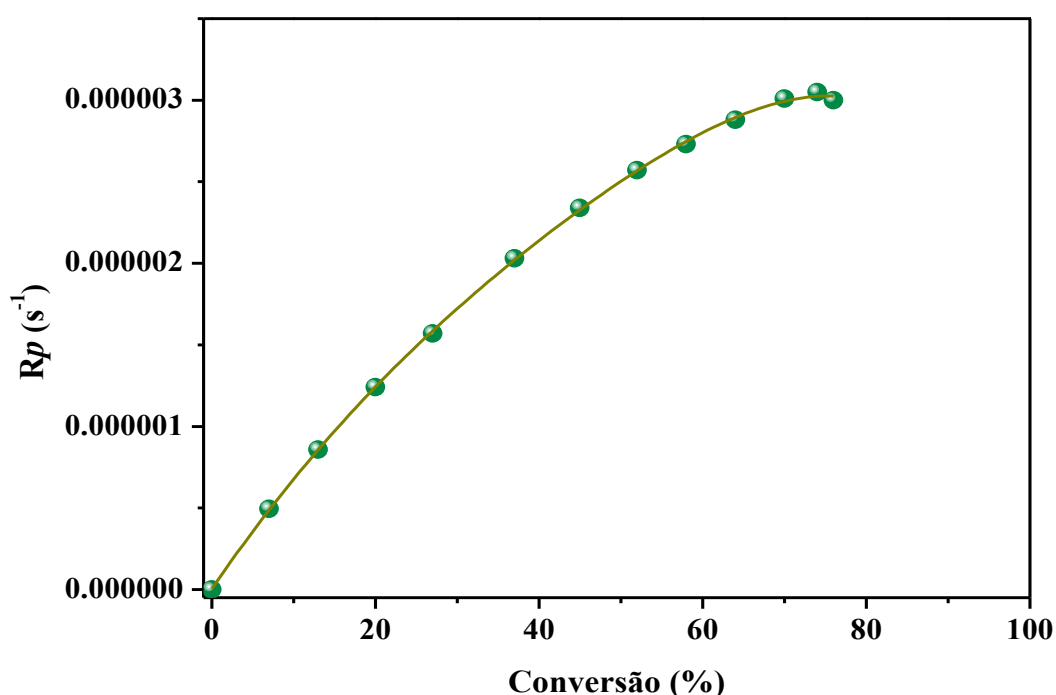


Figura 61. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/2 usando TPO como fotoiniciador.

A curva de R_p em função da conversão de monômero, representada na Figura 61 mostra um processo de *autoaceleração* no decorrer da polimerização que é provocado pelo aumento da viscosidade no meio polimérico.

4.6.7.2. Cinética de *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 900/1/1.

O acompanhamento cinético da *foto*-CMRP do MA mediada pelo complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 900/1/1 foi realizado durante 420 minutos. Nesse intervalo foram retiradas alíquotas e realizadas medidas de FT-IR para os cálculos de conversão. O espectro FTIR obtido para as alíquotas t_0 a t_{12} , ampliado na região de 1600 a 1650 cm^{-1} , está representado na Figura 62.

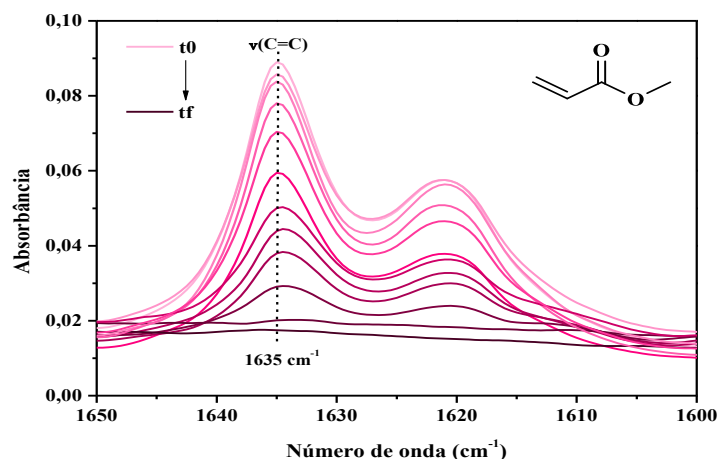


Figura 62. Espectro FT-IR das alíquotas t0 a t12 ampliado na região de 1600 – 1650 cm^{-1} para a *foto*-OMRP do MA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1, usando TPO como fotoiniciador.

Fica evidente no espectro de FT-IR representado na Figura 62 a diminuição nos valores de absorbância do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$, indicando o consumo da ligação vinílica. Na Tabela 21 estão atribuídos os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) obtidos durante o acompanhamento cinético.

Tabela 21. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 360 minutos.

Tempo (min)	Conversão (%)	M_n	$M_{n, th}$	$\mathcal{D}$
0	0	-	-	-
270	12	-	9300	-
285	20	14200	15500	1,46
300	26	18600	20100	1,43
315	33	19400	25500	1,24
330	42	21800	32500	1,18
345	50	23700	38700	1,20
360	61	24000	47200	1,17
375	68	26500	43400	1,18
390	72	28200	55700	1,16
420	76	44500	58800	1,20

De acordo com os dados representados na Tabela 21, a *foto*-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 demonstrou ser relativamente rápida em comparação ao sistema de molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1. Com um período de indução de cerca de 210 minutos e um total de 360 minutos de polimerização até a completa gelificação da mistura polimérica, ao final foi obtido 81% de conversão de monômero com massa molar de 44.500 e polidispersidade de 1,20. Porém, ao aumentar a quantidade de monômero no meio polimérico pode gerar um descontrole nas características do polímero. Tal descontrole foi notado através dos valores de massa molar incompatíveis com os valores teóricos e dos maiores valores de polidispersidade quando comparados ao sistema utilizando a razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1.

A conversão de monômero em função do tempo de irradiação e o gráfico inserido (dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ em função do tempo de reação) estão representados na Figura 63.

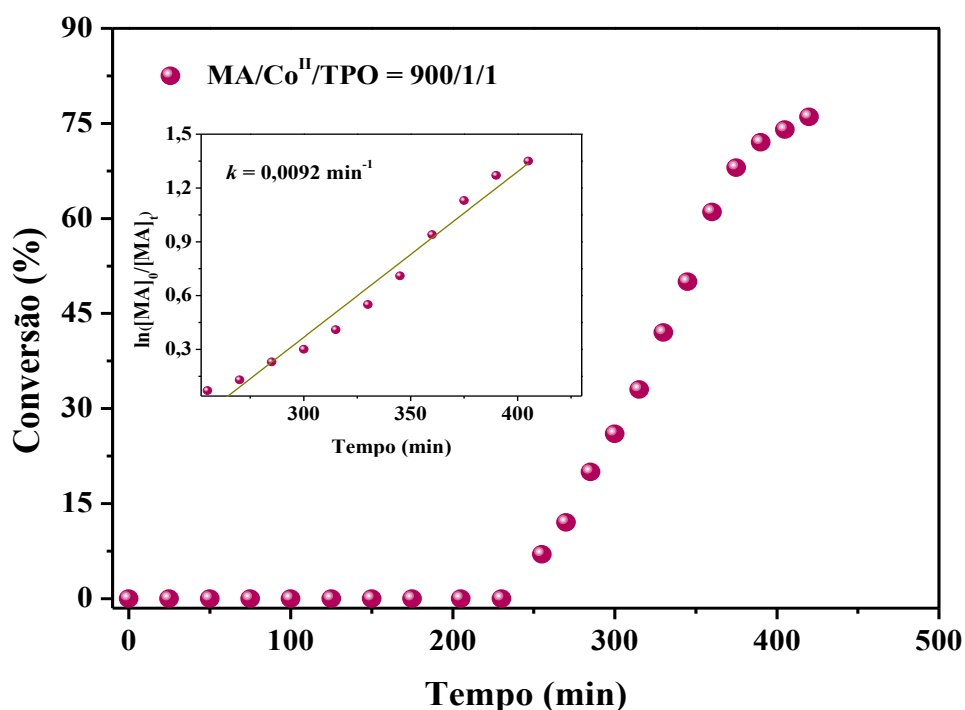


Figura 63. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 360 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ com o tempo de reação.

A partir do gráfico inserido na Figura 63 pode ser notado uma dependência linear entre $\ln([\text{MA}]_0/[\text{MA}]_t)$ e o tempo de irradiação. Essa dependência linear indica que a polimerização

seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. A partir do coeficiente angular foi encontrado a constante de polimerização para este sistema de $k_{obs} = 9,2 \text{ min}^{-1}$.

Comparando os três sistemas mediados pelo complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ (sistemas de razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1), é observado um aumento na constante de polimerização para os sistemas com maior concentração de TPO e maior concentração de monômero. Isso porque maiores concentrações de radicais e monômero proporciona um processo de polimerização mais acelerado. No entanto, uma polimerização mais rápida leva a processo menos controlado, o que foi evidenciado pelos altos valores de polidispersidade e valores de M_n diferentes dos valores teóricos.

A Figura 64 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero.

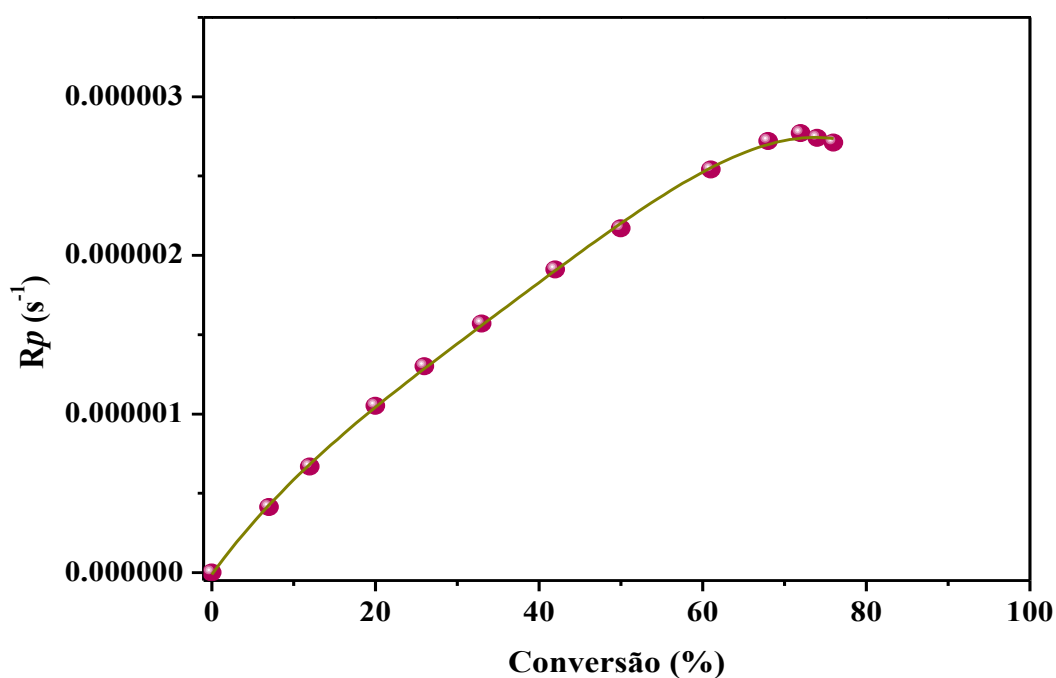


Figura 64. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-CMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 usando TPO como fotoiniciador.

Na Figura 64 foi notado que a dependência de R_p em função da conversão de monômero para este sistema seguiu o mesmo comportamento apresentado nos demais sistemas, apresentando um processo de *autoaceleração* seguido por *autodesaceleração*.

4.6.8. Comparação entre os sistemas de *foto*-CMRP do Acrilato de Metila (MA) em diferentes razões molares $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.

Os valores referentes à conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtido para as reações de *foto*-CMRP do MA mediadas pelo complexo simétrico $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ usando TPO como fotoiniciador nas razões molares $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1 estão resumidos na Tabela 22.

Tabela 22. Valores de conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-CMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ usando TPO como iniciador na razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/1; 600/1/2 e 900/1/1 a 25°C.

$[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_n (x10^3)$	$M_{n, th} (x10^3)$	$\bar{D}$
600/1/1	600	73	33	37	1,13
600/1/2	360	76	34	39	1,14
900/1/1	420	76	45	59	1,20

Com base nos dados da Tabela 22 e conforme ilustrado na Figura 65, observa-se que o aumento da concentração do iniciador TPO (razão molar $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 600/1/2) resultou em um acréscimo significativo na velocidade de polimerização, reduzindo o tempo total de reação pela metade (76% de conversão de monômero em 360 minutos). Da mesma forma, ao elevar a quantidade de monômero ($[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$: 900/1/1), também foi observado um aumento na taxa de polimerização, atingindo 76% de conversão após 420 minutos de irradiação.

O aumento na velocidade de polimerização refletiu-se diretamente nos valores de constantes de polimerização, k_{obs} , sendo que os sistemas com maiores concentrações de monômero e iniciador apresentaram os maiores valores dessa constante.

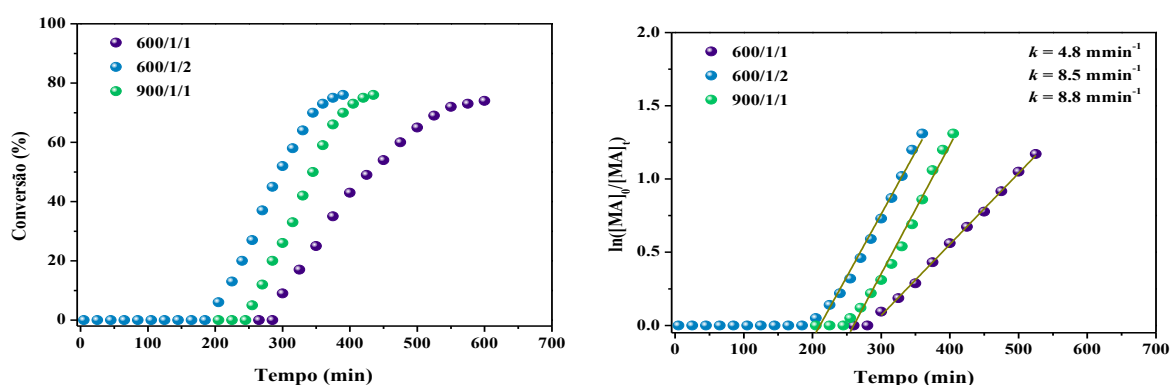


Figura 65. Dependência da (a) conversão de monômero e de (b) $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para *foto*-OMRP do MA para o complexo $[Co^{II}(Salen-terc-Butil)]$ nas razões molares $[MA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.

Ainda, nota-se na Figura 66, que o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ forneceu um bom controle na polimerização em todas as razões molares testadas, apresentando valores de massa molar próximos dos valores teórico e índices de polidispersidade muito próximos de 1. No entanto, o sistema composto pela razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1 apresentou um controle levemente superior em relação aos demais, especialmente quando comparado ao sistema de razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 900/1/1.

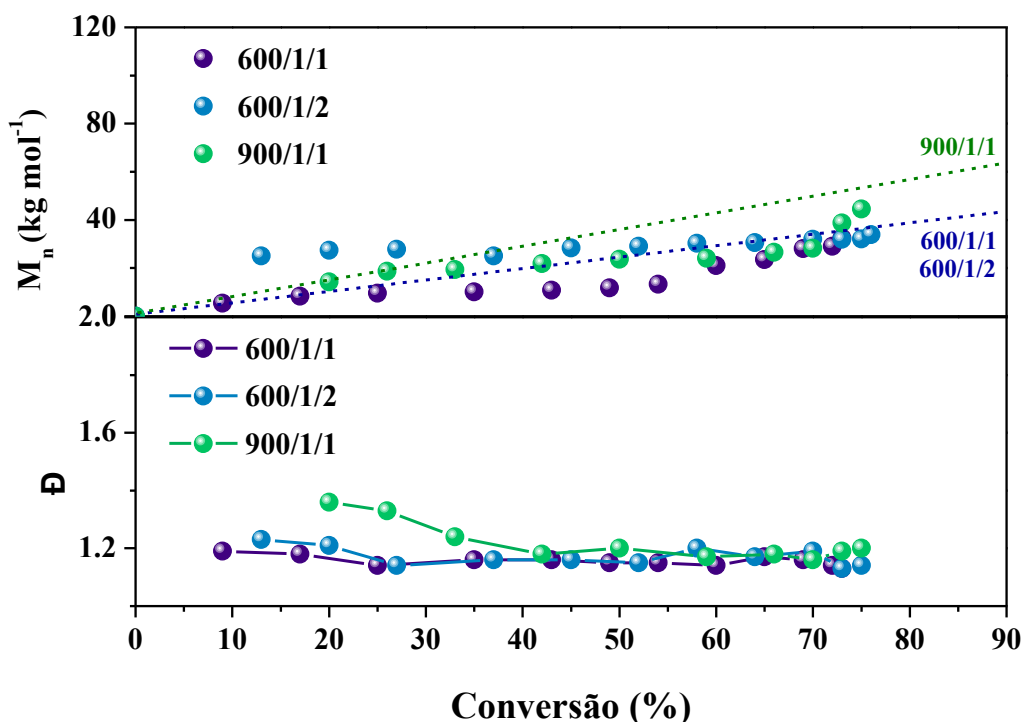


Figura 66. Variação dos valores de massa molar (M_n) e índice de polidispersidade ($\bar{D}$) em função da conversão de monômero para *foto*-OMRP do MA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ nas razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1, 600/1/2 e 900/1/1.

Reações de CMRP com maior concentração de radicais e monômero leva a um processo de polimerização mais rápido e, portanto, menos controlado. Um processo mais rápido pode levar a conversão incompleta de $\text{Co}(\text{II})$ em $\text{Co}(\text{III})$ (espécie dormente), assim, poucas frações dos centros de cobalto podem atuar como mediadores no processo de propagação da cadeia polimérica. [10, 19, 86]

No entanto, uma menor concentração de radicais proporciona um processo mais lento e controlado, podendo seguir por um mecanismo de controle RD. Nesse mecanismo, ocorre o efeito do “radical persistente”, gerando um equilíbrio entre espécies ativas e dormente e

reduzindo a concentração de radicais no meio polimérico. Portanto, evita o surgimento de reações secundárias e de terminação.^[32]

4.6.9. Determinação da constante de equilíbrio, K_{eq} , entre as espécies Co(II)/Co(III) e possível mecanismo de polimerização.

A determinação da constante de equilíbrio, K_{eq} , entre as espécies de Co(II) e Co(III) nos sistemas de *foto*-CMRP é fundamental para determinar o mecanismo de controle – RD ou DT. De acordo com a literatura, em sistemas com valores de K_{eq} menores do que 10^6 , pode não ocorrer de forma eficiente o acoplamento entre os radicais e o complexo de cobalto(II), levando a um sistema pouco controlado. Um valor de K_{eq} superior a 10^{10} leva a um mecanismo de controle DT, visto que a dissociação da espécie organocobalto(III) com liberação dos radicais é dificultada. Por fim, sistemas que apresentam K_{eq} entre 10^6 e 10^{10} pode seguir um mecanismo RD, conforme está ilustrado na Figura 67.^[87]

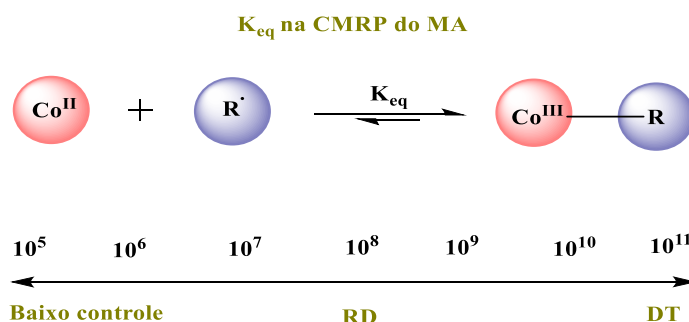


Figura 67. Esquema ilustrativo da relação entre o mecanismo de controle em reações de CMRP e os valores de K_{eq} entre espécies Co(II) e Co(III). (Fonte: adaptado de WANG, F. S.; et al, 2016)

Para determinação do valor de K_{eq} foi realizado um acompanhamento por espectroscopia no UV-Vis da solução dos complexos de Co(II) e TPO em diclorometano, na razão molar $[Co^{II}]/[TPO]$: 1/1. Primeiramente, foi realizada uma medida da solução no UV-Vis e, então, ela foi levada ao fotorreator contendo as lâmpadas de comprimento de onda de 390 nm, responsáveis pela fotoclivagem do TPO. Após um tempo, foi realizado novamente a medida no UV-Vis. Esse processo foi repetido até que não se observou mudanças nas transições do tipo MLCT dos complexos em estudo.^[88]

A Figura 68 contém os espectros no UV-Vis dos quatro complexo de cobalto na razão molar $[Co^{II}]/[TPO]$: 1/1 em diclorometano, ampliado na região de 380-600nm. O gráfico

inserido contém a mudança na concentração de Co(II) para Co(III) durante o tempo de irradiação.

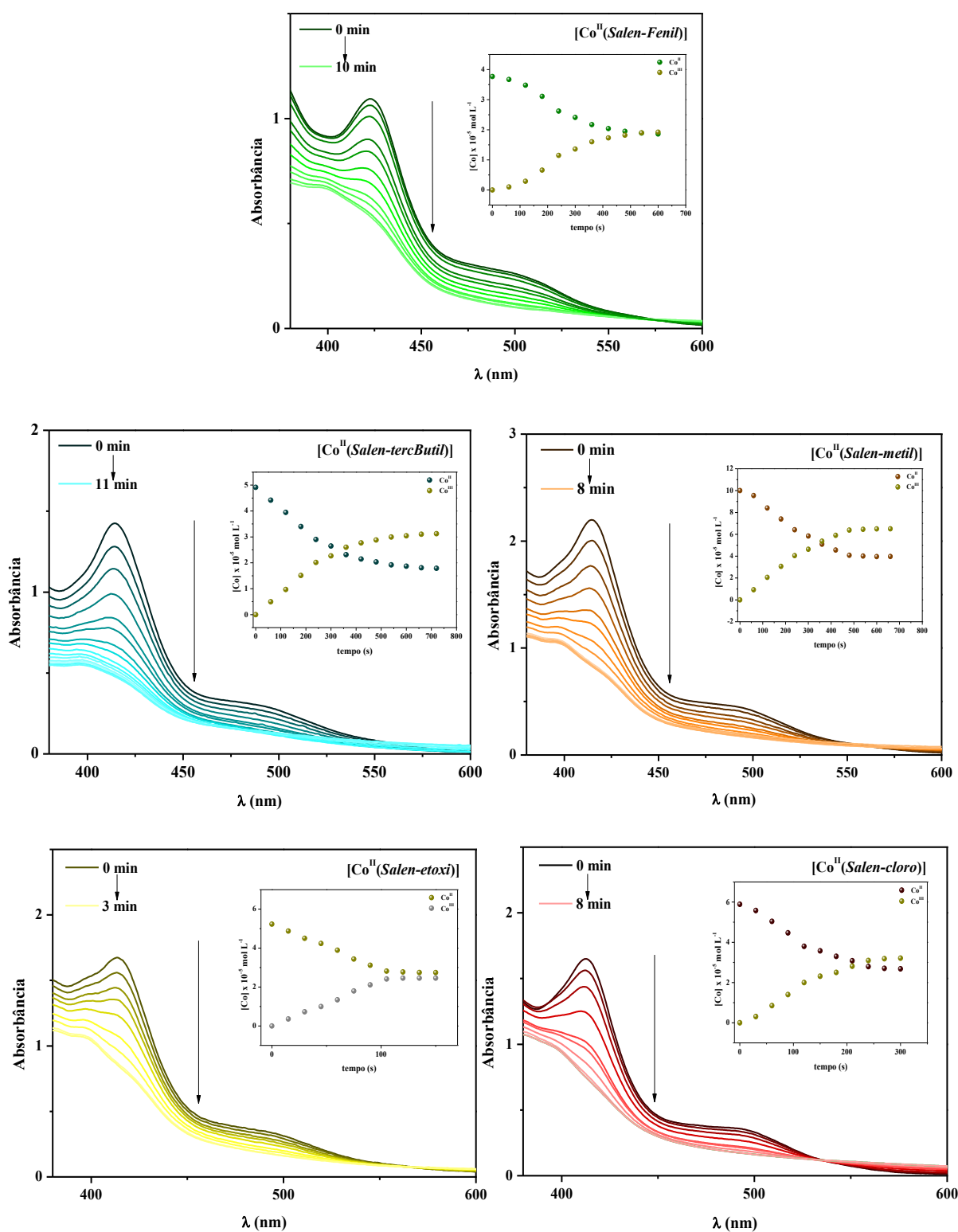


Figura 68. Espectros no UV-Vis ilustrando a formação da espécie Co(III) durante o período de indução da *foto*-CMRP do MA. Gráfico inserido: mudança na concentração de Co(II) para Co(III) durante o tempo de irradiação.

Com base nos valores de absorvância das bandas referentes as transições MLCT (Figura 68) e nos valores de absorvidade molar (Figura 27), foram calculados os valores de concentração molar das espécies de Co(II) e Co(III), usando as equações abaixo:

$$[\text{Co}^{\text{II}}] = \frac{|\text{Abs}|}{\varepsilon} \quad [5]$$

$$[\text{Co}^{\text{III}}] = [\text{Co}^{\text{II}}]_0 - [\text{Co}^{\text{II}}]_t \quad [6]$$

Pode ser notado na Figura 68 a diminuição da banda referente a transição MLCT, que também pode ser evidenciado no gráfico inserido, bem como o aumento na concentração de Co(III). Com as concentrações das espécies Co(II) e Co(III), foi determinado a constante de equilíbrio de acordo com a equação abaixo e os valores estão representado na Tabela 23:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Co}^{\text{III}}]}{[\text{Co}^{\text{II}}]} \frac{k_p}{\text{slope}} \quad [7]$$

Tabela 23. Constantes de equilíbrio, K_{eq} , e razão $[\text{Co}^{\text{II}}]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}]$ para a *foto*-CMRP do MA mediada pelos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$.

Complexo	$[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Co}^{\text{III}}]$	K_{eq}
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$	1,74	$2,3 \times 10^6$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$	1,03	$1,2 \times 10^6$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$	1,64	$2,0 \times 10^6$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$	0,91	$2,8 \times 10^5$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$	1,19	$2,1 \times 10^6$

Os valores de K_{eq} representado na Tabela 23 indicam que os sistemas mediados pelos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ podem seguir um mecanismo de controle RD, com destaque para o $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ que apresentou maior valor de K_{eq} . Enquanto, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$ tende a fornecer pouco controle devido a conversão incompleta de Co^{II} em Co^{III} . Portanto, o melhor controle apresentado na *foto*-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ está de acordo com o valor de K_{eq} atribuído a este complexo. Além disso, é possível perceber que os valores de K_{eq} aumentam seguindo o aumento nos valores de $E_{1/2}$ obtidos no tratamento dos dados de voltametria cíclica (seção 4.3.1), indicando melhor conversão da espécie de Co(II) em Co(III).^[87]

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

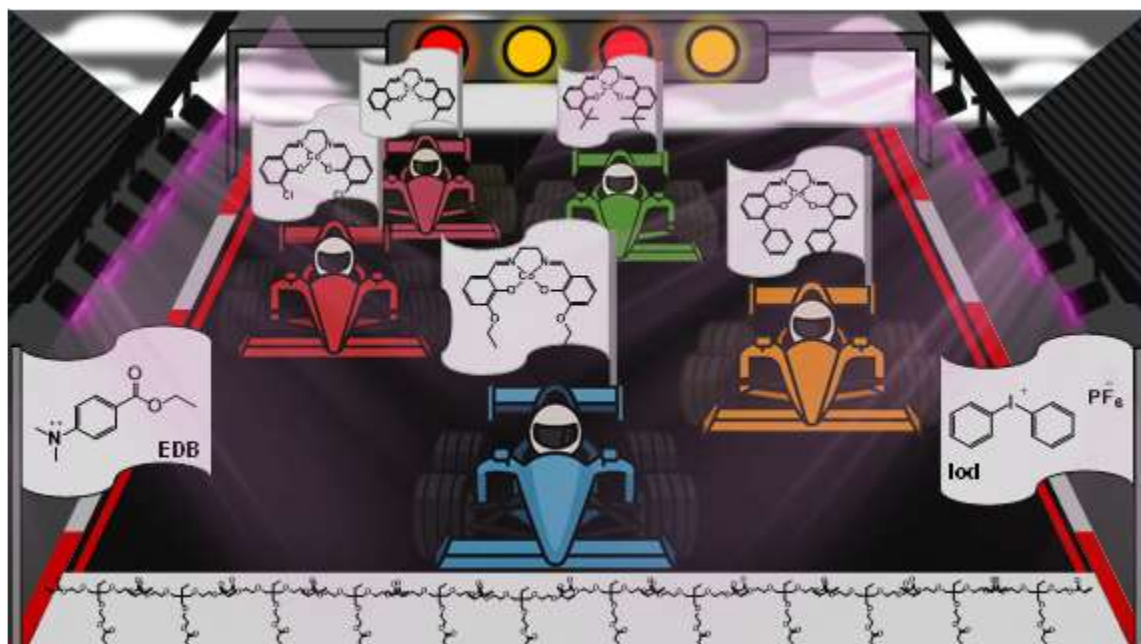
Para a obtenção dos complexos de cobalto(II) simétrico – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$, e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ – foram sintetizados os ligantes simétricos tetradentados *Salen-Fenil*, *Salen-terc-Butil*, *Salen-metil*, *Salen-etoxi* e *Salen-cloro*. Todos os ligantes foram caracterizados por FTIR, UV-Vis e RMN ^1H . Os complexos foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica e MALDI-TOF. Após a síntese e caracterização dos complexos de cobalto(II) simétricos, foi realizado a *foto*-CMRP do acrilato de metila (MA) utilizando os complexos sintetizados como agentes mediadores.

O estudo comparativo entre os diferentes agentes mediadores na *foto*-CMRP do MA utilizando o TPO como fotoiniciador na razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]:600/1/1$, foi possível perceber um maior controle na *foto*-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$. A constante de equilíbrio encontrada para esse complexo foi de $1,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, indicando um mecanismo de controle RD. Os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$, e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ forneceram $K_{\text{eq}} = 7,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$; $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ e $6,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$; respectivamente; indicando um baixo controle na polimerização.

O estudo de *foto*-CMRP nas diferentes razões molares $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]:600/1/1$, $600/1/2$ e $900/1/1$, leva a concluir que maiores concentrações de TPO e monômero proporcionam um menor controle na *foto*-CMRP. Isso ocorre, pois, maiores concentrações de radicais e monômero leva a um processo de polimerização mais rápido e menos controlado, pois pode haver a conversão incompleta de Co(II) em Co(III). Em contrapartida, foi notado um melhor controle no sistema utilizando menor concentração de monômero e TPO (razão molar $[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]:600/1/1$), visto que uma menor concentração de radicais proporciona um processo mais lento e controlado, podendo seguir por um mecanismo de controle RD. Tal comportamento está de acordo com os valores de $k_{\text{obs}} = 3 \text{ min}^{-1}$ ($[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de $600/1/1$), $k_{\text{obs}} = 6,6 \text{ min}^{-1}$ ($[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de $600/1/2$) e $k_{\text{obs}} = 12 \text{ min}^{-1}$ ($[\text{MA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de $900/1/1$), indicando um aumento na velocidade de polimerização para os sistemas com maiores concentrações de TPO e monômero.

PARTE II

UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Co(II) COORDENADOS A BASES DE SCHIFF DO TIPO *SALEN* COMO FOTOCATALISADORES NA *FOTO*-FRP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

RESUMO

Os complexos de Co(II), apesar de seu potencial como alternativas econômicas aos sistemas de metais nobres, permanecem pouco explorados como fotocatalisadores (PCs) na fotopolimerização por radicais livres (FRP). Neste estudo, uma série de complexos de Co(II) contendo bases de Schiff simétricas ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$) – sintetizada e caracterizada por espectroscopias FTIR, UV-Vis e de fluorescência, espectrometria de massas MALDI-TOF e voltametria cíclica – foi avaliada em termos de desempenho fotocatalítico. Eles foram aplicados em sistemas foto-iniciadores de três componentes com etil 4-(dimetilamino)benzoato (EDB) e hexafluorofosfato de difeniliodônio (Iod) para a FRP do triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano (TMPETA) sob irradiação por LEDs UV, violeta e azul. Os complexos de Co(II) permitiram uma polimerização eficiente sob condições otimizadas, alcançando altas conversões sem período de inibição sob irradiação UV. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou eficiência fotocatalítica superior em todos os comprimentos de onda testados. Esse desempenho aprimorado é atribuído a uma combinação sinérgica de suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas únicas. O mecanismo proposto foi sustentado por experimentos de fotólise, dados da literatura e cálculos de energia livre, indicando o envolvimento de vias tanto oxidativas quanto redutivas.

Palavras-chave: complexo de cobalto; base de Schiff; fotocatalizador; irradiação LED; fotopolimerização.

ABSTRACT

Co(II) complexes, despite their potential as cost-effective alternatives to noble-metal systems, remain underexplored as photocatalysts (PCs) in free radical photopolymerization (FRP). In this study, a series of Co(II) complexes bearing symmetrical Schiff bases ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$) – synthesized and characterized by FTIR, UV-Vis, and fluorescence spectroscopies, MALDI-TOF mass spectrometry and cyclic voltammetry – it was evaluated in terms of photocatalytic performance. They were applied in three-component photoinitiating systems with ethyl 4-(dimethylamino)benzoate (EDB) and diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) for the FRP of trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (TMPETA) under UV, violet, and blue LED irradiation. Co(II) complexes enabled efficient polymerization under optimized conditions, reaching high conversions without an inhibition period under UV irradiation. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ exhibited superior photocatalytic efficiency across all tested wavelengths. This enhanced performance is attributed to a synergistic combination of its unique structural, electronic, and electrochemical properties. The proposed mechanism was supported by photolysis experiments, literature data, and free energy calculations, indicating the involvement of both oxidative and reductive pathways.

Keywords: cobalt complex; Schiff base; photocatalyst; LED irradiation; photopolymerization.

1 INTRODUÇÃO

1.1. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP)

A polimerização via radicais livres se desenvolve através de um mecanismo em cadeia, que consiste basicamente em três etapas: (i) iniciação, (ii) propagação e (iii) terminação. Na (i) etapa de iniciação, após a clivagem homolítica do iniciador ocorre a formação de espécies radiculares, que por conseguinte são adicionadas às ligações duplas carbono-carbono das moléculas de monômeros gerando o radical monomérico, também chamado de espécie ativa. O iniciador pode se decompor térmica ou fotoquimicamente. Iniciadores térmicos geralmente apresentam em sua estrutura o grupamento azo, no qual havendo a clivagem homolítica da ligação carbono-nitrogênio ocorrerá a geração de radicais centrados no carbono; ou peróxido, que após a homólise da ligação oxigênio-oxigênio haverá a formação de radicais centrados no oxigênio. Alguns iniciadores térmicos clássicos utilizados em reações de polimerização radicalar que possuem o grupamento azo e peróxido, respectivamente, são o AIBN (2,2'-Azobis(2-metil-propanonitrila)) e o BPO ((peróxido de benzoíla). (Figura 69) ^[89]

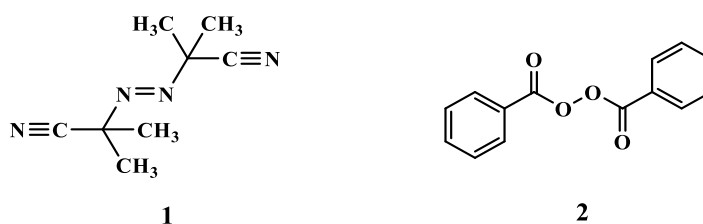


Figura 69. Estruturas dos iniciadores térmicos AIBN (1) e BPO (2) utilizados em reações de polimerização radicalar. (fonte: autoria própria)

A etapa de iniciação também pode ser gerada com o uso de fotoiniciadores (PI). Neste caso, a energia necessária para ocorrer a clivagem homolítica do iniciador é proveniente de um fóton de luz (hv). Com a incidência de luz, o PI é convertido em espécies radiculares, chamadas de radical monomérico, que na presença de monômero desencadearão a polimerização. ^[90, 91]

Após a geração do radical monomérico, haverá o crescimento da cadeia polimérica por meio de sucessivas adições de unidades monoméricas ao centro radical. Esta etapa é denominada de (ii) etapa de propagação. ^[92] Os monômeros utilizados em reações de polimerização via radicais livres possuem insaturações em sua estrutura e, portanto, a adição radicalar ocorre na ligação dupla carbono-carbono existente no monômero. ^[93]

Existe uma vasta gama de monômeros vinílicos utilizados em reações de polimerização radicalar, tais como acetato de vinila (VAc), acrilato de metila (MA), acrilato de butila (BA),

metacrilato de metila (MMA), cloreto de vinila (VC), estireno, entre outros. A Figura 70 contém a representação estrutural de alguns monômeros utilizados em polimerização radicalar.

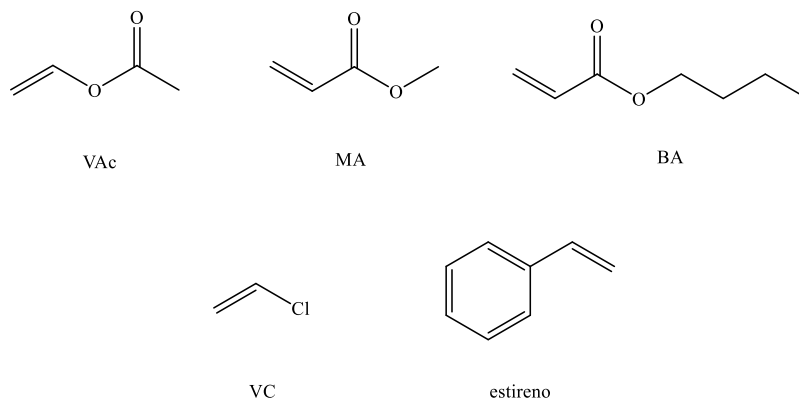


Figura 70. Estruturas de alguns dos monômeros mais utilizados em reações de polimerização radicalar. (fonte: autoria própria)

Finalmente, na (iii) etapa de terminação o crescimento da cadeia polimérica é interrompido através da extinção de seu centro ativo. A terminação pode ocorrer pelo mecanismo de recombinação ou de desproporcionamento.

No mecanismo de terminação por recombinação ocorre o acoplamento de duas cadeias poliméricas resultando em um polímero de alta massa molar. Já na terminação por desproporcionamento o centro ativo é eliminado através da abstração de um β -hidrogênio de uma cadeia polimérica por outra. Monômeros que apresentam grupos laterais volumosos levam ao mecanismo de terminação por desproporcionamento, já que o impedimento estérico existente dificulta a aproximação dos centros ativos de duas cadeias. ^[94]

O mecanismo de Polimerização Radicalar Livre em suas três etapas (iniciação, propagação e terminação), está representado na Figura 71.

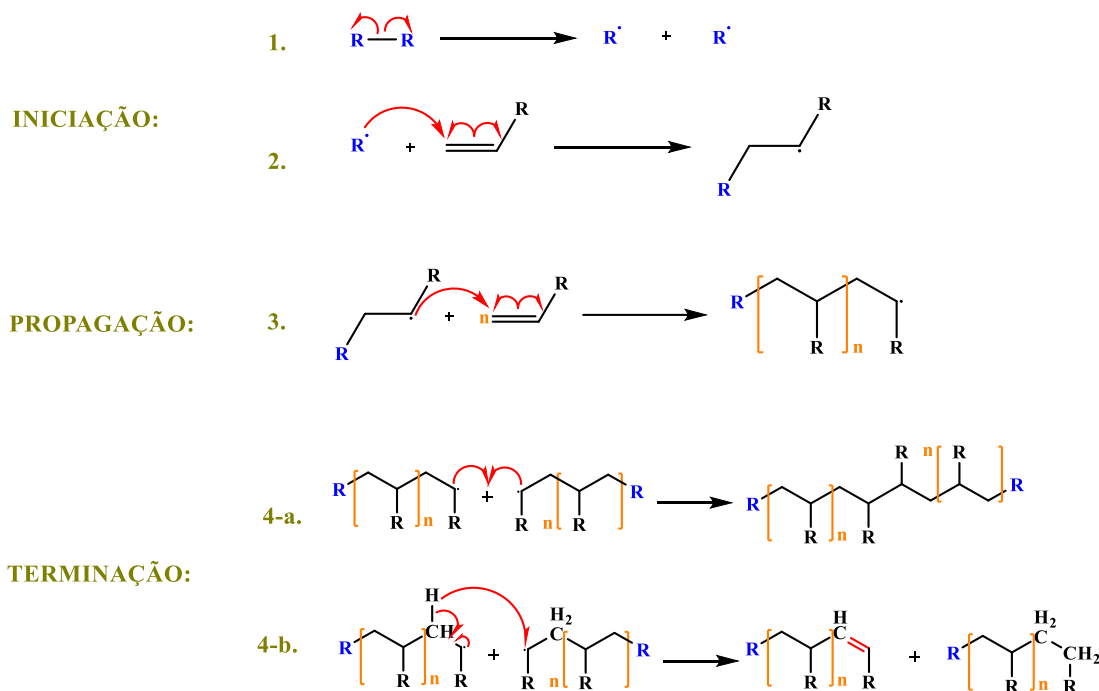


Figura 71. Esquema ilustrativo do mecanismo de polimerização radicalar convencional. (Fonte: autoria própria).

1.2. FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (*FOTO-FRP*)

A busca por processos químicos mais sustentáveis e energeticamente eficientes tem impulsionado o desenvolvimento de metodologias inovadoras na síntese de polímeros. Nesse contexto, a fotopolimerização radicalar livre (*foto-FRP*) tem se destacado como uma alternativa promissora aos métodos térmicos tradicionais. A principal vantagem desse processo está na possibilidade de obter maior controle espacial e temporal além de fornecer condições reacionais brandas, com temperaturas reduzidas e menor consumo energético, o que contribui para a diminuição do impacto ambiental. Além disso, essa técnica reduz significativamente a liberação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e tende a ser mais econômica. Graças à sua ampla gama de aplicações e à elevada eficiência no processo de polimerização, essa técnica tem conquistado crescente destaque no campo dos materiais poliméricos. Seu uso já se estende a setores como revestimentos, tintas, vernizes, adesivos, impressão 3D, odontologia, óptica e biomateriais. [89-92]

A aplicação da *foto-FRP* na impressão 3D tem revolucionado a fabricação de peças com alta resolução e complexidade geométrica, permitindo a produção de protótipos, dispositivos médicos e componentes industriais com precisão e rapidez. A capacidade de controlar a

polimerização camada por camada, por meio da exposição seletiva à luz, torna essa técnica ideal para aplicações que exigem alto grau de personalização e desempenho mecânico. [93,94]

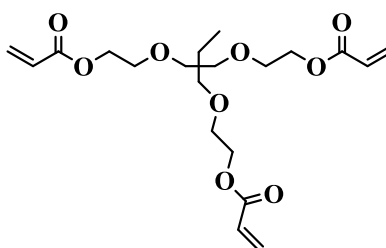
Essa técnica se baseia na ativação de um fotoiniciador (PI) ou de um sistema de fotoiniciadores (PIS) através da incidência de fótons de luz. Isso resulta na geração de espécies reativas que, por sua vez, iniciam a polimerização de monômeros vinílicos. Neste caso, o desempenho da fotopolimerização está diretamente ligado à eficiência do fotoiniciador utilizado. Diante desse cenário, nas últimas décadas tem-se visto consideráveis avanços em estudos de sistemas fotoiniciadores para reações de *foto*-FRP. O desenvolvimento de fotocatalisadores redox trouxe avanços significativos na eficiência da FRP, permitindo constante renovação do ciclo catalítico. [95,96] Além disso, pesquisas que exploram o uso de complexos de metálicos como fotocatalisadores vêm despertando crescente interesse. Isso se deve à sua habilidade de doar elétrons, à ampla faixa de absorção na região do ultravioleta e da luz visível, e aos seus potenciais redox ajustáveis, que favorecem interações eficazes com aditivos empregados na FRP, como aminas e sais de iodônio. [97-100]

Complexos metálicos de rutênio e irídio são amplamente empregados como fotoiniciadores em reações de *foto*-FRP. No entanto, apesar das vantagens técnicas, o uso de rutênio e irídio apresenta limitações significativas. Ambos são metais nobres, escassos na natureza e de alto custo, o que restringe sua aplicação em larga escala. Além disso, questões relacionadas à toxicidade e ao impacto ambiental de seus resíduos têm motivado a busca por alternativas mais sustentáveis e economicamente viáveis. Nesse cenário, os complexos de cobalto têm ganhado cada vez mais destaque, oferecendo propriedades catalíticas relevantes a um custo significativamente menor. [101-103]

Os complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes do tipo base de Schiff têm se destacado na química de coordenação e na catálise homogênea, principalmente por sua facilidade de síntese e pela formação de estruturas metálicas estáveis. [104] As bases de Schiff, obtidas pela condensação de aldeídos com aminas primárias, constituem ligantes orgânicos versáteis e facilmente modificáveis. Quando coordenadas ao cobalto(II), essas bases originam complexos com geometria bem definida e alta estabilidade. A possibilidade de ajuste fino das propriedades eletrônicas e estéricas no centro de cobalto(II) através de modificações funcionais nos ligantes amplia ainda mais o potencial desses sistemas como fotocatalisadores. Nesse cenário, observa-se uma expansão significativa na aplicação de complexos com estruturas tetradentadas do tipo N_2O_2 como fotocatalisadores em reações de *foto*-FRP, impulsionada pelo desempenho desses sistemas. [105-108]

A eficiência da *foto*-FRP depende fortemente da escolha do fotoiniciador, que é responsável por gerar os radicais livres a partir da luz UV-Visível e iniciar o processo de cura. No entanto, o tipo de monômero utilizado também exerce grande influência sobre o desempenho do sistema. O monômero triacrilato de trimetilolpropano (TMPETA) (Figura 72) vem despertando crescente interesse na área de polimerização radicalar livre devido à sua característica estrutural. Por ser um monômero trifuncional, ou seja, que contém três grupos acrilato capazes de formar ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, o TMPETA forma sistemas reticulados acelerando o processo de cura e resultando em materiais sólidos, rígidos e com alta resistência mecânica e térmica. [109, 110]

Diferente dos acrilatos monofuncionais que normalmente são empregados em polimerizações radiculares controladas, o TMPETA é ideal para sistemas onde não se busca controle preciso das características do polímero, mas sim uma cura rápida e eficiente. Enquanto os acrilatos simples são usados para obter polímeros com estrutura bem definida e baixa polidispersidade, o TMPETA é utilizado em aplicações que exigem endurecimento imediato e formação de redes poliméricas densas, como revestimentos UV, adesivos e compósitos industriais. [110-113]



TMPETA

Figura 72. Estruturas do monômero TMPETA utilizado em reações de polimerização radicalar livre. (fonte: autoria própria)

1.3. PROPOSTA DE TRABALHO

Além da utilização de complexos de cobalto(II) como agentes mediadores em reações de *foto*-CMRP, esses complexos também foram empregados como fotocatalisadores (PC) na FRP do trimetilolpropano triacrilato etoxilado (TMPETA), sob irradiação UV, violeta e azul. (Figura 73)

Os complexos de Co(II) foram aplicados em sistemas fotocatalíticos compostos pelo PC, Iod e EDB. Os experimentos de fotopolimerização foram realizados utilizando LEDs com comprimentos de onda de 365, 390–405 e 420 nm, variando-se as porcentagens em massa de

fotocatalisadores e aditivos. O mecanismo da reação foi proposto com base em análises espectroscópicas, cálculos teóricos e dados da literatura.

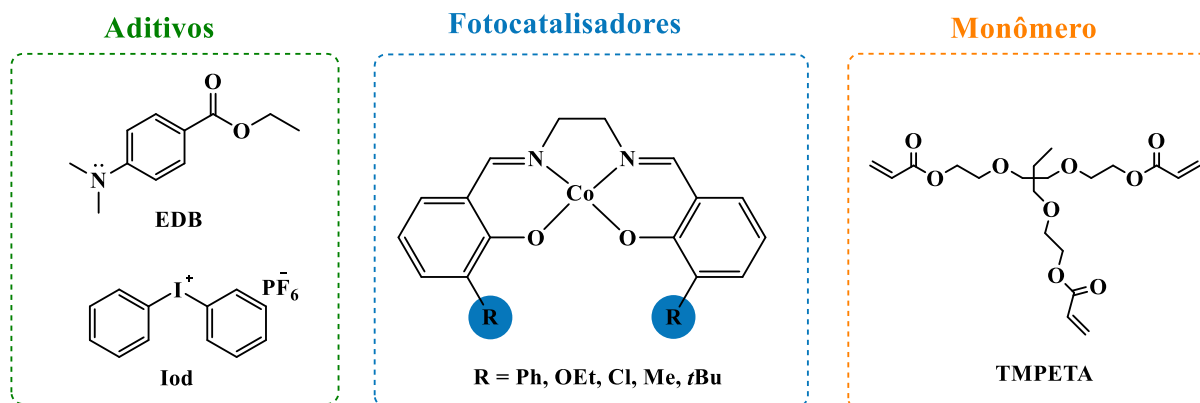


Figura 73. Aditivos, PCs e monômeros usados nas reações de *foto*-FRP (fonte: autoria própria)

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esta tese teve como objetivo geral a aplicação de complexos metálicos de Co(II) para atuar como fotoiniciadores na fotopolimerização radicalar livre (*foto*-FRP)

Os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

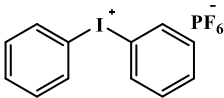
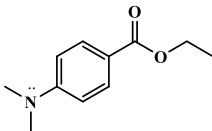
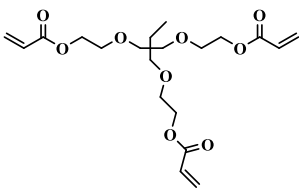
- ❖ Comparar as propriedades ópticas e eletroquímicas dos complexos de Co(II);
- ❖ Avaliar a fotopolimerização do TMPETA usando os complexos de Co(II) sintetizados como fotocatalisadores,
- ❖ Avaliar os complexos de Co(II) como melhores agentes fotocatalisadores e determinar o melhor sistema de *foto*-FRP;
- ❖ Investigar os mecanismos de reação envolvidos nas reações de *foto*-FRP utilizando as técnicas espectroscópicas;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

Na Tabela 24 estão representados os principais reagentes utilizados.

Tabela 24. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagentes	Estrutura	Procedência	Grau de Pureza
Hexafluorofosfato de difeniliodônio (Iod)		Synth	99%
4-dimetilaminobenzoato de etila (EDB)		Sigma-Aldrich	99%
triacrilato de trimetilpropano (TMPETA)		Synth	99,5%

3.2. PROCEDIMENTO PARA AS REAÇÕES DE *FOTO*-FRP DO TRIACRILATO DE TRIMETILPROPANO (TMPETA).

As reações de fotopolimerização radicalar livre (*foto*-FRP) do TMPETA foram realizadas utilizando um sistema de três componentes (PC, Iod e EDB), utilizando o procedimento de laminação. A irradiação foi conduzida com LED em três faixas espectrais: ultravioleta próximo (365 nm), UV-visível (390–405 nm) e visível (420 nm), sob temperatura ambiente (25 °C).

As reações de *foto*-FRP do TMPETA foram realizadas com diferentes proporções de Co^{II} /Iod/EDB, em relação à massa do monômero. Para cada ensaio, a mistura contendo os três componentes foi submetida à irradiação contínua. A conversão do monômero foi monitorada por espectroscopia FT-IR, acompanhando a diminuição da banda característica de estiramento $\text{C}=\text{C}$ em 1635 cm^{-1} ao longo de 1200 segundos. Esse procedimento permitiu avaliar a eficiência da fotopolimerização em diferentes comprimentos de onda, bem como a influência da composição da formulação sobre a taxa de conversão. (Figura 74)

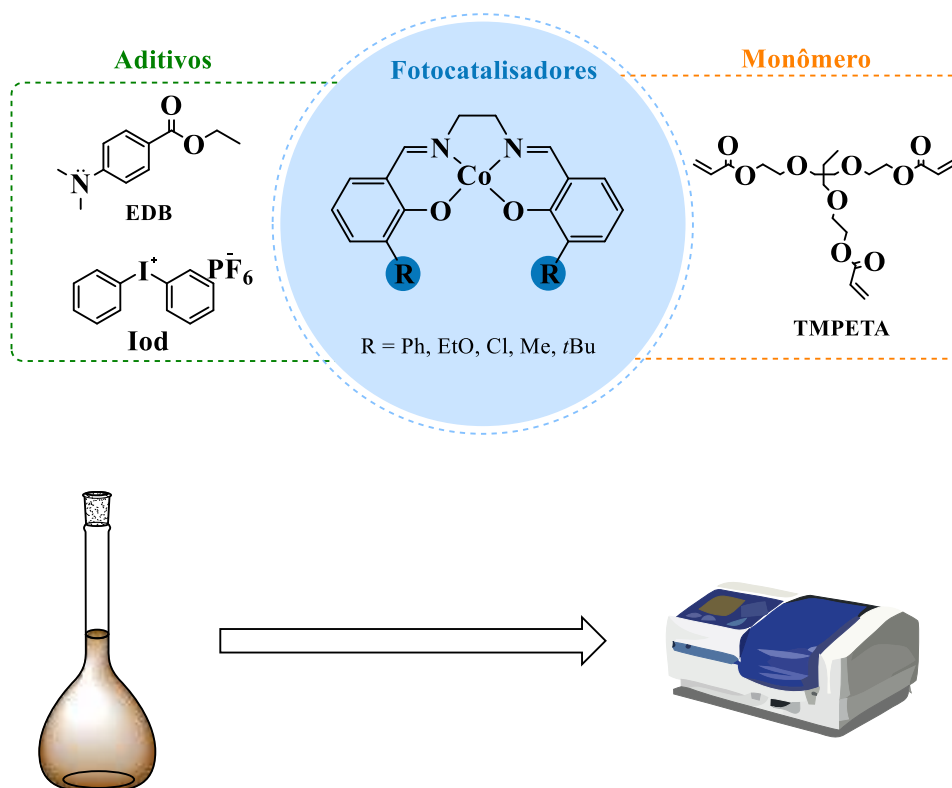


Figura 74. Esquema de reação de *foto*-FRP. (fonte: autoria própria)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS DO TIPO SALÉN SIMÉTRICOS – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALÉN-FENIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALÉN-TERC-BUTIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALÉN-METIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALÉN-ETOXI})]$, E $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALÉN-CLORO})]$.

Os valores de absortividade molar (ϵ) dos complexos de cobalto(II) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ – com destaque para as regiões de comprimento de onda dos LEDs utilizados nas fotopolimerizações – foram determinados experimentalmente e estão representados na Figura 75.

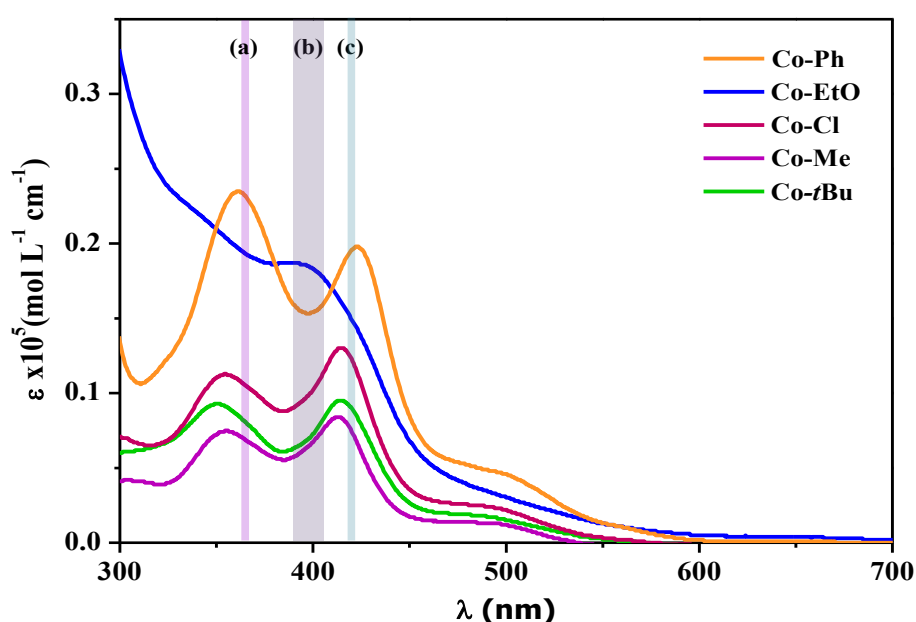


Figura 75. Espectro na região do UV-Vis dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ em diclorometano (CH_2Cl_2), com concentração de $[\text{Co}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 25°C ; (a) LED em 365 nm, (b) LED entre 390–405 nm e (c) LED em 420 nm.

Conforme observado na Figura 75, os complexos de cobalto(II) demonstraram absorção significativa na faixa de 300–500 nm, tornando-se apropriados para uso como fotocatalisadores sob irradiações na região do ultravioleta e visível. Além dos máximos de absorção de cada complexo de cobalto(II), foram também avaliadas as intensidades de absorção nos comprimentos de onda específicos dos LEDs utilizados nas reações de fotopolimerizações – 365 nm, 390–405 nm e 420 nm.

Entre os complexos analisados, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ apresentaram os maiores valores de absortividade molar (ϵ) nos comprimentos de onda referentes aos três LEDs utilizados, indicando alta capacidade de absorção e, portanto, maior

potencial fotocatalítico. O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ também demonstrou bom desempenho, com valores de absorvidade molar (ϵ) moderados. Os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ exibiram os menores coeficientes de extinção molar, sugerindo menor eficiência na absorção da luz nas faixas utilizadas, o que pode limitar sua atuação como fotocatalisadores sob essas condições.

4.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS DO TIPO SALEN SIMÉTRICOS – $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALEN-FENIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALEN-TERC-BUTIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALEN-METIL})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALEN-ETOXI})]$, E $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SALEN-CLORO})]$.

Investigar o comportamento redox dos complexos de Co(II) , é fundamental para compreender seu papel como fotocatalisador. A Figura 76 contém os voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos de cobalto(II) sintetizados $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ obtidos em DMF, em um intervalo de potencial de -2,0 a -0,5 V vs Ag/AgCl, à velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Os valores de potenciais redox $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$ referentes aos complexos de Co(II) sintetizados e os resultados obtidos a partir do tratamento destes dados estão representados na Tabela 25.

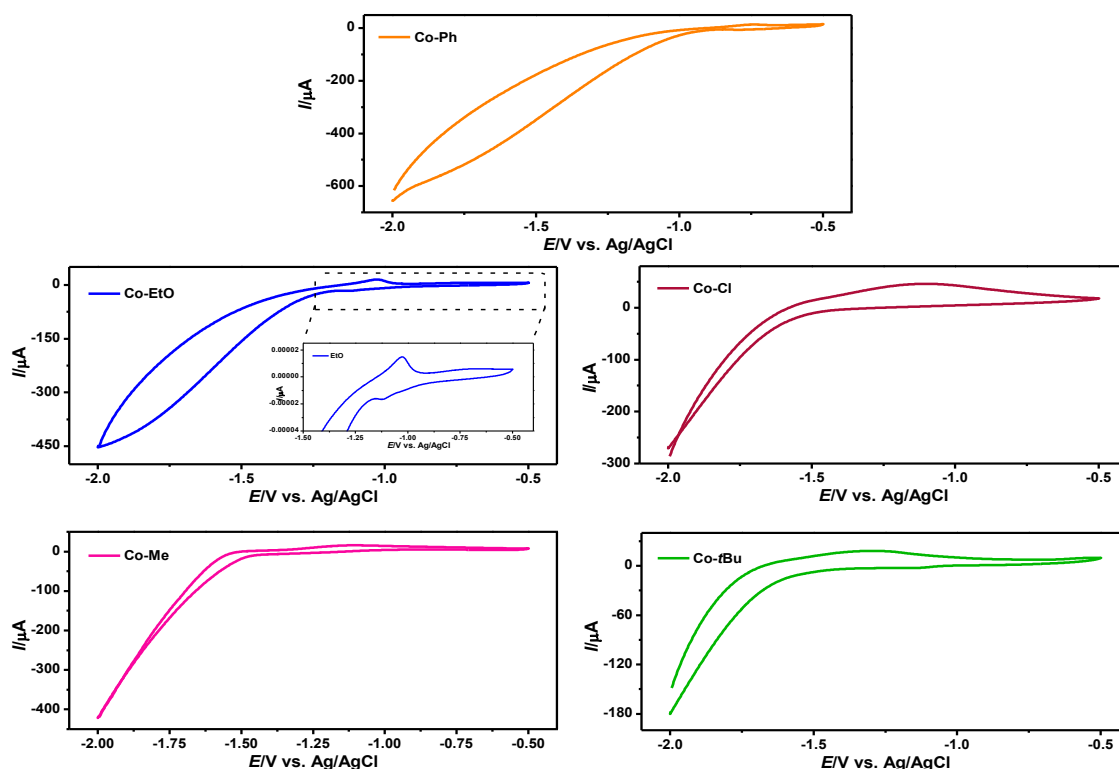


Figura 76. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 no intervalo de potencial de -2,0 a -0,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

Tabela 25. Dados voltamétricos para complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$	ΔE_p (V)
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-fenil})]$	-0,75	-0,80	-0,78	0,05
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-etoxi})]$	-1,03	-1,13	-1,08	0,10
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-cloro})]$	-1,07	--	--	--
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-metil})]$	-1,11	-1,24	-1,18	0,13
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$	-1,27	-1,19	-1,23	0,08

Com base nos valores de potenciais dos pares redox Co(I)/Co(II) (Tabela 25) e Co(II)/Co(III) (Tabela 8), foi observado que o aumento na capacidade doadora de elétrons dos substituintes presentes nos complexos de Co(II) influenciou diretamente os potenciais redox. Essa tendência segue a seguinte ordem de caráter doador: $-\text{Cl} < -\text{Ph} < -\text{Me} < -\text{tBu} < -\text{EtO}$, evidenciando que grupos mais doadores de carga promoveram o deslocamento dos potenciais para valores mais negativos. [19, 114–116].

Notavelmente, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou o potencial de oxidação Co(II)/Co(III) mais favorável em $-0,24$ V e um potencial de redução Co(II)/Co(I) em $-1,03$ V, indicando uma maior capacidade de participar de reações de transferência de elétrons tanto por vias oxidativas quanto redutivas. Em contraste, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ apresentou potenciais de oxidação de $0,38$ V e $-1,07$ V, referente aos pares redox Co(II)/Co(III) e Co(II)/Co(I), respectivamente.

Essas variações nos potenciais redox ao longo da série de complexos são diretamente influenciadas pela natureza eletrônica dos ligantes base de Schiff, sendo que grupos doadores de elétrons geralmente deslocam os potenciais para valores mais negativos, facilitando a oxidação, enquanto grupos retiradores de elétrons dificultam esse processo.

Além disso, as propriedades eletroquímicas dos fotocatalisadores são um parâmetro-chave utilizado para calcular a variação da energia livre de transferência de elétrons (ΔG_{et}) entre o fotocatalisador (PC) e o Iod ou EDB. Uma análise termodinâmica, comparando os potenciais redox dos complexos de Co(II) com o aditivo doador de elétrons (EDB, $E_{\text{ox}} = 1,00$ V) e o aceptor de elétrons (Iod, $E_{\text{red}} = -0,20$ V vs. SCE), confirma a viabilidade de vias oxidativas e redutivas no ciclo fotocatalítico proposto. Pois, os potenciais de oxidação de todos os complexos de Co(II) são suficientemente negativos para serem oxidados pelo Iod, enquanto seus potenciais de redução são suficientemente positivos para serem reduzidos pelo EDB.

4.3. REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (*FOTO-FRP*).

As reações de *foto*-Polimerização Radicalar Livre (*foto-FRP*) do monômero TMPETA foram conduzidas à temperatura ambiente (25 °C), utilizando como fotocatalisadores cinco diferentes complexos de cobalto(II): [Co^{II}(*Salen-terc-Butil*)], [Co^{II}(*Salen-Fenil*)], [Co^{II}(*Salen-Metil*)], [Co^{II}(*Salen-Cloro*)] e [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)]. Esses compostos foram empregados em conjunto com os aditivos Iod e EDB, formando sistemas fotoiniciadores que foram ativados por irradiação com luz LED em três faixas distintas de comprimento de onda — 365 nm, 390–405 nm e 420 nm — abrangendo desde o ultravioleta próximo até a região do visível.

Estudos anteriores demonstraram que a combinação PC/Iod/EDB é altamente eficaz na *foto-FRP*, promovendo uma conversão significativa do TMPETA mesmo sob maiores comprimentos de onda. [104, 117–119] Assim, os experimentos de fotopolimerização foram realizados com diferentes proporções de Co^{II}/Iod/EDB em relação à massa total do monômero, permitindo investigar o melhor sistema em relação a eficiência da conversão de monômero. Os ensaios foram conduzidos utilizando um sistema laminado, com o objetivo de minimizar os efeitos de inibição causados pela presença de oxigênio, simultaneamente, favorecer uma maior penetração da luz na amostra, garantindo uma irradiação mais uniforme e eficiente ao longo do processo de fotopolimerização. [104]

As misturas reacionais foram irradiadas diretamente no compartimento de amostras do espectrômetro FTIR, sem a realização de etapas prévias de desoxigenação. A conversão do monômero foi monitorada em tempo real por espectroscopia FTIR, por meio da diminuição da banda de estiramento característica da ligação dupla C=C, localizada em 1635 cm⁻¹, durante 1200 segundos de irradiação.

4.3.1 Reações de *foto-FRP* do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) catalisada pelos complexos [Co^{II}(*Salen-terc-Butil*)], [Co^{II}(*Salen-Fenil*)], [Co^{II}(*Salen-Metil*)], [Co^{II}(*Salen-Cloro*)] e [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] na proporção de 0,1% em peso.

Com o objetivo de investigar a eficiência catalítica dos complexos de cobalto(II) na fotopolimerização do TMPETA, foram realizados experimentos iniciais utilizando uma concentração fixa de 0,1% em peso de fotocatalisador (PC), enquanto as proporções dos aditivos Iod e EDB foram variadas entre 1%, 2% e 3% em peso. Com base nos maiores valores de absorvidade molar apresentadas por esses complexos de Co(II), conforme evidenciado na

Figura 75 (Seção 4.1), foram escolhidos LEDs com comprimentos de onda de 365 nm e 390–405 nm para irradiação da misturas poliméricas.

Os resultados obtidos demonstraram que os complexos de Co(II) apresentam desempenho catalítico significativo sob irradiação a 365 nm. Um exemplo notável foi o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ que atingiu uma conversão de monômero de 91% em apenas 1200 segundos de exposição à luz (Figura 77, Tabela 26, entrada 3). Esse resultado evidencia a capacidade do sistema em promover uma polimerização rápida e eficiente sob condições específicas de ativação. A Figura 77 mostra a conversão do monômero TMPETA em função do tempo de irradiação para os sistemas utilizando 0,1%/3%/3% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB.

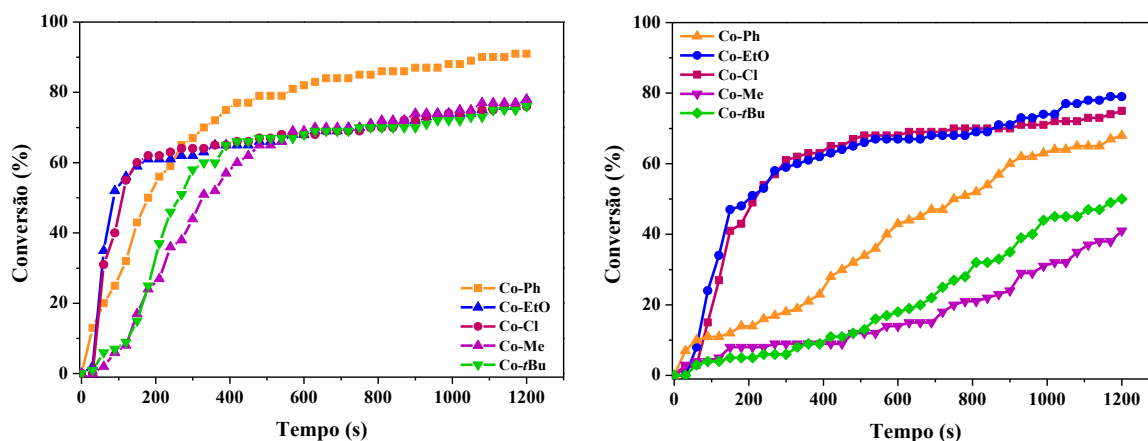


Figura 77. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/3%/3% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

Os valores relacionados as conversões finais para as reações de *foto*-FRP do TMPETA fotocatalisadas pelos complexos simétricos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ a uma concentração fixa de 0,1% e utilizando os aditivos Iod e EDB nas proporções de 1%, 2% e 3% em peso estão representados na Tabela 26.

Tabela 26. Conversões finais do TMPETA obtidas em sistema laminado sob irradiação com LED, utilizando 0,1% em peso de PC e diferentes concentrações de aditivos.

Entrada	PC	Co ^{II} /Iod/EDB (w%/w%/w%)	Conv. (%) at 365 nm LED	Conv. (%) at 390-405 nm LED
1	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.1/1/1	57	0
2	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.1/2/2	76	0
3	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.1/3/3	91	68
4	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.1/1/1	74	51
5	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.1/2/2	78	72
6	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.1/3/3	78	79
7	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.1/1/1	79	48
8	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.1/2/2	82	69
9	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.1/3/3	77	75
10	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.1/1/1	59	12
11	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.1/2/2	62	35
12	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.1/3/3	78	41
13	[Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)]	0.1/1/1	0	0
14	[Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)]	0.1/2/2	65	0
15	[Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)]	0.1/3/3	76	51
16	---	0/1/1	66	16
17	---	0/2/2	44	48
18	---	0/3/3	57	56

Por outro lado, ao utilizar menor concentração dos aditivos Iod e EDB, foi observado uma queda no desempenho do sistema, com conversões limitadas a aproximadamente 60%, tanto sob luz LED de 365 nm quanto sob os LED de 390–405 nm. Em alguns casos, como nas entradas 1, 2, 13 e 14 da Tabela 26, não foi detectada conversão significativa para os sistemas utilizando os complexos [Co^{II}(*Salen-Fenil*)] e [Co^{II}(*Salen-terc-Butil*)] sob irradiação na faixa de 390–405 nm.

Entre os complexos avaliados, os complexos [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] e [Co^{II}(*Salen-Cloro*)] se destacaram por sua elevada eficiência catalítica, conforme demonstrado nas entradas 4 a 6 da Tabela 26. Esses complexos foram capazes de promover alta conversão do TMPETA em tempos reduzidos, tanto sob irradiação a 365 nm quanto a 390–405 nm, com desempenho ainda mais expressivo nos sistemas contendo maiores concentrações de aditivos (Figura 77).

As Figuras 78 e 79 mostram a conversão do monômero TMPETA em função do tempo de irradiação para os sistemas utilizando concentração fixa de 0,1% do fotocatalisador (PC) e 1%, 2% em peso dos aditivos Iod e EDB.

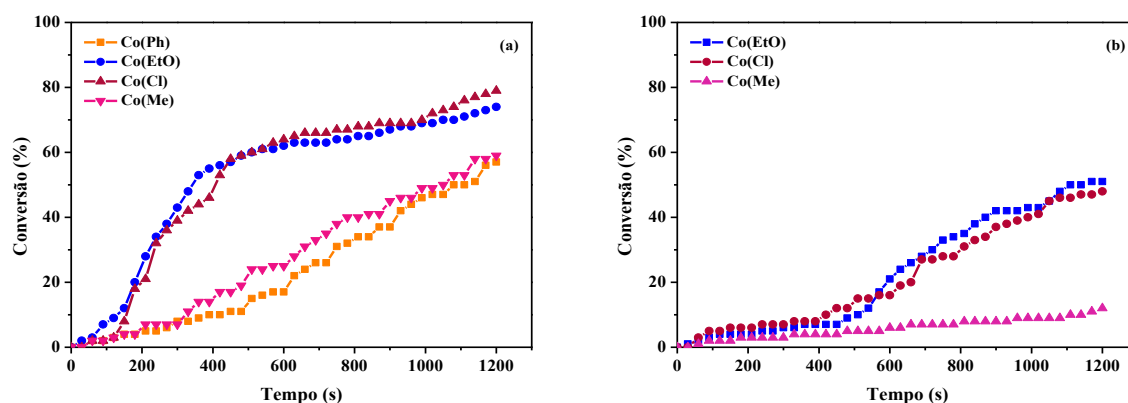


Figura 78. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/1%/1% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

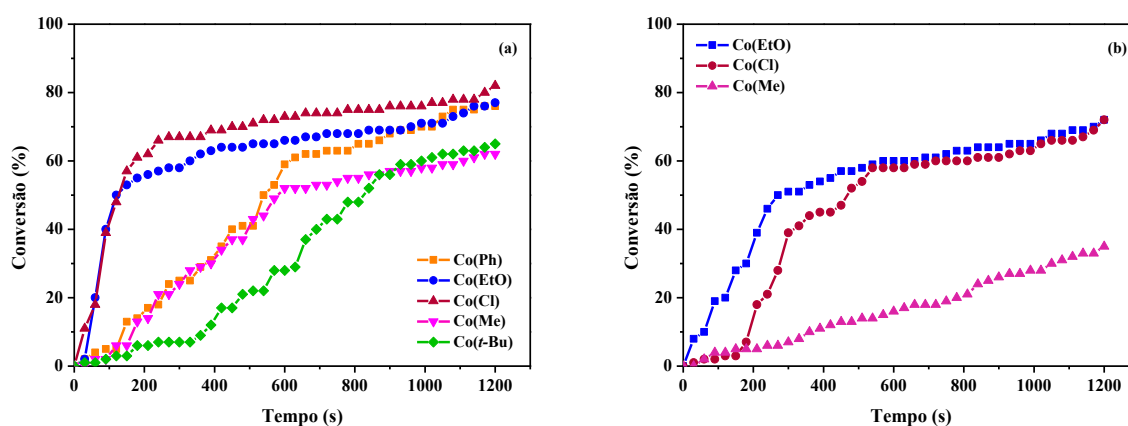


Figura 79. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,1%/2%/2% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

De maneira geral, os sistemas contendo 0,1% de $\text{Co}(\text{II})$ e 3% de cada aditivo (Iod e EDB) apresentaram melhores atividade fotocatalítica comparado aos demais sistemas, alcançando conversões superiores a 76% após 1200 segundos de irradiação a 365 nm, sem ocorrência de período de inibição. Sob irradiação a 390–405 nm, os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ mantiveram bons desempenhos, com conversões de 68%, 79% e 75%, respectivamente (entradas 3, 6 e 9, Tabela 26).

Adicionalmente, foi realizado um experimento sem a presença de fotocatalisador, o qual resultou em conversões significativamente menores e na ocorrência de um período de inibição. Esse comportamento sugere que, na ausência do complexo de $\text{Co}(\text{II})$, a geração de radicais

ocorre por meio da formação de um complexo de transferência de carga entre Iod e EDB, mecanismo que se mostrou ativo sob ambas as faixas de irradiação utilizadas (LEDs de 365 e 390–405 nm), conforme ilustrado na Figura 80 [104, 117–119]

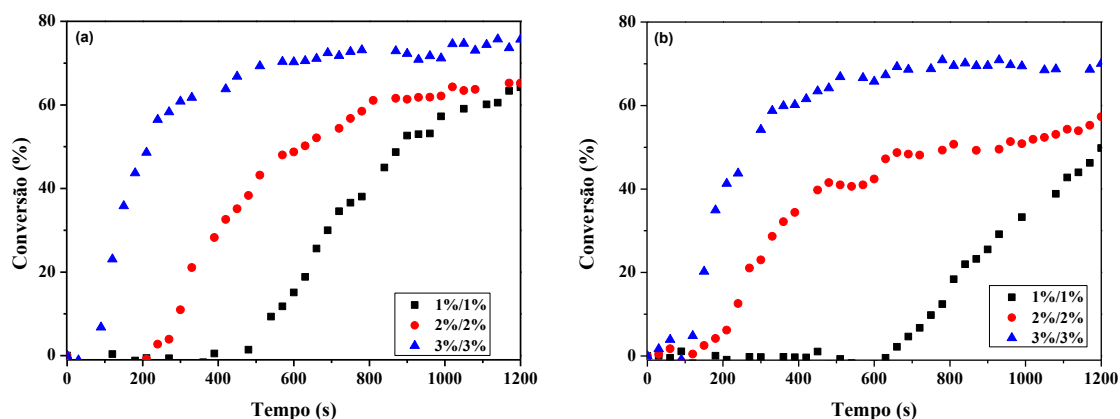


Figura 80. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 1%/1%, 2%/2% e 3%/3% p/p/p para Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

4.3.2 Reações de *foto*-FRP do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) catalisada pelos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ na proporção de 0,2% em peso.

A eficiência do sistema fotoiniciador foi analisada de forma mais aprofundada por meio de uma série de experimentos de fotopolimerização, nos quais se utilizou uma concentração de 0,2% em peso do PC em relação ao monômero TMPETA, conforme apresentado na Tabela 27.

Tabela 27. Conversões finais do TMPETA obtidas em sistema laminado sob irradiação com LED, utilizando 0,2% em peso de PC e diferentes concentrações de aditivos.

Entrada	PC	Co ^{II} /Iod/EDB (w%/w%/w%)	Conv. (%) at 365 nm LED	Conv. (%) at 390-405 nm LED
1	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.2/1/1	0	0
2	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.2/2/2	71	0
3	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	0.2/3/3	83	58
4	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.2/1/1	74	71
5	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.2/2/2	84	66
6	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	0.2/3/3	84	67
7	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.2/1/1	74	62
8	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.2/2/2	76	67
9	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	0.2/3/3	72	75
10	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.2/1/1	12	0
11	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.2/2/2	51	0
12	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	0.2/3/3	61	12
13	[Co ^{II} (<i>Salen-terc- Butil</i>)]	0.2/1/1	0	0
14	[Co ^{II} (<i>Salen-terc- Butil</i>)]	0.2/2/2	45	0
15	[Co ^{II} (<i>Salen-terc- Butil</i>)]	0.2/3/3	49	13

A partir dos dados representados na Tabela 27, foi observado que o aumento na proporção de [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] resultou em uma maior conversão do monômero TMPETA, indicando uma melhora significativa na eficiência da polimerização quando comparado aos resultados obtidos nas entradas 4 a 6 da Tabela 27.

A conversão do monômero TMPETA em função do tempo de irradiação para os sistemas utilizando concentração de 0,2% do fotocatalisador (PC) e 1%, 2% em peso dos aditivos Iod e EDB está representada nas Figuras 81 e 82.

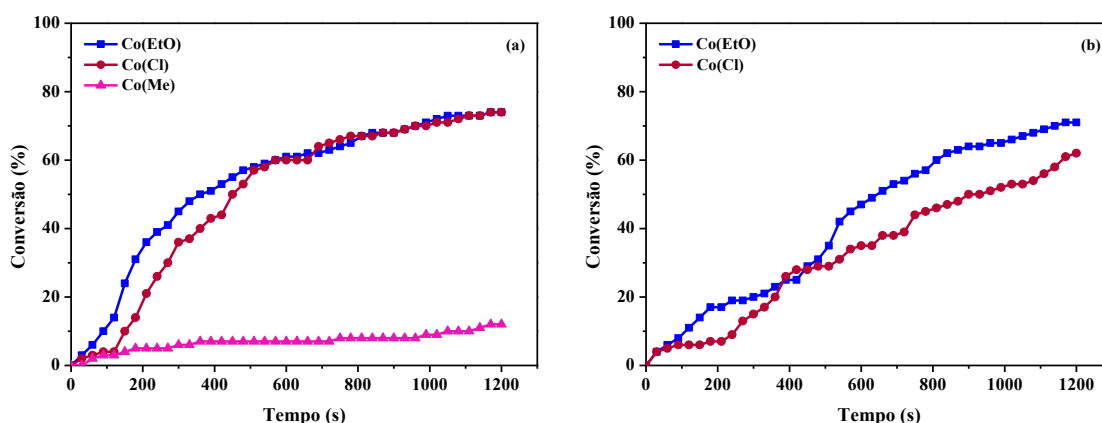


Figura 81. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/1%/1% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

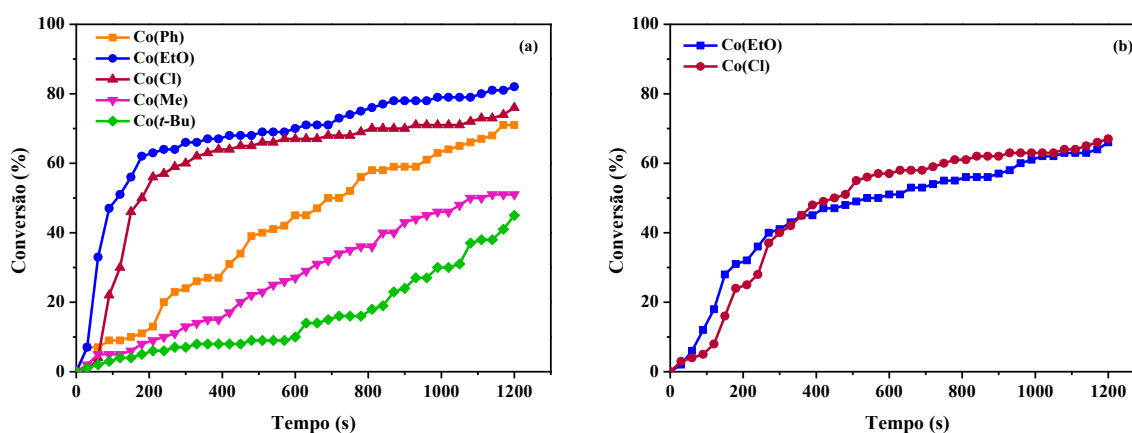


Figura 82. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/2%/2% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

Conforme ilustrado nas Figuras 81 e 82, nos testes realizados com os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, utilizando as proporções de 0,2%/1%/1% e 0,2%/2%/2% (p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB), os resultados foram menos expressivos. Sob irradiação com LEDs nas faixas de 365 nm e 390–405 nm, foram observadas conversões moderadas ou, em alguns casos, ausência total de polimerização.

A conversão do monômero TMPETA em função do tempo de irradiação para os sistemas utilizando concentração de 0,2%/3%/3% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB está representada na Figura 83.

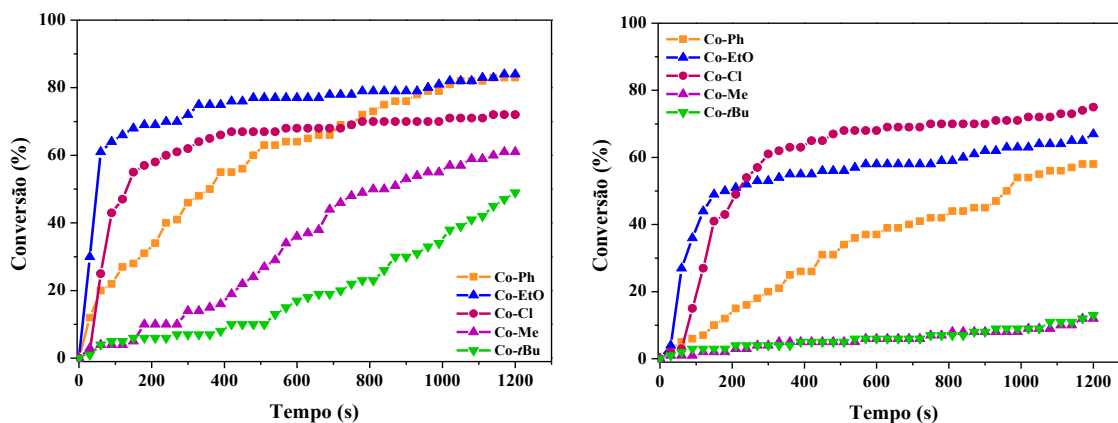


Figura 83. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando diferentes fotocatalisadores com 0,2%/3%/3% p/p/p para Co^{II} /Iod/EDB. (a) LED@365 nm, (b) LED@390–405 nm.

Conforme pode ser observado na Figura 83, a condição ideal foi identificada com a proporção de 0,2%/3%/3% (Co^{II} /Iod/EDB), na qual todos os complexos de cobalto(II) demonstraram boa atividade fotocatalítica, independentemente da fonte de luz utilizada (LEDs de 365 nm ou 390–405 nm). Dentre os complexos avaliados, o [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$] e o [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})$] apresentaram os melhores desempenhos, alcançando taxas de conversão superiores a 60% em apenas 300 segundos de exposição à luz. Tal desempenho pode ser atribuído à maior capacidade de absorção de luz desses complexos nas regiões de 365 e 390–405 nm, o que favorece a geração de espécies reativas capazes de iniciar a polimerização.

Sob as condições ideais, o complexo [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$] demonstrou desempenho catalítico significativamente superior em comparação aos demais complexos de cobalto(II) avaliados. Essa superioridade foi observada em todas as irradiações com LEDs utilizadas nos testes, conforme ilustrado na Figura 84.

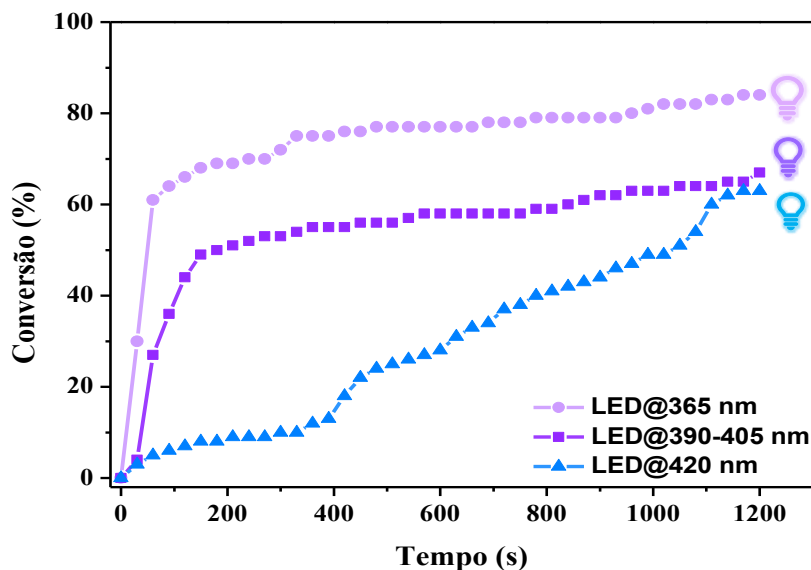


Figura 84. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p para $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]/\text{Iod}/\text{EDB}$ sob irradiação LED nos comprimentos de onda de 365, 390–405 e 420 nm.

Conforme evidenciado na Figura 84, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou desempenho fotocatalítico notável também sob irradiação com LED de 420 nm, atingindo uma conversão de monômero de 63% em apenas 1200 segundos de reação. Em contrapartida, os sistemas utilizando os demais complexos de $\text{Co}(\text{II})$, sob as mesmas condições experimentais, não apresentaram qualquer progresso na polimerização, o que reforça a singularidade do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ como agente fotocatalisador.

A superioridade fotocatalítica observada para o $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ pode ser atribuída às suas propriedades ópticas e eletroquímicas, visto que esse complexo apresenta alto valor de absortividade molar na região do visível, além de exibir menor potencial de oxidação em comparação com os demais complexos de cobalto(II) estudados. A combinação dessas características confere ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ um perfil altamente promissor em aplicações como fotocatalisador em sistemas *foto*-FRP.

4.3.3 Teste *on-off* para a *foto*-FRP do triacrilato de trimetilpropano (TMPETA) utilizando o sistema composto por $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]/\text{Iod}/\text{EDB}$: 0,2%/3%/3% (p/p/p).

A dependência da conversão do monômero TMPETA na reação de *foto*-FRP em função da presença de luz foi investigada por meio de um experimento *on-off*. Esse teste foi realizado sob condições otimizadas (LED de 365 nm, com concentrações de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}$

Etoxi)]/Iod/EDB: 0,2%/3%/3% (p/p/p) em relação a massa de monômero), em intervalos alternados de 30 segundos com os LEDs ligados e desligados.

A conversão do monômero TMPETA em função do tempo de irradiação está representada na Figura 85.

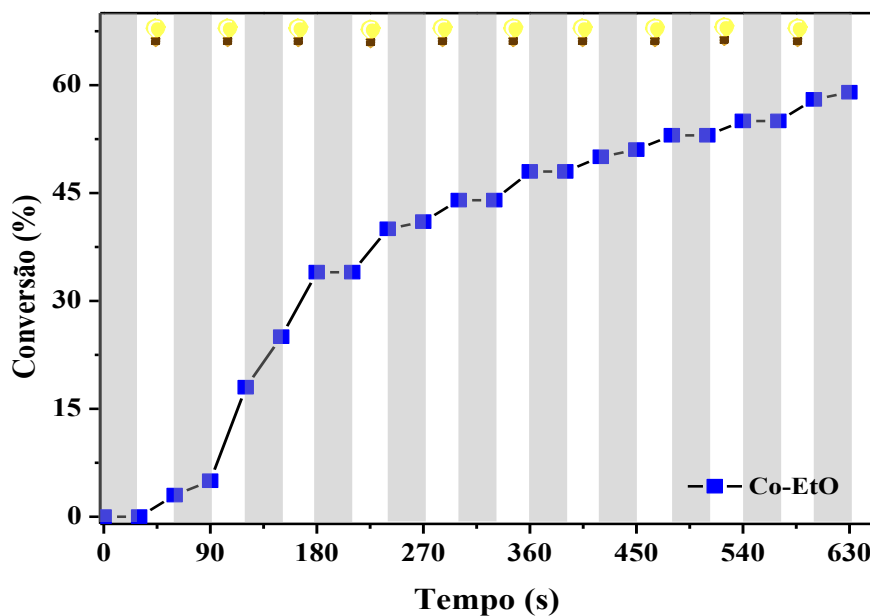


Figura 85. Experimento *on-off* para a *foto-FRP* do TMPETA, utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]/\text{Iod}/\text{EDB}$ sob LED de 365 nm.

Conforme ilustrado na Figura 85, observou-se que a conversão do monômero TMPETA ocorreu predominantemente durante os períodos de exposição à irradiação de luz, enquanto não foi detectada nenhuma conversão de monômero nos intervalos em que os LEDs estavam desligados. Esse comportamento evidencia a dependência da luz nos processos de *foto-FRP*. A avaliação do sistema ao longo de ciclos sucessivos de 30 segundos de luz ligada e desligada demonstrou que a taxa de conversão pode ser controlada com precisão, permitindo que se efetue uma regulação temporal exata da polimerização.

A capacidade de ativação e desativação reversível observada neste estudo é consistente com resultados previamente reportados na literatura, como no caso de complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo base de Schiff, que também apresentaram reativação de espécies dormentes mediante exposição à luz durante reações de *foto-FRP*.^[117] Tais estudos, reforçam o potencial dos sistemas fotoiniciadores baseados em complexos metálicos para aplicações em tecnologias de cura por luz, impressão 3D e síntese de materiais com arquitetura controlada.

4.3.4 Investigação da interação entre os complexos de Co(II) e os aditivos Iod e EDB.

A reação redox entre o fotocatalisador (PC) e os aditivos foi investigada por meio de experimentos de fotólise utilizando iluminação por LED de 365 nm, condição em que o PC demonstrou atividade catalítica superior em comparação às irradiações realizadas nas faixas de 390–405 nm e 420 nm.

As Figuras 86–90 contêm os espectros obtidos nos experimentos de fotólise dos cinco complexos de Co(II) utilizados como PC ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$). Os experimentos foram realizados em diferentes sistemas reacionais, incluindo: **(a)** sistema contendo apenas o PC, **(b)** sistema binário PC/Iod, **(c)** sistema binário PC/EDB e **(d)** sistema ternário PC/Iod/EDB.

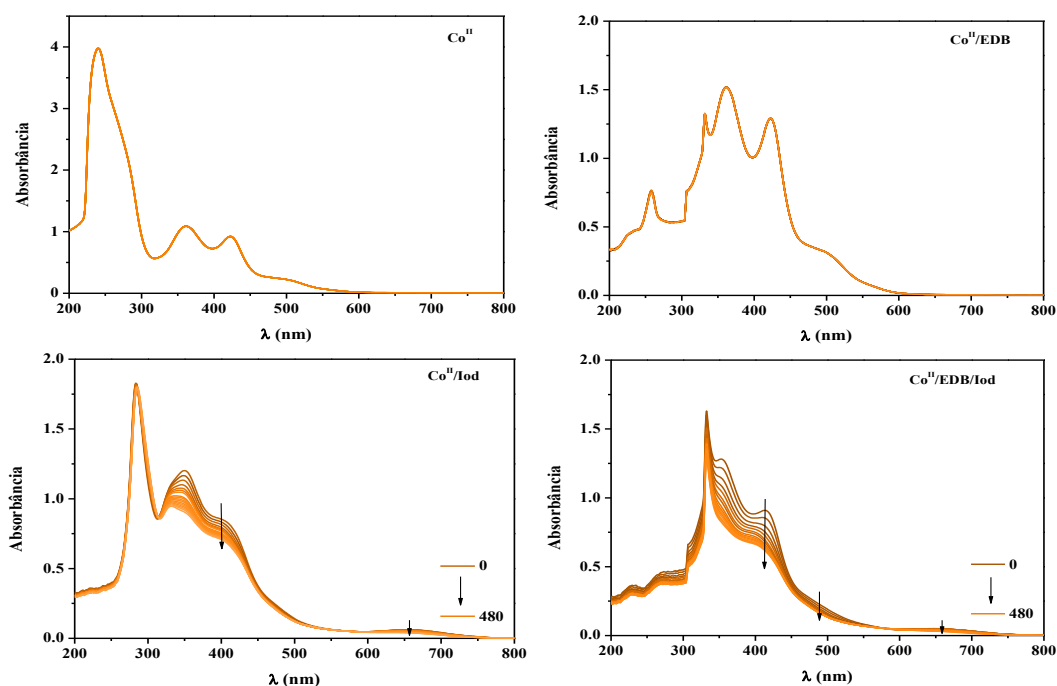


Figura 86. Espectro de absorção UV-Vis do PC $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$ em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: **(a)** PC, **(b)** PC/EDB, **(c)** PC/Iod e **(d)** PC/EDB/Iod.

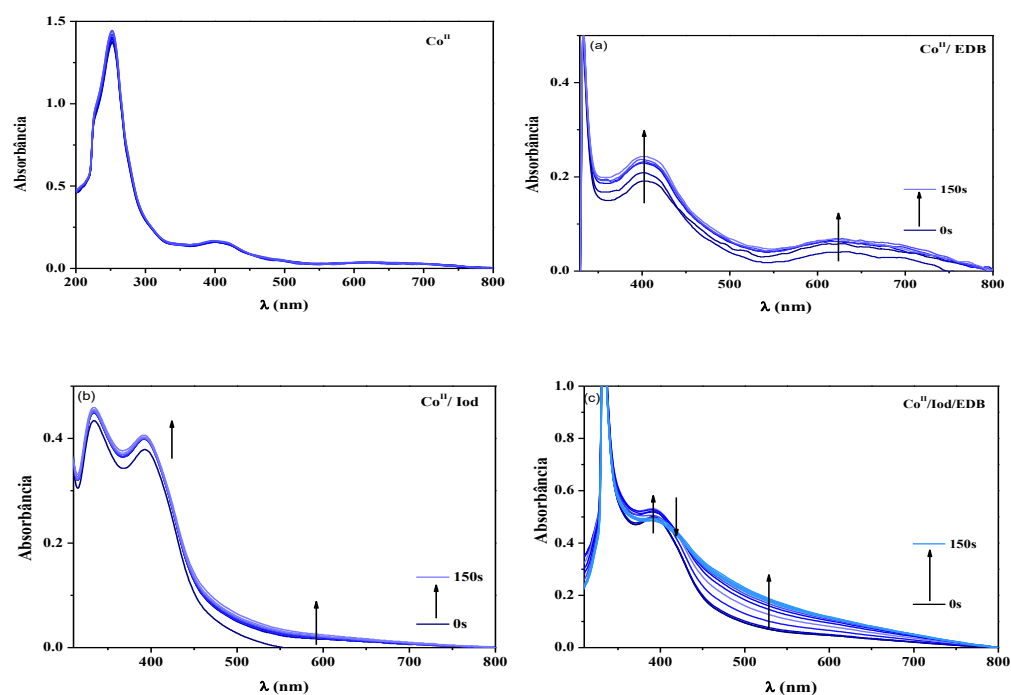


Figura 87. Espectro de absorção UV-Vis do PC [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})$] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.

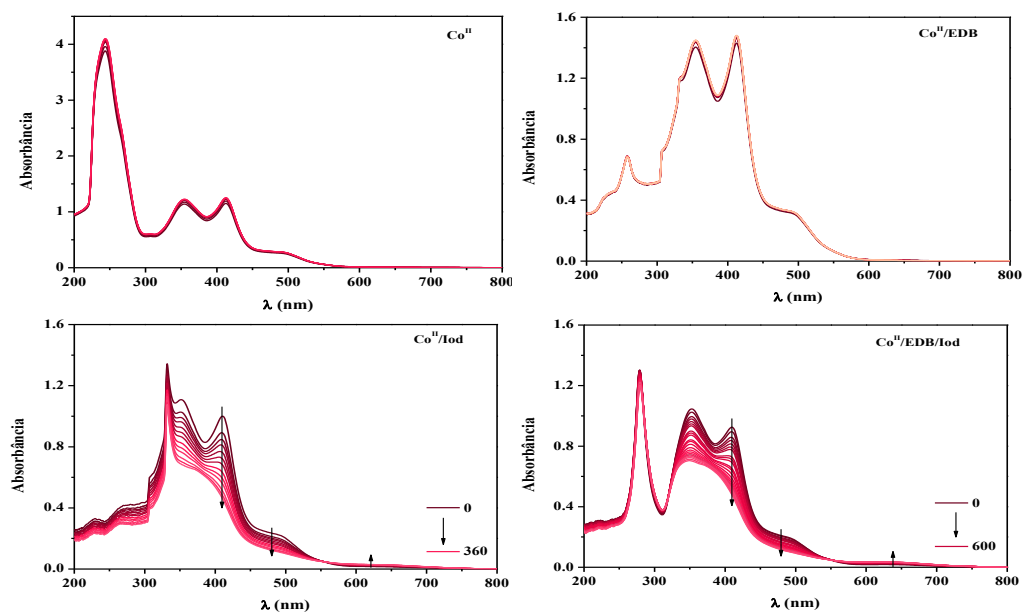


Figura 88. Espectro de absorção UV-Vis do PC [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})$] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.

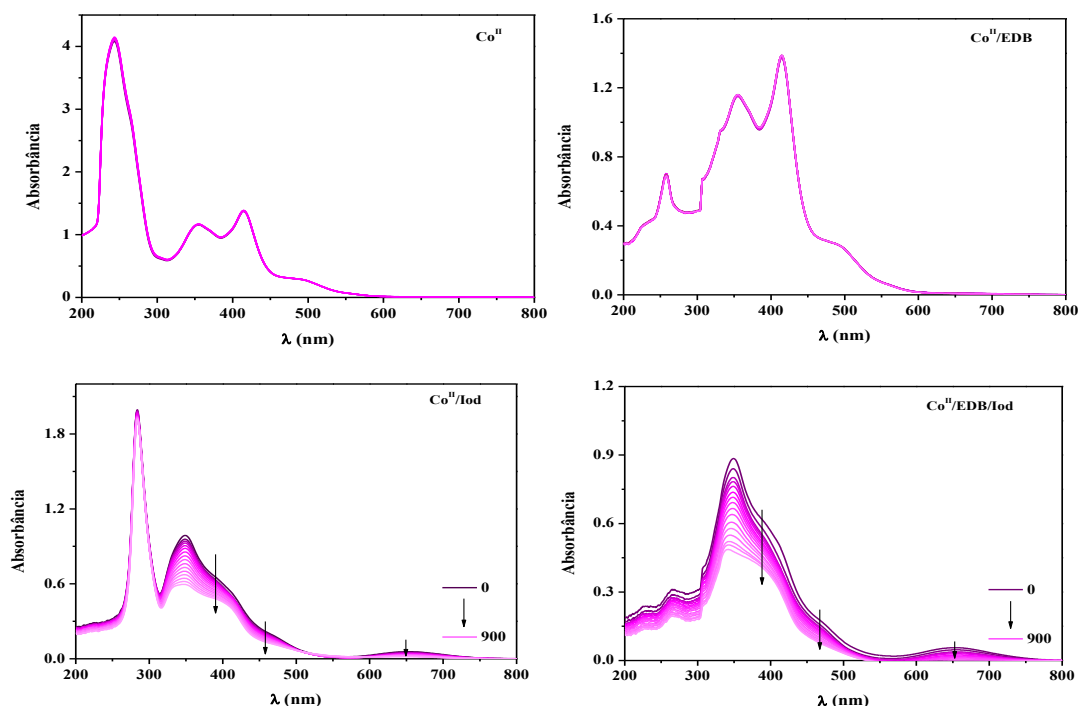


Figura 89. Espectro de absorção UV-Vis do PC [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})$] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.

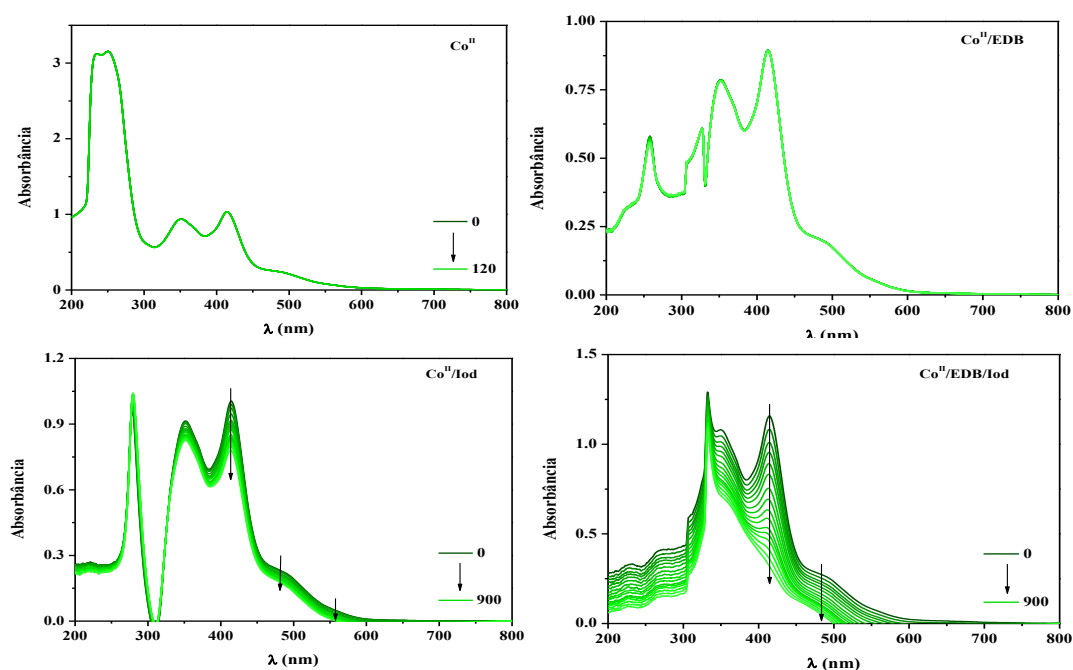


Figura 90. Espectro de absorção UV-Vis do PC [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})$] em DCM sob irradiação LED de 365 nm para os sistemas: (a) PC, (b) PC/EDB, (c) PC/Iod e (d) PC/EDB/Iod.

A estabilidade dos complexos de cobalto(II) frente à irradiação com LED foi confirmada pela ausência de alterações nos espectros de absorção, conforme observado nas Figuras 86–90. O mesmo efeito foi observado nos espectros de absorção no UV-Vis referente a fotólise dos

sistemas contendo os complexos de Co(II) e o aditivo EDB (Figuras 86 e 88–90), indicando que não ocorre interação entre o PC e o EDB. Por outro lado, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, apresentou aumento nas bandas de absorção na faixa de 280–650 nm, o que foi atribuído à reações de redução com o EDB, culminando na geração de espécies radicalares. (Figura 87) ^[118,119]

Por outro lado, os complexos de cobalto Co(II) apresentaram interações significativas com o Iod, evidenciadas pela alteração nas bandas de absorção. (Figuras 86– 90). No espectro de absorção no UV-Vis obtido no teste de fotólise do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$, foi observado um aumento na intensidade das bandas de absorção, sugerindo a formação de fotoprodutos na presença de Iod (Figura 87). Para os demais complexos, verificou-se uma diminuição nas bandas de absorção, o que indica o consumo de Co(II) em processos de transferência eletrônica para o Iod (Figuras 86 e 88–90).

Nos sistemas compostos por três componentes (PC/Iod/EDB), observou-se uma diminuição mais acentuada nas bandas de absorção em comparação com os sistemas contendo apenas um dos aditivos. No entanto, o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ apresentou um aumento de absorção entre 0 e 40 segundos, seguido por uma redução entre 40 e 150 segundos na faixa de 300 a 500 nm. Esse padrão pode ser atribuído à formação de fotoprodutos e à geração de espécies radicalares. (Figura 87).

Para compreender as interações entre o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Etoxi})]$ e os aditivos Iod e EDB, foram realizados experimentos de *foto*-FRP em sistemas de dois componentes (PC/Iod e PC/EDB) e comparados com o sistema de três componentes (PC/Iod/EDB), sob irradiação LED de 365 nm, conforme representado na Figura 91.

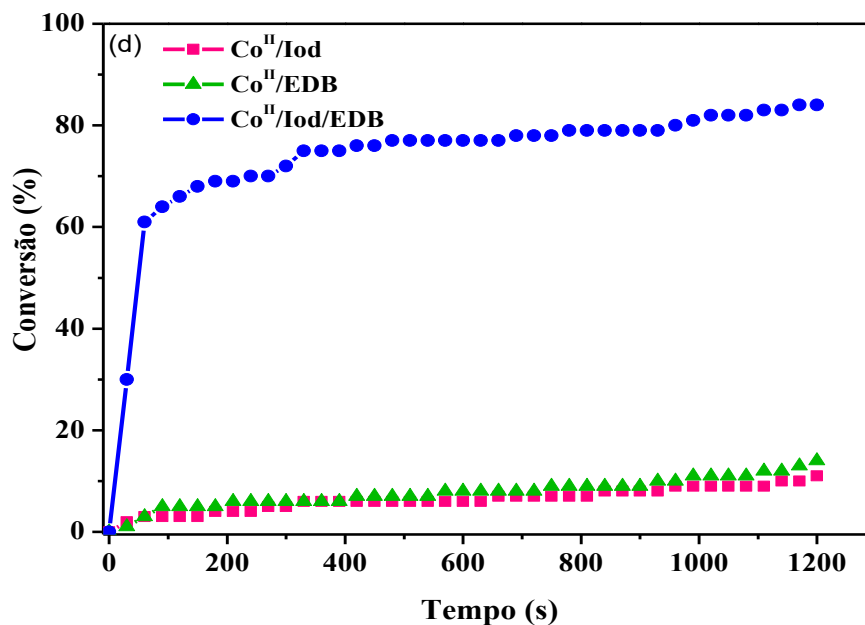


Figura 91. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-FRP do TMPETA utilizando 0,2%/3%/3% p/p/p para Co^{II}/Iod/EDB e LED de 365 nm.

Conforme representado na Figura 91, os sistemas compostos por dois componentes apresentaram conversões em torno de 15% após 1200 segundos, tanto para PC/Iod quanto para PC/EDB, sugerindo que a geração de radicais ocorre tanto por vias oxidativas quanto redutivas. Por outro lado, o sistema com três componentes demonstrou maior eficiência, atribuída à regeneração eficaz do fotocatalisador.

4.3.5 Proposta de mecanismo de *foto*-FRP.

A proposta de mecanismo fotocatalítico, esquematizado na Figura 92, pode ser dividida em três etapas principais, com base em dados experimentais e em estudos apresentados na literatura sob condições similares. ^[104, 117–119]

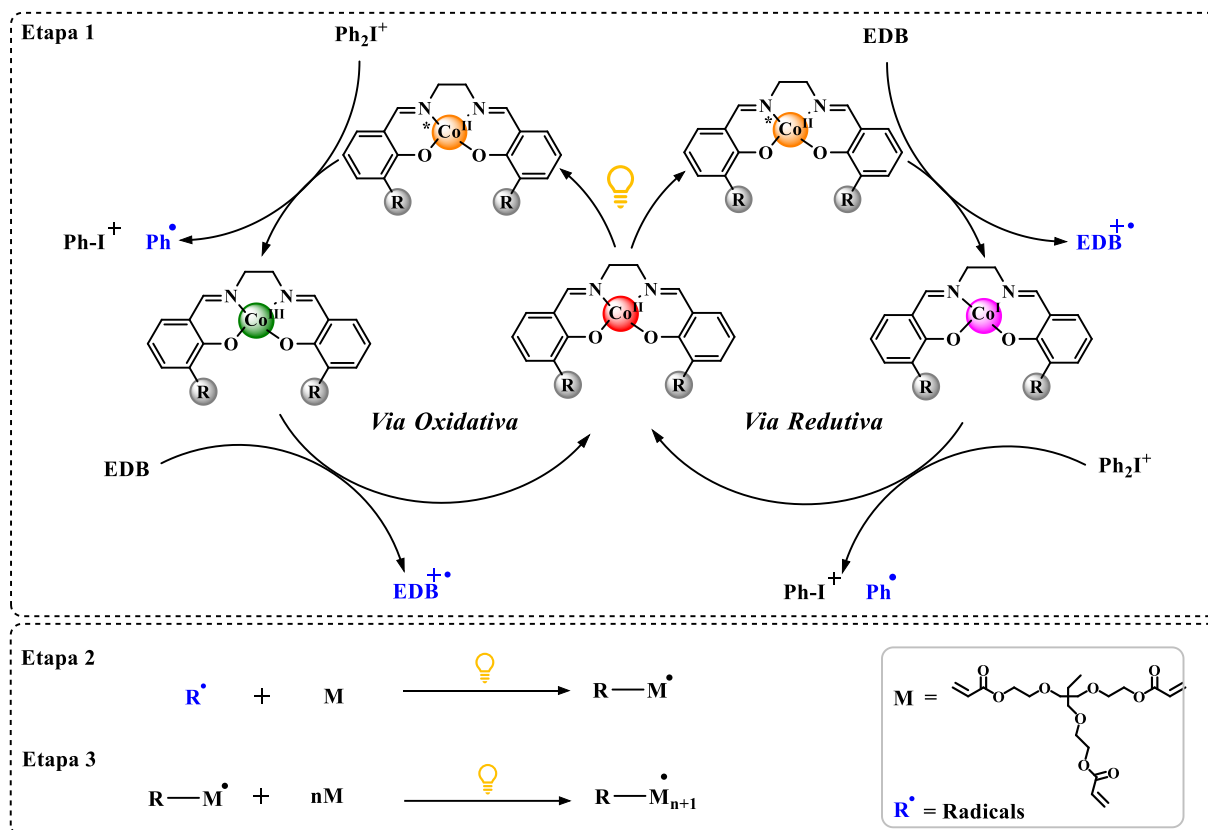


Figura 92. Proposta de mecanismo para as reações redox no sistema PC/Iod/EDB. (fonte: autoria própria)

Na Etapa 1, a absorção de luz promove os complexos de cobalto(II) a um estado excitado de Co(II)^* . Essas espécies excitadas participam de reações de transferência de elétrons com os co-iniciadores Iod e EDB. A via reacional — oxidativa ou redutiva — é determinada pelos potenciais redox do PC e dos co-iniciadores, bem como pela viabilidade termodinâmica dos processos de transferência eletrônica, expressa pela variação da energia livre (ΔG_{et}). Para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Fenil})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Cloro})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-Metil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$, os dados indicam que a via oxidativa é energeticamente mais favorável e, portanto, predominante.

A Tabela 28 contém os valores de Energias do estado excitado (E^*), potenciais de oxidação (E_{ox}), potenciais de redução (E_{red}) e variação da energia livre (ΔG_{et}) para as interações entre PC/Iod e PC/EDB.

Tabela 28. Valores de Energias do estado excitado (E^*), potenciais de oxidação (E_{ox}), potenciais de redução (E_{red}) e variação da energia livre (ΔG_{et}) para as interações entre PC/Iod e PC/EDB.

	[Co ^{II} (<i>Salen-Fenil</i>)]	[Co ^{II} (<i>Salen-Etoxi</i>)]	[Co ^{II} (<i>Salen-Cloro</i>)]	[Co ^{II} (<i>Salen-Metil</i>)]	[Co ^{II} (<i>Salen-terc-Butil</i>)]
λ_{E^*} (nm)	450	445	440	443	445
$^a E_{SI}^*$ (eV)	2.75	2.79	2.82	2.80	2.79
$^b E_{ox}$ vs.SCE*(V)	0.28	-0.35	0.27	0.27	0.09
$^c E_{red}$ vs.SCE*(V)	---	-1.00	---	---	---
$^d \Delta G_{et}^{SI}$ (eV) ^{Iod}	-2.27	-2.94	-2.35	-2.33	-2.50
$^e \Delta G_{et}^{S2}$ (eV) ^{EDB}	---	-0.79	---	---	---

Após a excitação, os complexos de Co(II)* demonstram capacidade de interagir com o aditivo Iod ($E_{red} = -0,20$ V vs. SCE), promovendo transferência eletrônica devido aos potenciais de oxidação Co(II)/(III) suficientemente negativos. Essa transferência resulta na formação de radicais fenólicos altamente reativos (Ph•) e na geração de uma espécie Co(III). Valores negativos de ΔG_{et} , como os observados para as interações entre o complexo fotocatalítico (PC) e o agente Iod, ΔG_{et}^{Iod} entre -2,27 e -2,50 eV (Tabela 28), indicam que o processo ocorre de forma espontânea e energeticamente favorável. Corroborando com a viabilidade termodinâmica do processo oxidativo. Posteriormente, o Co(III) formado é reconvertido a Co(II) por meio da interação com EDB ($E_{ox} = 1,00$ V vs. SCE), via transferência de elétrons do EDB para o complexo de Co(III), conforme ilustrado na Figura 92.

Por outro lado, o complexo [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] apresenta uma característica singular ao permitir a ocorrência de dois mecanismos distintos: oxidativo e redutivo. Seu potencial de oxidação mais favorável (-0,29 V vs. Ag/AgCl, Tabela 8) facilita a interação com Iod, promovendo a geração de radicais Ph• por meio do ciclo oxidativo ($\Delta G_{et}^{Iod} = -2,94$ eV, Tabela 28). Além disso, o [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] possui um potencial de redução Co(II)/(I) suficientemente negativo (-1,08 V vs. Ag/AgCl, Tabela 8), o que viabiliza sua interação com EDB em uma via redutiva, na qual o complexo excitado é reduzido pelo EDB, gerando radicais EDB•⁺ ($\Delta G_{et}^{EDB} = -0,79$ eV, Tabela 28).

A reatividade dual observada é atribuída à influência eletrônica exercida pelo grupo etoxi, que altera as propriedades redox do centro metálico de cobalto. Essa modulação permite que ambos os processos de transferência eletrônica — oxidativo e redutivo — ocorram de forma termodinamicamente favorável. Na via redutiva, o complexo de Co(I) gerado pode ser regenerado a Co(II) através da transferência de um elétron para o Iod, promovendo a formação de um radical fenólico adicional (Ph•), conforme representado na Figura 92.

A Etapa 2, corresponde a iniciação da polimerização. Os radicais gerados pelas reações redox entre o complexo fotoexcitado de Co(II)^* e os aditivos Iod ou EDB são adicionados ao monômero TMPETA sob irradiação por luz LED, originando um radical centrado no monômero (Figura 92).

Finalmente, na Etapa 3, ocorre a propagação do radical, na qual o radical formado é adicionado sucessivamente a novas unidades monoméricas, promovendo o crescimento da cadeia polimérica (Figura 92).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cinco complexos de Co(II) coordenados a ligantes do tipo *Salen*, sintetizados e caracterizados, atuaram como fotocatalisadores eficientes no processo de polimerização radicalar fotoinduzida. Todos os complexos apresentaram bom desempenho na fotopolimerização do TMPETA, na presença de Iod e EDB, sob irradiação de LEDs UV (365 nm) e violeta (390–405 nm). Notavelmente, o complexo [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] se destacou por sua elevada eficiência fotocatalítica em todos os comprimentos de onda testados, inclusive sob luz azul (420 nm), alcançando altas conversões de monômero e altas velocidades de polimerização sob as condições ideais (0,2%/3%/3% p/p/p para Co^{II}/Iod/EDB). Ensaios de on-off confirmaram que o processo é dependente da irradiação.

O desempenho superior do [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] foi atribuído à combinação sinérgica de suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas. Cálculos de DFT indicaram que o grupo etoxi, com caráter doador de elétrons, influencia o ambiente eletrônico do centro metálico, ajustando os comprimentos de ligação e favorecendo a configuração eletrônica. Estudos eletroquímicos revelaram que o [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] possui potenciais redox mais favoráveis em relação aos demais complexos, o que facilita a transferência eletrônica com os co-iniciadores Iod e EDB, contribuindo para sua elevada atividade catalítica.

Os estudos mecanísticos, apoiados por estudos de fotólise e cálculos de energia livre, mostraram que os complexos [Co^{II}(*Salen-Fenil*)], [Co^{II}(*Salen-Cloro*)], [Co^{II}(*Salen-Metil*)] e [Co^{II}(*Salen-terc-Butil*)] seguem predominantemente uma via oxidativa, na qual o complexo excitado Co(II)* interage com Iod gerando radicais fenólicos, sendo posteriormente regenerado por EDB. Por outro lado, o [Co^{II}(*Salen-Etoxi*)] demonstrou capacidade única de atuar tanto por mecanismos oxidativos quanto redutivos, evidenciando sua versatilidade e eficiência aprimorada como fotocatalisador.

REFERÊNCIAS

- [1] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization. John Wiley & Sons, Inc. **2002**.
- [2] Szwarc, M. Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, Interscience: New York, **1968**.
- [3] Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications. Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [4] Matyjaszewski, K. Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications. Marcel Dekker: New York, **1996**.
- [5] MOREIRA, T. S. Síntese de nanopartículas poliméricas por polimerização radicalar (RAFT) para vetorização biodirigida de tamoxifeno. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto alberto luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2015**.
- [6] Silva, T. T.; Silva, Y. F.; Machado, A. E. H.; Maia, P. I. S.; Tasso, C. R. B.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S.; Carvalho-Jr, V. P.; Batista, N. C.; Goi, B. E. Cycloalkyl-substituted salicylaldimine-nickel(II) complexes as mediators in controlled radical polymerization of vinyl acetate. Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry. v. 56, n. 12, p. 1132–1140. **2019**.
- [7] Debuigne, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. Organometallic- Mediated Radical Polymerization of ‘Less Activated Monomers’: Fundamentals, Challenges and Opportunities. Polymer. 115, p. 285–307, **2017**.
- [8] Scholten, P. B. V.; Demarteau, J.; Gennen, S.; De Winter, J.; Grignard, B.; Debuigne, A.; Meier, M. A. R.; Detrembleur, C. Merging CO₂-Based Building Blocks with Cobalt-Mediated Radical Polymerization for the Synthesis of Functional Poly(vinyl alcohol)s. Macromolecules. 51, p. 3379–3393, **2018**.
- [9] Debuigne, A.; Warnant, J.; Jérôme, R.; Voets, I.; de Keizer, A.; Stuart, M. A. C.; Detrembleur, C. Synthesis of Novel Well- Defined Poly(vinyl acetate)-b poly(acrylonitrile) and Derivatized Water-Soluble Poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization. Macromolecules. 41, p. 2353–2360, **2008**.
- [10] Zhao, Y.; Yu, M.; Zhang, S.; Wu, Z.; Liu, Y.; Peng, C. H.; Fu, X. A. Well-Defined, Versatile Photoinitiator (Salen)Co-CO₂CH₃ for Visible Light-Initiated Living/Controlled Radical Polymerization. Chem. Sci. 6, p. 2979–2988, **2015**.

- [11] Debuigne, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. Organometallic-mediated radical polymerization of 'less activated monomers': Fundamentals, challenges and opportunities. *Polymer*. 115, p. 285-307, **2017**.
- [12] Peng, C.-H.; Li, S.; Wayland, B. B. Aspects of Living Radical Polymerization Mediated by Cobalt Porphyrin Complexes. *Jnl. Chinese Chemical Soc.* 56, p. 219–233, **2009**.
- [13] Peng, C.H.; Yang, T.-Y.; Zhao, Y.; Fu, X. Reversible Deactivation Radical Polymerization Mediated by Cobalt Complexes: Recent Progress and Perspectives. *Org. Biomol. Chem.* 12, p. 8580–8587, **2014**.
- [14] Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* 101, p. 3581-3610, **2001**.
- [15] Studer, A. The Persistent Radical Effect in Organic Synthesis. *Chem. Eur. J.* 7, p. 1159-1164, **2001**.
- [16] Pattenden, G. Cobalt-mediated radical reactions in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 17, p. 361-382, **1988**.
- [17] Canevarolo Jr, S. V. *Ciência dos polímeros*. 2 ed. São Paulo: Arliber Editora. **2002**.
- [18] Benchaphanthawee, W.; Peng, C-H. Organo-Cobalt Complexes in Reversible-Deactivation Radical Polymerization. *Chem. Rec.* 21, p. 3628– 3647. **2021**.
- [19] Oliveira, L. F., Bignardi, C., Pesqueira, N. M., Riga-Rocha, B. A., Machado, A. E. H., Carvalho-Jr, V. P., Goi, B. E. Photocontrolled Reversible-Deactivation Radical Polymerization of Butyl Acrylate Mediated by Salen-type Co^{II} Complexes. *European Polymer Journal*. 159, p. 110757 – 110765, **2021**.
- [20] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**.
- [21] Boni, F. R., Aplicação de duas técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível para a síntese de PS-b-PMMA. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. **2019**.
- [22] Gee, G. Progress in polymer science. *Polymer*, v. 13, p. 244, **2003**.
- [23] Szwarc, M. *Makromol. Chem.* 13, p. 141, **1992**.
- [24] Abreu, C. M. R.; Fonseca, A. C.; Rocha, N. M. P.; Guthrie, J. T.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J. Poly(vinyl chloride): current status and future perspectives viareversible deactivation radical polymerization methods. *Progress in Polymer Science*. v. 87, p. 34–69. **2018**.
- [25] Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E. *Chem. Rev.* 101, p. 3661–3688, **2001**.
- [26] Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. V. *J. Am. Chem. Soc.* 136, p. 6513–6533, **2014**.
- [27] Hill, M. R., Carmean, R. N., Sumerlin, B. S. *Macromolecules*. 48, p. 5459–5469, **2015**.
- [28] Wayland, B.B.; Pozmik, G.; Fryd, M. *Organometallics*, 11, p. 3534-3542. **1992**.

- [29] Hurtgen M.; Detrembleur C.; Jérôme C.; Debuigne A. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. *Polym Rev.* 51, p. 188–213. **2011**.
- [30] Silva, T. T.; Silva, Y. F.; Machado, A. E. H.; Maia, P. I. S.; Tasso, C. R. B.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S.; Carvalho-JR, V. P.; Batista, N. C.; Goi, B. E. Cycloalkyl-substituted salicylaldimine-nickel(II) complexes as mediators in controlled radical polymerization of vinyl acetate. *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry.* v. 56, n. 12, p. 1132–1140. **2019**.
- [31] Wayland, B. B.; Peng, C-H.; Fu, X.; Lu, Z.; Fryd, M. Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins. *Macromolecules.* v. 39, p. 8219–8222, **2006**.
- [32] Fliedel, C.; Poli, R. Homolytically weak metal-carbon bonds make robust controlled radical polymerizations systems for “less-activated monomers”. *Journal of Organometallic Chemistry.* v. 880, p. 241-252. **2019**.
- [33] Kermagoret, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Debuigne, A. In situ bidentate to tetradentate ligand exchange reaction in cobalt-mediated radical polymerization. *European Polymer Journal.* 62, p. 312–321. **2015**.
- [34] Allan, L.E.N.; Perry, M.R.; Shaver, M.P. Organometallic mediated radical polymerization. *Prog Polym Sci.* 37(1), p. 127–56. **2012**.
- [35] Michelas, M.; Redjel, Y. K.; Daran, J-C.; Benslimane, M.; Poli, R.; Fliedel, C. Cobalt(II) and cobalt(III) complexes of tripodal tetradentate diamino-bis (phenolate) ligands: Synthesis, characterization, crystal structures and evaluation in radical polymerization processes. *Inorganica Chimica Acta*, 549, p. 121408. **2023**.
- [36] Davis, T.P.; Kukulj, D.; Haddleton, D.M.; Maloney, D.R. Cobalt-mediated free-radical polymerization of acrylic monomers. *Trends Polym Sci*, 3(11), p. 365–373. **1995**.
- [37] Wayland, B.B.; Peng, C-H; Fu, X.; Lu, Z.; Fryd, M. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins. *Macromolecules*, 39(24), p. 8219–8222. **2006**.
- [38] Peng, C-H.; Fryd, M.; Wayland, B.B. Organocobalt mediated radical polymerization of acrylic acid in water. *Macromolecules*, 40(19), p. 6814–6819. **2007**.
- [39] Debuigne, A.; Caille, J-R.; Jérôme, R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. *Angew Chem Int.* 44, p. 1101–1104. **2005**.
- [40] Debuigne, A.; Champouret, Y.; Jérôme, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. Mechanistic insights into the cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate with cobalt(III) adducts as initiators. *Chem – Eur J.* 14(13), p.4046–4059. **2008**.

- [41] Hsu, C-S.; Yang, T-Y.; Peng, C-H. Vinyl acetate living radical polymerization mediated by cobalt porphyrins: kinetic–mechanistic studies. *Polym Chem*, 5(12) p. 3867-3875. **2014**.
- [42] Wayland, B.B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. J. Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes. *Am. Chem. Soc.*, 116, p. 7943–7944. **1994**.
- [43] Wayland, B.B.; Basicckes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M.; Fryd, M. Living radical polymerization of acrylates initiated and controlled by organocobalt porphyrin complexes. *Macromolecules*, 30, p. 8109–8112. **1997**.
- [44] Wayland, B.B.; Peng, C.-H.; Fu, X; Lu, Z.; Fryd, M. Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins. *Macromolecules*, 39, p. 8219–8222. **2006**.
- [45] Peng, C.-H.; Fryd, M.; Wayland, B.B. Organocobalt mediated radical polymerization of acrylic acid in water. *Macromolecules*, 40, 6814–6819. **2007**.
- [46] Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K. Radical (Co)polymerization of vinyl chloroacetate and N-vinylpyrrolidone mediated by Bis(acetylacetonate)cobalt derivatives. *Macromolecules*, 39, p. 2757–2763. **2006**.
- [47] Kumar, K. S. S.; Gnanou, Y.; Champouret, Y.; Daran, J.-C.; Poli, R. *Chem. Eur. J.* 15, p. 4874–4885. **2009**.
- [48] Langlotz, B.K.; Fillol, J. L.; Gross, J.H.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. Living radical polymerization of acrylates mediated by 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindolatocobalt(II) complexes: monitoring the chain growth at the metal. *Chem. Eur. J.* 14, p. 10267–10279. **2008**.
- [49] Kumar, K.S.S.; Li, Y. ; Gnanou, Y.; Baisch, U.; Champouret, Y.; Poli, R.; Robson, K. C.D.W.; McNeil, S. Electronic and steric ligand effects in the radical polymerization of vinyl acetate mediated by beta-ketoiminate complexes of cobalt(II). *Chem. Asian J.* 4, 1257–1265. **2009**.
- [50] Sherwood, R.K.; Kent, C.L.; Patrick, B.O.; McNeil, W.S. Controlled radical polymerisation of methyl acrylate initiated by a well-defined cobalt alkyl complex. *Chem. Commun*, 46, p. 2456–2458. **2010**.
- [51] Liao, C.-M.; Hsu, C.-C.; Wang, F.-S.; Wayland, B.B.; Peng, C.-H. Living radical polymerization of vinyl acetate and methyl acrylate mediated by Co(Salen*) complexes *Polym. Chem.* 4, p. 3098–3104. **2013**.
- [52] Debuigne, A.; Poli, R.; Jerome, C.; Jerome, R.; Detrembleur, C. Overview of CobaltMediated Radical Polymerization: Roots, State of the Art and Future Prospects. *Prog. Polym. Sci.* 34, p. 211–239, **2009**.

- [53] Debuigne, A.; Caille, J-R.; Jérôme, R. Synthesis of end-functional poly(vinyl acetate) by cobalt-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 38(13), p. 5452–5458. **2005**.
- [54] Morin, A.N.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; De, T.P.; Poli, R.; Debuigne, A. Effect of head-to-head addition in vinyl acetate controlled radical polymerization: why Is Co(acac)₂-mediated polymerization so much better. *Macromolecules*, 46(11), p. 4303–4312. **2013**.
- [55] Allaoua, I.; Goi, B.E.; Obadia, M.M.; Debuigne, A.; Detrembleur, C.; Drockenmuller, E. (Co)Polymerization of vinyl levulinate by cobalt-mediated radical polymerization and functionalization by ketoxime click chemistry. *Polym Chem.* 5(8), p. 2973–2979. **2014**.
- [56] Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5 ed. São Paulo: Edgard Blucher. **1999**.
- [57] Kemmitt, R. D. W. *Chemistry of the elements*. Endeavour, v. 10, p. 102, **2004**.
- [58] Russel, J. B. *Química Geral*. V. 2, 2 ed., São Paulo: Pearson Makron Books. **1994**.
- [59] Hu, X.; Zhu, N.; Guo, K. *Advances in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization*. *Advances in Polymer Technology*. **2019**.
- [60] Zhao, Y.; Zhang, S.; Wu, Z.; Liu, X.; Zhao, X.; Peng, C-H.; Fu, X. Visible-Light-Induced Living Radical Polymerization (LRP) Mediated by (salen)Co(II)/TPO at Ambient Temperature. *Macromolecules*, 48, p. 5132–5139. **2015**.
- [61] Yang, Q.; Zhang, X.; Ma, Y.; Chen, D.; Yang, W. Visible-Light Induced RAFT Polymerization of Styrenic Monomers with Aromatic Aldehydes as Organophotoredox Catalysts. *Polymer Chemistry*. **2018**.
- [62] Chen, S.; Yang, M.; Li, H.; Zhao, H.; Xu, X.; He, W.; Zhang, L.; Cheng, Z. Successive visible light-controlled synthesis of block copolymers by combination of BIT-RDRP and ROP strategy. *European Polymer Journal*, 186, p. 111850. **2023**.
- [63] Chatani, S.; Kloxin, C.J.; Bowman, C.N. The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties. *Polym. Chem.*, 5, p. 2187-2201. **2014**.
- [64] Chen, M.; Zhong, M.; Johnson, J. A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications. *Chemical Reviews*. 116, p. 10167-10211. **2016**.
- [65] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43, p. 6245–6260. **2010**.
- [66] Fouassier, J. P.; Lalevée, J.; *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, reactivity, and efficiency*. Wiley-VCH. **2012**.
- [67] Scott, T.F.; Kloxin, C.J.; Forman, D.L.; McLeod, L.L.; Bowman, C.N. Principles of voxel refinement in optical direct write lithography. *J. Mater. Chem.*, 21, p. 14150. **2011**.

- [68] Zhao, Y.; Zhang, S.; Wu, Z.; Liu, X.; Zhao, X.; Peng, C.; Fu, X. Visible-Light-Induced Living Radical Polymerization (LRP) Mediated by (salen)Co(II)/TPO at Ambient Temperature. *Macromolecules*. **2015**.
- [69] Andrzejewska, E.; Grajek, K. Recent Advances in Photo-Induced Free-Radical Polymerization. *Polymer Science*. **2017**.
- [70] Riga, B.A.; Neves, M.D.; Machado, A.E.H.; Araújo, D.M.S.; Souza, J.R.; Nascimento, O. R.; Santana, V.T.; Cavaleiro, C.C.S.; Carvalho-Jr, V.P. ; Goi, B.E. Synthesis of cobalt(II) α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate, *Inorg. Chim. Acta*, p. 620–629, **2018**.
- [71] Riga, B.A.; Silva, Y.F.; Nascimento, O.R.; Machado, A.E.H.; Carvalho-Jr, V.P.; Goi, B.E. Cobalt(II) complexes of α -diimine derived from cycloalkylamines as controlling agents for organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate, *Polyhedron*, p. 114870–114879, **2020**.
- [72] Hashimoto, P.K.; Oliveira, L.F.; Riga-Rocha, B.A.; Machado, A.E.H.; Santana, V.T.; Nascimento, O. R.; Carvalho-Jr, V.P.; Goi, B.E. Manganese(II) Schiff-base-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization of vinyl acetate, *New J. Chem.* P. 10109–10117, **2021**.
- [73] Silva, Y.F.; Riga, B.A.; Deflon, V.M.; Souza, J.R.; Silva, L.H.F.; Machado, A.E.H.; Maia, P.I. S.; Carvalho-Jr, V.-P.; Goi, B.E. Organometallic-mediated radical polymerization using well-defined Schiff base cobalt(II) complexes, *J. Coord. Chem*, p.3776–3789, **2018**.
- [74] Hofsløkken, N. U.; Skattebol, L. Convenient method for the ortho-formylation of phenols. *Acta Chemica Scandinavica*, p. 259-262, **1999**.
- [75] Hansen, T. V.; Skattebol, L. Ortho-formylation of phenols; preparation of 3-bromosalicylaldehyde. *Organic Syntheses*, v. 82, p. 64-68, **2005**.
- [76] Rai, S. B.; Srivastava, P.K. Overtone spectroscopy of salicylaldehyde (o-hydroxy benzaldehyde). *Chem. Sci*, 111, 609-613. **1999**.
- [77] Costa, P. R. R.; Ferreira, V. F.; Esteves, P. M.; Vasconcellos, M. L. A. A. Ácidos e Bases em Química Orgânica. Porto Alegre: Editora Bookman: **2012**.
- [78] Goto, M.; Koyama, M.; Usui, H.; Mouri, M.; Mori, K.; Sakai, T. Enhanced activity of sterically crowded N, N'-ethylenebis-(salicylideneaminato) cobalt(II) derivatives as catalysts for oxygenation of 3-methylindole. *Chem. Phar. Bull.* v. 33. **1985**.

- [79] Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J. *Introdução à espectroscopia*. 2 ed. São Paulo: Cengage Learning. **2015**.
- [80] Afonso, M. B. A. Complexos de rutênio(II) coordenados à bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. **2017**.
- [81] Chen, X.; Zhang, J.; Zhang, H.; Jiang, Z.; Shi, G.; LI, Y.; Song, Y. Preparation and non-linear optical studies of a novel thermal stable polymer containing azo chromophores in the side chain. *Dyes and Pigments*, 77, 223–228. **2008**.
- [82] Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noirot, P. A.; Lalevée, J. Rational Design of Acyldiphenylphosphine Oxides as Photoinitiators of Radical Polymerization. *Macromolecules*, p. 7886–7893, **2019**.
- [83] Ruhland, K.; Habibollahi, F.; Horny, R. Quantification and elucidation of the UV-light triggered initiation kinetics of TPO and BAPO in liquid acrylate monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**.
- [84] Svidchenko, E. A.; Sigan, A. L.; Kuznetsov, A. A. Photoinitiated Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of the $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ Complex. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. *Doklady Akademii Nauk*, Vol. 454, No. 4, p. 424–427, **2014**.
- [85] Goi, B. E. Estudo de polimerização fotoiniciada por corantes em diferentes meios. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, **2006**.
- [86] Poli, R. New Phenomena in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP) and perspectives for control of less active monomers. *Chem. Eur. J.* p. 6988–7001. **2015**.
- [87] Wang, F. S.; Yang, T.-Y.; Hsu, C. C.; Chen, H. Y.-J.; Li, M. H.; Hsu, Y. J.; Chuang, M.-C.; Peng, C. H. The mechanism and thermodynamic studies of CMRP: different control mechanisms demonstrated by $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TMP})$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen}^*)$ and $\text{Co}(\text{acac})_2$ mediated polymerization, and the correlation of reduction potential, equilibrium constant, and control mechanism. *Macromol. Chem. Phys.* 217, p. 422–432. **2016**.
- [88] Liao, C. M.; Hsu, C. C.; Wang, F. S.; Wayland, B. B.; Peng, C. H. Living radical polymerization of vinyl acetate and methyl acrylate mediated by $\text{Co}(\text{salen}^*)$ complexes. *Polym. Chem.* **2013**.
- [89] Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*. 3ed. CRC Press, Boca Raton, FL. 2011.

- [90] Gruber, H. F. *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, Boca Raton, FL, **1996**.
- [91] Fouassier, J. P. *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publishers, Munich, **1995**.
- [92] Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to polymers*. 3 ed. New York: CRC Press: **2011**.
- [93] Odian, G. *Principles of polymerization*. 4 ed. New Jersey: Wiley Interscience. **2004**.
- [94] Matyjaszewski, K., Davis, P. T. *Handbook of Radical Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc. **2002**.
- [95] Ferraro, V.; Adam, C. R.; Vranic, A.; Bräse, S. Recent Advances of Transition Metal Complexes for Photopolymerization and 3D Printing under Visible Light. *Adv. Funct. Mater.* **p.34**, 2024.
- [96] Rahal, M.; Graff, B.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Dumur, F.; Lalevée, J. Design of Keto-Coumarin Based Photoinitiator for Free Radical Photopolymerization: Towards 3D Printing and Photocomposites Applications. *Eur. Polym. J.* **2021**.
- [97] Bonardi, A.-H.; Dumur, F.; Noirbent, G.; Lalevée, J.; Gigmes, D. Organometallic vs Organic Photoredox Catalysts for Photocuring Reactions in the Visible Region. *Beilstein J. Org. Chem* p. 3025–3046. **2018**.
- [98] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, 2^o ed; Blackwell Verlag: Berlin, Germany, **2024**.
- [99] Corrêa, D. S., et al. (2021). Visible light photopolymerization: From fundamentals to applications. *Polymer Chemistry*, 12(3), 353–370.
- [100] Bagheri, A., & Jin, J. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*, p. 593–611. **2019**.
- [101] Tehfe, M.-A.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Structural Effects in the Iridium Complex Series: Photoredox Catalysis and Photoinitiation of Polymerization Reactions under Visible Lights. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**.
- [102] Zivic, N.; Bouzrati-Zerelli, M.; Kermagoret, A.; Dumur, F.; Fouassier, J.-P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Photocatalysts in Polymerization Reactions. *ChemCatChem*, p.1617–1631, **2016**.
- [103] Al Mousawi, A.; Kermagoret, A.; Versace, D. L.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Graff, B.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Copper photoredox catalysts for polymerization upon near UV or visible light: Structure/reactivity/efficiency relationships and use in LED projector 3D printing resins, *Polym Chem*, p.568–580. **2017**.

- [104] Pesqueira, N. M.; Morlet-Savary, F.; Schmitt, M.; Jouaiti, A.; Goi, B. E.; Mauro, M.; Lalevée, J. Heteroleptic Copper(I) Complexes with Pyridine-Benzothiazole Ligands as Photocatalysts for Free Radical Photopolymerization and 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**.
- [105] Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, p.6245–6260, **2010**.
- [106] Liu, W.; Sahoo, B.; Junge, K.; Beller, M. Cobalt Complexes as an Emerging Class of Catalysts for Homogeneous Hydrogenations. *Acc. Chem. Res.* p.1858–1869, **2018**.
- [107] Chirik, P.; Morris, R. Getting down to Earth: The Renaissance of Catalysis with Abundant Metals. *Acc. Chem. Res.* **2015**.
- [108] Bullock, R. M. Chemistry. Abundant Metals Give Precious Hydrogenation Performance. *Science*, p. 1054–1055, **2013**.
- [109] Pogány, L.; Moncol, J.; Gál, M.; Šalitroš, I.; Boča, R. Four Cobalt(III) Schiff Base Complexes – Structural, Spectroscopic and Electrochemical Studies. *Inorganica Chim. Acta*, p. 23–29, **2017**,
- [110] Kar, K.; Ghosh, D.; Kabi, B.; Chandra, A. A Concise Review on Cobalt Schiff Base Complexes as Anticancer Agents. *Polyhedron*, **2022**.
- [111] Bignardi, C.; Oliveira, L. F.; Pesqueira, N. M.; Riga-Rocha, B. A.; Machado, A. E. H.; Carvalho-Jr, V. P.; Goi, B. E. Photoinduced Organometallic Mediating Radical Polymerization of Acrylates Mediated by CoII Complexes of Non-Symmetrical Tetradentate Schiff-Base Ligands. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2022**.
- [112] Fleck, M.; Layek, M.; Saha, R.; Bandyopadhyay, D. Synthetic Aspects, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Manganese(III) and Cobalt(III) Complexes Containing a Tetradentate Schiff Base. *Transit. Met. Chem.*, p. 715–724, **2013**.
- [113] Singh, K., Barwa, M. S., & Tyagi, P. (2014). Schiff base–cobalt(II) complexes: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Journal of Coordination Chemistry*, p. 1–20.
- [114] Kleij, A. W. Nonsymmetrical Salen Ligands and Their Complexes: Synthesis and Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* p.193–205, **2009**.
- [115] Kianfara, A.H.; Zargarib, S., Khavasi, H.R. Synthesis and Electrochemistry of M(II) N2O2 Schiff Base Complexes: X-Ray Structure of {Ni[Bis(3-chloroacetylacetone)ethylenediimine]}. *J. Iran. Chem. Soc.* p. 908–916. **2010**.
- [116] Ourari, A.; Messali, S.; Bouzerafa, B.; Ouennoughi, Y.; Aggoun, D.; Mubarak, M.S.; Strawsine, L.M.; Peters, D.G. Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of a cobalt(II) salen-like complex, *Polyhedron*. p. 197–201, **2015**.

- [117] Pesqueira, N. M.; Morlet-Savary, F.; Schmitt, M.; Carvalho-Jr, V. P.; Goi, B. E.; Lalevée, J. Advancing Photopolymerization and 3D Printing: High-Performance NiII Complexes Bearing N2O2 Schiff-Base Ligands as Photocatalysts. *Eur. Polym. J.* **2024**.
- [118] Bignardi, C.; Pesqueira, N. M.; Shimizo, Y. M.; Machado, A. E. H.; Araújo, D. M. S.; Nascimento, O. R.; Carvalho, V. P., Jr; Lalevée, J.; Goi, B. E. Manganese(II)-PyNHC Complex as Visible-Light-Triggered Photocatalyst for Photopolymerization of Acrylates and 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* p.7429–7439, **2025**.
- [119] Pesqueira, N. M.; Morlet-Savary, F.; Schmitt, M.; Carvalho-, V. P.; Goi, B. E.; Lalevée, J. Visible Light-Promoted Nickel-NHC Photocatalysts for Free Radical Photopolymerization and 3D Printing Application. *Polym. Chem.* p.2436–2448., **2025**.

ANEXO A – Parâmetros geométricos para os complexos de Co(II)

Tabela A1. Parâmetros geométricos para complexos de Co(II) com multiplicidade singlete.

Parâmetros geométricos	Co-Ph	Co-EtO	Co-Cl	Co-Me	Co- <i>t</i> Bu
Comprimento de ligação (Å)					
N(1)-Co	2.0404(7)	2.0282(6)	2.0650(6)	2.0296(8)	2.0363(8)
O(1)-Co	1.9221(3)	1.9136(0)	1.9234(7)	1.9206(6)	1.9211(7)
N(2)-Co	2.0387(0)	2.0302(9)	2.0581(2)	2.0335(8)	2.0394(8)
O(2)-Co	1.9239(6)	1.9110(0)	1.9242(9)	1.9194(7)	1.9245(6)
Ângulo de ligação (°)					
N(1)-Co-O(1)	89.38(9)	92.06(4)	88.92(9)	92.14(1)	89.72(6)
N(2)-Co-O(1)	164.97(0)	145.13(0)	147.82(5)	145.02(8)	158.38(7)
O(1)-Co-O(2)	101.92(9)	110.47(3)	113.15(7)	111.74(4)	106.19(9)
N(1)-Co-N(2)	81.26(0)	81.79(0)	80.07(4)	81.58(1)	81.08(1)
N(1)-Co-O(2)	165.03(0)	146.20(9)	150.15(8)	144.14(8)	155.20(5)
N(2)-Co-O(2)	89.46(8)	92.08(0)	89.47(1)	91.81(3)	89.45(2)

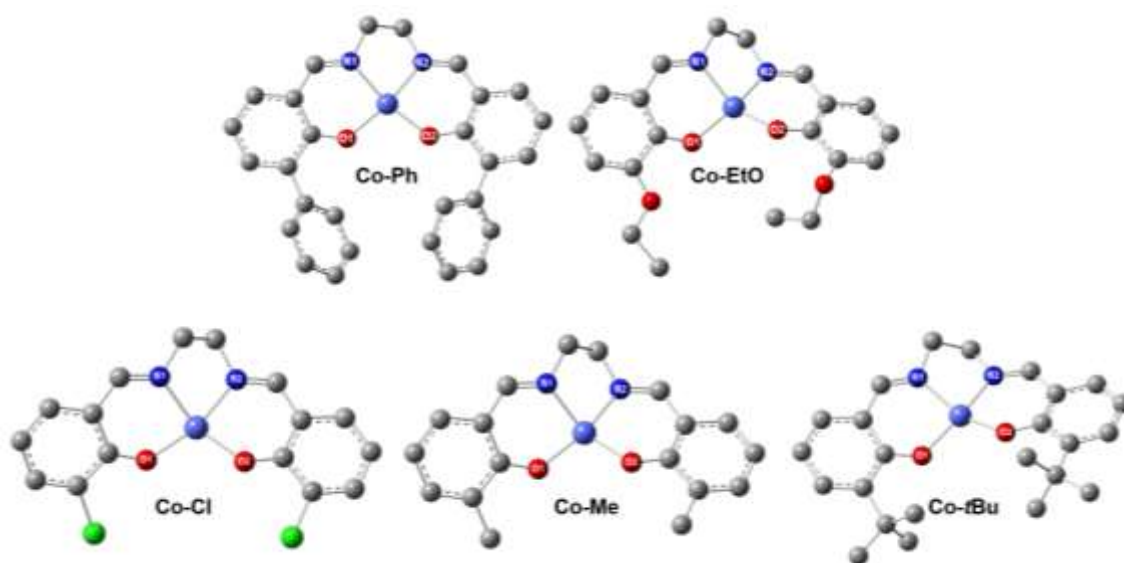


Figura A1. Geometrias otimizadas dos complexos de Co(II)

ANEXO B – Espectros eletrônicos e transições calculadas por TD-DFT para os complexos de Co(II)

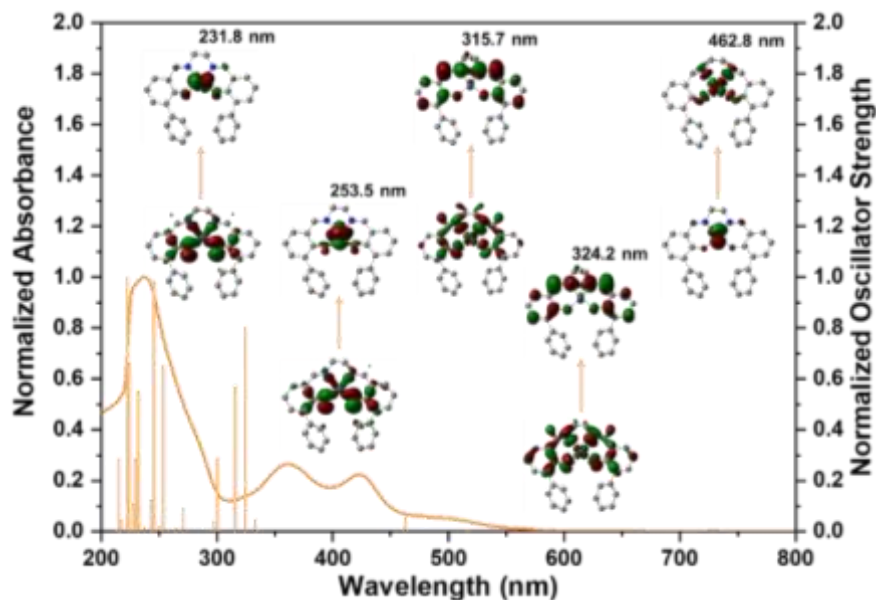


Figura B1 – Espectro de absorção eletrônica experimental normalizado (curva) e teórico (barras verticais) para o [Co(Salen-Ph)] (estado quarteto), juntamente com os orbitais NTO correspondentes às principais transições selecionadas no espectro simulado.

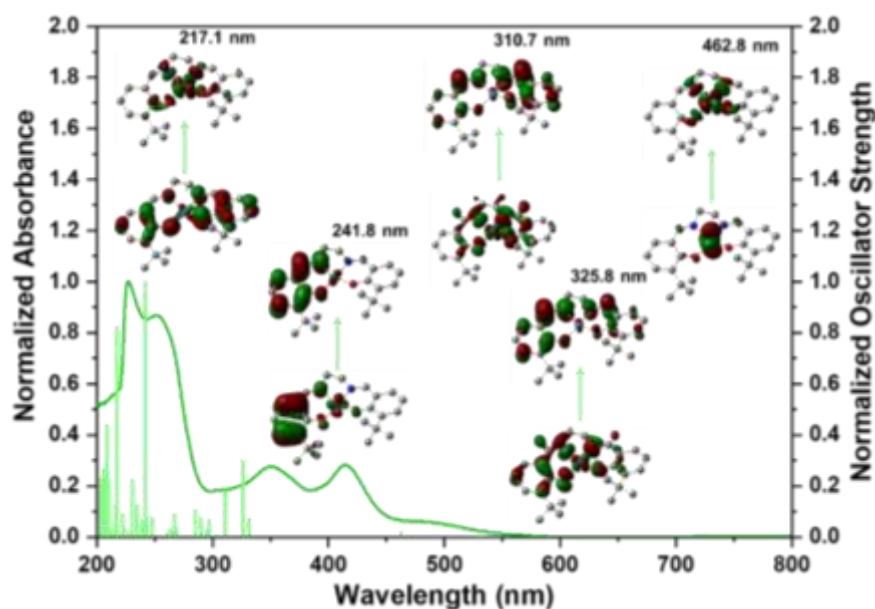


Figura B2 – Espectro de absorção eletrônica experimental normalizado (curva) e teórico (barras verticais) para o [Co(Salen-t-Bu)] (estado quarteto), juntamente com os orbitais NTO correspondentes às principais transições selecionadas no espectro simulado.

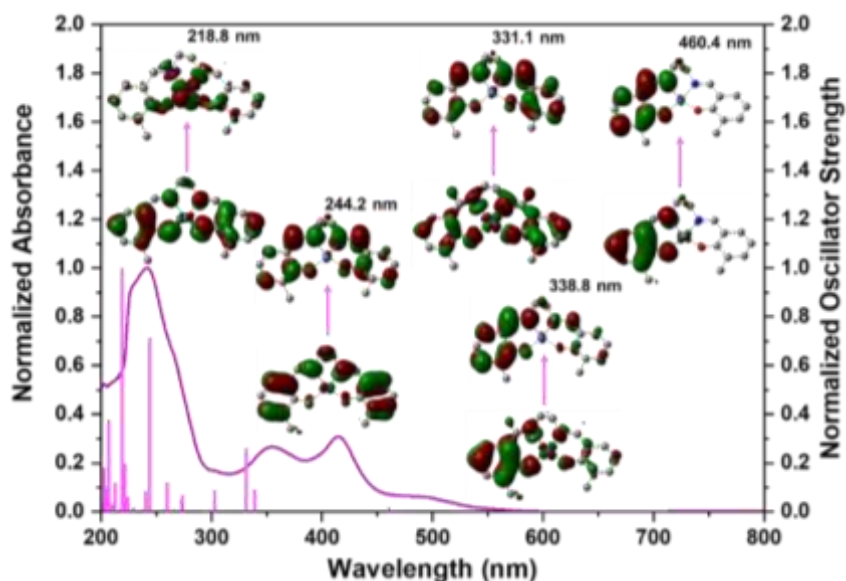


Figura B3 – Espectro de absorção eletrônica experimental normalizado (curva) e teórico (barras verticais) para o [Co(Salen-Me)] (estado quarteto), juntamente com os orbitais NTO correspondentes às principais transições selecionadas no espectro simulado.

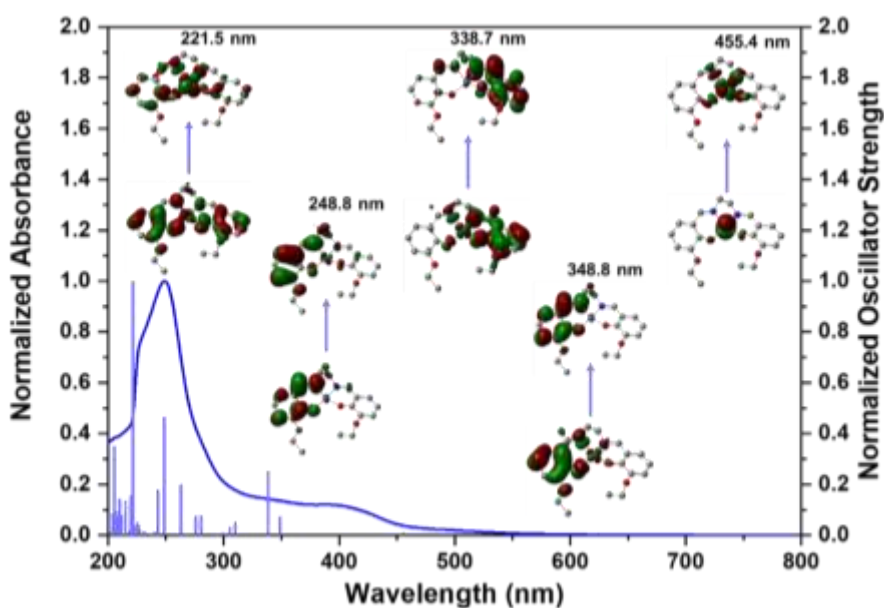


Figura B4 – Espectro de absorção eletrônica experimental normalizado (curva) e teórico (barras verticais) para o [Co(Salen-EtO)] (estado quarteto), juntamente com os orbitais NTO correspondentes às principais transições selecionadas no espectro simulado.

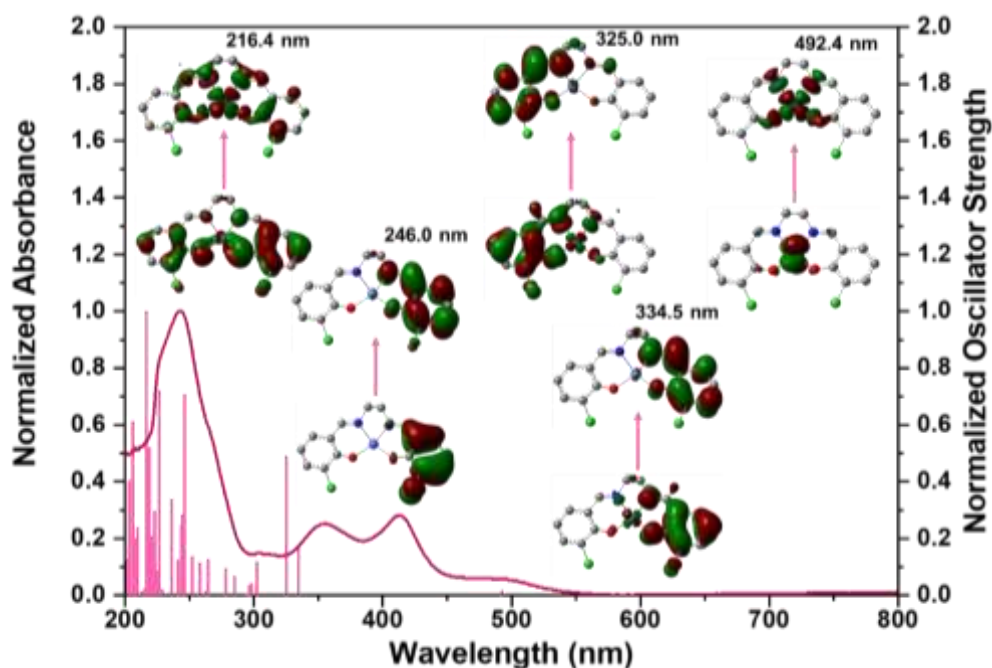


Figura B5 – Espectro de absorção eletrônica experimental normalizado (curva) e teórico (barras verticais) para o [Co(Salen-Cl)] (estado quarteto), juntamente com os orbitais NTO correspondentes às principais transições selecionadas no espectro simulado.

Tabela B1. Transições eletrônicas permitidas por spin selecionadas para o complexo Co-Ph, determinadas por cálculos TD-DFT em seu estado fundamental quarteto ($S = 3/2$). Estão incluídas as energias de excitação (em eV), os comprimentos de onda correspondentes (λ), as forças de oscilador (f) e as principais contribuições orbitais para essas transições. Dada a natureza de camada aberta do estado quarteto, os orbitais são categorizados como orbitais de spin alfa (α) ou orbitais de spin beta (β). Os três orbitais α de spin ocupados individualmente (114a a 116a) são responsáveis pela formação da configuração quarteto. Todas as transições listadas são conservadoras de spin, significando que envolvem excitações $\alpha \rightarrow \alpha$ ou $\beta \rightarrow \beta$. Os índices orbitais referem-se aos orbitais de Kohn-Sham irrestritos do estado de referência quarteto, e o valor numérico que acompanha cada excitação orbital indica o peso dessa configuração no caráter global da transição.

Transição	Energia (eV)	λ (nm)	f	Principais contribuições
$Q_0 \rightarrow Q_5$	2.401	516.5	0.00110	110b $\rightarrow$ 128b : 0.223596
				110b $\rightarrow$ 131b : 0.024551
				111b $\rightarrow$ 125b : 0.052119
				114b $\rightarrow$ 125b : 0.034270
				115b $\rightarrow$ 128b : 0.349884
				115b $\rightarrow$ 131b : 0.036201
				116b $\rightarrow$ 128b : 0.101291
$Q_0 \rightarrow Q_6$	2.679	462.8	0.01272	98b $\rightarrow$ 128b : 0.021210
				111b $\rightarrow$ 128b : 0.457891
				111b $\rightarrow$ 131b : 0.048809
				114b $\rightarrow$ 128b : 0.285899
				114b $\rightarrow$ 131b : 0.030011

$Q_0 \rightarrow Q_7$	2.734	453.5	0.000006	120a $\rightarrow$ 126a : 0.042941 121a $\rightarrow$ 125a : 0.027749 123a $\rightarrow$ 126a : 0.155185 124a $\rightarrow$ 125a : 0.249357 118b $\rightarrow$ 123b : 0.028650 119b $\rightarrow$ 122b : 0.030172 120b $\rightarrow$ 122b : 0.059290 120b $\rightarrow$ 123b : 0.062463 121b $\rightarrow$ 122b : 0.141473 121b $\rightarrow$ 123b : 0.084333
$Q_0 \rightarrow Q_8$	2.745	451.6	0.000007	120a $\rightarrow$ 125a : 0.047243 121a $\rightarrow$ 126a : 0.021615 123a $\rightarrow$ 125a : 0.175903 124a $\rightarrow$ 126a : 0.221776 118b $\rightarrow$ 122b : 0.037178 120b $\rightarrow$ 122b : 0.109451 120b $\rightarrow$ 123b : 0.113146 121b $\rightarrow$ 122b : 0.058777 121b $\rightarrow$ 123b : 0.065043
$Q_0 \rightarrow Q_9$	3.039	407.9	0.00014	115a $\rightarrow$ 125a : 0.026544 115a $\rightarrow$ 126a : 0.020329 120a $\rightarrow$ 125a : 0.022589 120a $\rightarrow$ 126a : 0.028744 121a $\rightarrow$ 125a : 0.052323 121a $\rightarrow$ 126a : 0.038293 123a $\rightarrow$ 127a : 0.058444 124a $\rightarrow$ 127a : 0.060695 113b $\rightarrow$ 122b : 0.020462 119b $\rightarrow$ 122b : 0.076969 119b $\rightarrow$ 123b : 0.050621 121b $\rightarrow$ 126b : 0.112133
$Q_0 \rightarrow Q_{10}$	3.054	406.0	0.00015	116a $\rightarrow$ 125a : 0.031177 116a $\rightarrow$ 126a : 0.025145 120a $\rightarrow$ 125a : 0.031459 120a $\rightarrow$ 126a : 0.023923 121a $\rightarrow$ 125a : 0.034618 121a $\rightarrow$ 126a : 0.049350 123a $\rightarrow$ 128a : 0.069755 124a $\rightarrow$ 128a : 0.050172 118b $\rightarrow$ 122b : 0.059690 118b $\rightarrow$ 123b : 0.054351 120b $\rightarrow$ 126b : 0.024746 120b $\rightarrow$ 127b : 0.099542
$Q_0 \rightarrow Q_{11}$	3.669	337.9	0.00038	115a $\rightarrow$ 125a : 0.023827 116a $\rightarrow$ 126a : 0.031638 118a $\rightarrow$ 130a : 0.063183 119a $\rightarrow$ 129a : 0.071563 120a $\rightarrow$ 127a : 0.021141 121a $\rightarrow$ 128a : 0.031163 113b $\rightarrow$ 122b : 0.028334 114b $\rightarrow$ 123b : 0.022792 116b $\rightarrow$ 130b : 0.053264 117b $\rightarrow$ 129b : 0.089091 118b $\rightarrow$ 127b : 0.042512 119b $\rightarrow$ 126b : 0.021585

$Q_0 \rightarrow Q_{12}$	3.679	337.0	0.00028	115a $\rightarrow$ 126a : 0.030578 115a $\rightarrow$ 127a : 0.023549 116a $\rightarrow$ 125a : 0.025564 118a $\rightarrow$ 129a : 0.071235 119a $\rightarrow$ 130a : 0.064304 121a $\rightarrow$ 127a : 0.037436 123a $\rightarrow$ 134a : 0.020684 113b $\rightarrow$ 123b : 0.026117 114b $\rightarrow$ 122b : 0.029696 116b $\rightarrow$ 129b : 0.059639 117b $\rightarrow$ 130b : 0.077609 119b $\rightarrow$ 126b : 0.027345
$Q_0 \rightarrow Q_{13}$	3.722	333.1	0.01076	123a $\rightarrow$ 126a : 0.162157 124a $\rightarrow$ 125a : 0.249784 118b $\rightarrow$ 123b : 0.034242 119b $\rightarrow$ 122b : 0.023760 120b $\rightarrow$ 122b : 0.089743 120b $\rightarrow$ 123b : 0.110525 121b $\rightarrow$ 122b : 0.129676 121b $\rightarrow$ 123b : 0.086465
$Q_0 \rightarrow Q_{14}$	3.825	324.2	0.18982	117a $\rightarrow$ 126a : 0.032649 119a $\rightarrow$ 125a : 0.029342 122a $\rightarrow$ 125a : 0.239142 123a $\rightarrow$ 125a : 0.163241 124a $\rightarrow$ 126a : 0.101131 120b $\rightarrow$ 122b : 0.055094 120b $\rightarrow$ 123b : 0.091938 121b $\rightarrow$ 122b : 0.053014 121b $\rightarrow$ 123b : 0.087442
$Q_0 \rightarrow Q_{15}$	3.927	315.7	0.13497	117a $\rightarrow$ 126a : 0.056583 119a $\rightarrow$ 125a : 0.066880 120a $\rightarrow$ 125a : 0.073619 122a $\rightarrow$ 125a : 0.330040 122a $\rightarrow$ 128a : 0.021078 124a $\rightarrow$ 126a : 0.100957 120b $\rightarrow$ 122b : 0.025042 120b $\rightarrow$ 123b : 0.060628 121b $\rightarrow$ 122b : 0.025194 121b $\rightarrow$ 123b : 0.059991
$Q_0 \rightarrow Q_{16}$	4.062	305.3	0.00020	117a $\rightarrow$ 125a : 0.134644 119a $\rightarrow$ 126a : 0.079039 120a $\rightarrow$ 126a : 0.060563 122a $\rightarrow$ 126a : 0.459577 122a $\rightarrow$ 127a : 0.042885
$Q_0 \rightarrow Q_{17}$	4.129	300.3	0.06790	123a $\rightarrow$ 125a : 0.033496 124a $\rightarrow$ 126a : 0.031029 118b $\rightarrow$ 122b : 0.020475 119b $\rightarrow$ 124b : 0.082826 120b $\rightarrow$ 122b : 0.022139 120b $\rightarrow$ 124b : 0.210678 121b $\rightarrow$ 124b : 0.280381
$Q_0 \rightarrow Q_{18}$	4.164	297.7	0.00318	121a $\rightarrow$ 125a : 0.036944 122a $\rightarrow$ 126a : 0.047512 123a $\rightarrow$ 127a : 0.035904 123a $\rightarrow$ 133a : 0.047951

				124a→128a : 0.038403 124a→131a : 0.064434 118b→124b : 0.025942 119b→122b : 0.037560 120b→124b : 0.044119 120b→125b : 0.030970 120b→127b : 0.022231 121b→125b : 0.053007 121b→126b : 0.059119 121b→131b : 0.039095 121b→132b : 0.028521
$Q_0 \rightarrow Q_{19}$	4.172	297.2	0.00985	120a→125a : 0.023987 121a→126a : 0.031539 123a→128a : 0.051184 123a→131a : 0.052455 124a→127a : 0.042006 124a→133a : 0.056844 119b→123b : 0.034812 120b→124b : 0.026064 120b→125b : 0.057514 120b→127b : 0.043680 120b→131b : 0.042817 120b→132b : 0.028027 121b→124b : 0.062341 121b→125b : 0.032463 121b→126b : 0.022339
$Q_0 \rightarrow Q_{20}$	4.243	292.2	0.00061	103b→124b : 0.023351 118b→123b : 0.037681 118b→124b : 0.114499 119b→124b : 0.025827 120b→122b : 0.020467 120b→123b : 0.038611 120b→124b : 0.296297 121b→123b : 0.035509 121b→124b : 0.225757
$Q_0 \rightarrow Q_{21}$	4.544	272.9	0.00018	123a→128a : 0.023210 124a→127a : 0.031624 114b→122b : 0.023164 115b→125b : 0.022631 119b→125b : 0.089958 120b→125b : 0.216143 121b→125b : 0.309892
$Q_0 \rightarrow Q_{22}$	4.586	270.4	0.02199	123a→127a : 0.037215 124a→128a : 0.052143 103b→125b : 0.020844 118b→125b : 0.135780 119b→125b : 0.026814 120b→125b : 0.281468 121b→125b : 0.189793
$Q_0 \rightarrow Q_{23}$	4.685	264.6	0.00312	112b→123b : 0.224500 115b→122b : 0.356021 115b→126b : 0.029886 116b→122b : 0.177081
$Q_0 \rightarrow Q_{24}$	4.760	260.5	0.00002	118a→127a : 0.055542 119a→127a : 0.077701

				121a→130a : 0.028336 123a→129a : 0.034915 124a→130a : 0.022375 116b→126b : 0.061023 117b→126b : 0.068778 117b→127b : 0.029069 119b→129b : 0.028943 119b→130b : 0.033771 121b→129b : 0.044171 121b→130b : 0.035837
$Q_0 \rightarrow Q_{25}$	4.767	260.1	0.00005	118a→128a : 0.056019 119a→128a : 0.065506 121a→129a : 0.027243 123a→129a : 0.022797 123a→130a : 0.027249 115b→127b : 0.025699 116b→123b : 0.039996 116b→127b : 0.046991 117b→126b : 0.021415 117b→127b : 0.064479 118b→129b : 0.030001 118b→130b : 0.029913 120b→129b : 0.041338 120b→130b : 0.034463
$Q_0 \rightarrow Q_{26}$	4.788	258.9	0.00003	118a→129a : 0.026607 119a→130a : 0.025547 110b→123b : 0.043611 110b→124b : 0.023326 112b→122b : 0.109477 115b→123b : 0.190770 116b→123b : 0.087855 116b→129b : 0.023340 117b→130b : 0.034377
$Q_0 \rightarrow Q_{27}$	4.794	258.6	0.00035	118a→130a : 0.090653 119a→129a : 0.108735 120a→127a : 0.033217 121a→128a : 0.037147 115b→123b : 0.021848 116b→130b : 0.073091 117b→129b : 0.130477 118b→127b : 0.034359 119b→126b : 0.040500
$Q_0 \rightarrow Q_{28}$	4.808	257.9	0.00029	118a→129a : 0.086536 119a→130a : 0.075073 120a→128a : 0.033872 121a→127a : 0.028041 110b→123b : 0.020192 112b→122b : 0.046661 115b→123b : 0.075945 116b→123b : 0.023860 116b→129b : 0.069825 117b→130b : 0.087537 118b→127b : 0.026334
$Q_0 \rightarrow Q_{29}$	4.890	253.5	0.15403	120a→126a : 0.048670 121a→125a : 0.096533

				123a→126a : 0.027763 124a→128a : 0.021896 112b→123b : 0.041022 112b→124b : 0.183068 118b→123b : 0.037382 119b→122b : 0.064216 120b→127b : 0.041242 121b→126b : 0.059514
$Q_0 \rightarrow Q_{30}$	4.960	250.0	0.00566	116a→125a : 0.021570 120a→125a : 0.081840 121a→126a : 0.111162 123a→125a : 0.021250 123a→128a : 0.024618 124a→127a : 0.025854 110b→124b : 0.062520 114b→122b : 0.039815 115b→124b : 0.027790 116b→124b : 0.024321 118b→122b : 0.051925 118b→123b : 0.021368 119b→123b : 0.064126 120b→127b : 0.066168 121b→126b : 0.046153
$Q_0 \rightarrow Q_{31}$	5.059	245.1	0.09995	118a→128a : 0.022185 119a→127a : 0.035445 120a→129a : 0.022648 121a→130a : 0.032455 123a→129a : 0.053447 124a→130a : 0.030118 112b→123b : 0.026217 112b→124b : 0.107142 116b→126b : 0.022313 117b→124b : 0.023790 117b→127b : 0.033047 118b→129b : 0.031648 119b→130b : 0.029918 120b→129b : 0.023775 121b→129b : 0.034933 121b→130b : 0.024021
$Q_0 \rightarrow Q_{32}$	5.061	245.0	0.23192	121a→125a : 0.043042 123a→129a : 0.026615 112b→123b : 0.046954 112b→124b : 0.223668 115b→122b : 0.042235 118b→123b : 0.030624 119b→122b : 0.030816
$Q_0 \rightarrow Q_{33}$	5.074	244.3	0.00207	118a→127a : 0.035649 119a→128a : 0.039448 120a→130a : 0.024928 121a→129a : 0.048750 123a→130a : 0.053864 124a→129a : 0.044355 113b→129b : 0.020177 116b→127b : 0.037550 117b→126b : 0.032149

				118b→130b : 0.032983 119b→129b : 0.028796 120b→129b : 0.032524 120b→130b : 0.034458
$Q_0 \rightarrow Q_{34}$	5.087	243.7	0.00343	108a→126a : 0.020810 115a→127a : 0.022128 121a→136a : 0.023228 124a→127a : 0.033108 104b→123b : 0.021501 111b→122b : 0.067619 114b→122b : 0.030090 114b→126b : 0.024925
$Q_0 \rightarrow Q_{35}$	5.101	243.1	0.02949	105a→125a : 0.020909 108a→125a : 0.031296 113a→125a : 0.029754 120a→126a : 0.039458 120a→136a : 0.028655 121a→134a : 0.035866 102b→122b : 0.020935 104b→122b : 0.036076 112b→124b : 0.060954 114b→123b : 0.028009 114b→127b : 0.025377 119b→134b : 0.021744
$Q_0 \rightarrow Q_{36}$	5.230	237.0	0.00448	121a→126a : 0.024311 110b→123b : 0.063850 110b→124b : 0.259591 112b→122b : 0.031290 115b→124b : 0.155131 116b→124b : 0.114812 118b→122b : 0.021874 121b→126b : 0.021700
$Q_0 \rightarrow Q_{37}$	5.336	232.4	0.02924	118a→128a : 0.035322 119a→127a : 0.060695 120a→129a : 0.025196 121a→130a : 0.034301 123a→129a : 0.057826 124a→130a : 0.031369 116b→126b : 0.043782 117b→126b : 0.024575 117b→127b : 0.059855 118b→129b : 0.024059 119b→130b : 0.029875 120b→129b : 0.020980 121b→129b : 0.037835 121b→130b : 0.028247
$Q_0 \rightarrow Q_{38}$	5.350	231.8	0.13081	123a→127a : 0.032639 124a→128a : 0.022503 112b→123b : 0.022344 112b→125b : 0.426341 117b→125b : 0.025140 120b→127b : 0.049652 121b→126b : 0.045031
$Q_0 \rightarrow Q_{39}$	5.358	231.4	0.00370	118a→126a : 0.023625 118a→127a : 0.042565

				118a→128a : 0.024278 119a→128a : 0.059955 120a→130a : 0.024918 121a→129a : 0.049544 123a→130a : 0.055530 124a→129a : 0.047462 116b→127b : 0.058391 117b→126b : 0.056292 117b→127b : 0.025285 118b→130b : 0.033597 119b→129b : 0.028042 120b→129b : 0.039868 120b→130b : 0.038892
$Q_0 \rightarrow Q_{40}$	5.399	229.6	0.06816	123a→127a : 0.060537 124a→128a : 0.041897 112b→125b : 0.256499 114b→123b : 0.030755 120b→127b : 0.078036 121b→126b : 0.092918
$Q_0 \rightarrow Q_{41}$	5.438	228.0	0.02632	123a→131a : 0.034372 124a→136a : 0.028173 110b→125b : 0.126821 111b→122b : 0.073119 114b→122b : 0.048341 115b→125b : 0.042442 116b→125b : 0.039998 120b→122b : 0.024805 120b→127b : 0.025514 120b→128b : 0.022069
$Q_0 \rightarrow Q_{42}$	5.509	225.0	0.00199	106b→125b : 0.022747 110b→125b : 0.295565 115b→125b : 0.135986 116b→125b : 0.094695 120b→122b : 0.025873 120b→128b : 0.021782 121b→128b : 0.020943
$Q_0 \rightarrow Q_{43}$	5.543	223.7	0.15666	114a→125a : 0.124086 117a→126a : 0.178713 118a→126a : 0.034169 122a→131a : 0.021444 123a→125a : 0.094808 123a→128a : 0.059925 124a→126a : 0.063164 124a→127a : 0.040195 120b→127b : 0.038283 121b→126b : 0.035753
$Q_0 \rightarrow Q_{44}$	5.559	223.0	0.00429	114a→126a : 0.022125 117a→125a : 0.048765 123a→136a : 0.020161 124a→125a : 0.054021 124a→128a : 0.023731 124a→131a : 0.032717 111b→123b : 0.031439 114b→123b : 0.020178 119b→128b : 0.032980

				120b→128b : 0.101054 121b→128b : 0.122192
$Q_0 \rightarrow Q_{45}$	5.573	222.5	0.0038	114a→126a : 0.152073 117a→125a : 0.274878 117a→128a : 0.020733 118a→125a : 0.048158 122a→126a : 0.033947 123a→126a : 0.026181
$Q_0 \rightarrow Q_{46}$	5.583	222.1	0.23597	114a→125a : 0.094889 117a→126a : 0.108251 121a→126a : 0.049482 122a→125a : 0.028640 123a→125a : 0.022766 123a→128a : 0.080863 124a→127a : 0.067124 110b→125b : 0.020569 118b→122b : 0.023544 119b→123b : 0.025246 120b→127b : 0.051150 121b→126b : 0.043359
$Q_0 \rightarrow Q_{47}$	5.714	217.0	0.01084	120a→126a : 0.025662 123a→126a : 0.065529 124a→125a : 0.093793 124a→128a : 0.027137 124a→131a : 0.033404 119b→128b : 0.048771 120b→128b : 0.121771 121b→128b : 0.150785
$Q_0 \rightarrow Q_{48}$	5.748	215.7	0.00409	110b→122b : 0.236664 112b→123b : 0.062409 112b→124b : 0.052062 112b→125b : 0.042750 120b→122b : 0.054214 120b→123b : 0.022089 120b→128b : 0.038670 121b→122b : 0.055952 121b→123b : 0.024138 121b→128b : 0.047538
$Q_0 \rightarrow Q_{49}$	5.771	214.8	0.06788	120a→125a : 0.041881 123a→125a : 0.179725 124a→126a : 0.143280 111b→122b : 0.043380 114b→122b : 0.028478 119b→123b : 0.047824 119b→124b : 0.025701 120b→123b : 0.025775 121b→123b : 0.030514
$Q_0 \rightarrow Q_{50}$	5.787	214.2	0.00108	117a→125a : 0.020191 120a→126a : 0.043978 120a→127a : 0.022967 120a→133a : 0.023333 121a→131a : 0.037175 123a→126a : 0.029793 124a→125a : 0.078085 113b→126b : 0.022823

				118b→125b : 0.040396
				118b→127b : 0.048072
				118b→132b : 0.027015
				119b→126b : 0.087344
				119b→131b : 0.041836

Tabela B2. Transições eletrônicas permitidas por spin selecionadas para o complexo [Co(Salen-t-Bu)], determinadas por cálculos TD-DFT em seu estado fundamental quarteto ($S = 3/2$). Estão incluídas as energias de excitação (em eV), os comprimentos de onda correspondentes (λ), as forças de oscilador (f) e as principais contribuições orbitais para essas transições. Dada a natureza de camada aberta do estado quarteto, os orbitais são categorizados como orbitais de spin alfa (α) ou orbitais de spin beta (β). Os três orbitais α de spin ocupados individualmente (114a a 116a) são responsáveis pela formação da configuração quarteto. Todas as transições listadas são conservadoras de spin, significando que envolvem excitações $\alpha \rightarrow \alpha$ ou $\beta \rightarrow \beta$. Os índices orbitais referem-se aos orbitais de Kohn-Sham irrestritos do estado de referência quarteto, e o valor numérico que acompanha cada excitação orbital indica o peso dessa configuração no caráter global da transição.

Transição	Energia (eV)	λ (nm)	F	Principais contribuições
$Q_0 \rightarrow Q_5$	2.332	531.7	0.00099	106b→118b : 0.200051 106b→119b : 0.031834 106b→122b : 0.034287 107b→117b : 0.081122 109b→118b : 0.254792 109b→119b : 0.038810 109b→122b : 0.040210 113b→118b : 0.069386
$Q_0 \rightarrow Q_6$	2.679	462.8	0.00817	107b→118b : 0.496642 107b→119b : 0.074193 107b→120b : 0.048028 107b→122b : 0.082165 110b→118b : 0.026404 111b→118b : 0.073734
$Q_0 \rightarrow Q_7$	2.741	452.3	0.00003	112a→118a : 0.022083 115a→117a : 0.022035 115a→118a : 0.166903 116a→117a : 0.202954 116a→118a : 0.033089 112b→114b : 0.136302 112b→116b : 0.021638 113b→114b : 0.119805 113b→115b : 0.119171
$Q_0 \rightarrow Q_8$	2.756	449.9	0.00002	112a→117a : 0.025089 115a→117a : 0.179971 116a→117a : 0.049238 116a→118a : 0.189355 111b→115b : 0.032528 112b→115b : 0.204017 113b→114b : 0.093579 113b→115b : 0.064283

				113b→116b : 0.023568
$Q_0 \rightarrow Q_9$	3.299	375.8	0.00003	112a→117a : 0.100380 113a→118a : 0.107410 115a→117a : 0.024669 115a→119a : 0.053933 116a→120a : 0.053814 110b→114b : 0.043735 111b→115b : 0.163506 112b→115b : 0.032974 112b→120b : 0.040378 113b→120b : 0.036773
$Q_0 \rightarrow Q_{10}$	3.304	375.3	0.00011	112a→118a : 0.097922 113a→117a : 0.112348 115a→118a : 0.021456 115a→120a : 0.056878 116a→119a : 0.053058 110b→114b : 0.103982 110b→115b : 0.056071 110b→116b : 0.029840 111b→114b : 0.022506 112b→119b : 0.026464 112b→120b : 0.022366 113b→119b : 0.054100
$Q_0 \rightarrow Q_{11}$	3.742	331.3	0.02721	115a→118a : 0.195574 116a→117a : 0.215888 112b→114b : 0.227940 112b→115b : 0.028608 113b→114b : 0.091223 113b→115b : 0.139981
$Q_0 \rightarrow Q_{12}$	3.806	325.8	0.11440	111a→118a : 0.041663 114a→117a : 0.187223 115a→117a : 0.256445 116a→118a : 0.068706 112b→115b : 0.120322 113b→114b : 0.175872 113b→115b : 0.036696
$Q_0 \rightarrow Q_{13}$	3.990	310.7	0.06913	111a→118a : 0.075045 114a→117a : 0.435569 116a→118a : 0.120448 112b→115b : 0.031105 113b→114b : 0.139980 113b→116b : 0.020331
$Q_0 \rightarrow Q_{14}$	4.095	302.7	0.00129	111a→117a : 0.181162 114a→118a : 0.544376 114a→120a : 0.020143 115a→118a : 0.051745 116a→117a : 0.040761
$Q_0 \rightarrow Q_{15}$	4.177	296.9	0.02610	112a→118a : 0.021420 113a→117a : 0.035535 115a→120a : 0.035273 116a→119a : 0.052960 111b→115b : 0.063000 111b→116b : 0.022049 112b→114b : 0.091725

				112b→116b : 0.133411 112b→117b : 0.045153 112b→120b : 0.051958 113b→115b : 0.031002 113b→116b : 0.042347 113b→118b : 0.022936 113b→120b : 0.021660
$Q_0 \rightarrow Q_{16}$	4.211	294.5	0.01104	112a→117a : 0.041644 113a→118a : 0.050872 115a→119a : 0.072264 115a→120a : 0.035307 116a→119a : 0.022244 116a→120a : 0.086003 110b→114b : 0.074716 112b→118b : 0.033223 112b→119b : 0.057718 113b→116b : 0.036205 113b→117b : 0.070194 113b→119b : 0.076806
$Q_0 \rightarrow Q_{17}$	4.276	290.0	0.02905	115a→119a : 0.027443 115a→120a : 0.028112 116a→119a : 0.043581 116a→120a : 0.021736 111b→114b : 0.027937 111b→115b : 0.027351 112b→114b : 0.103570 112b→115b : 0.037568 112b→116b : 0.131309 112b→117b : 0.027389 112b→118b : 0.024395 112b→120b : 0.033850 113b→114b : 0.034812 113b→116b : 0.128523 113b→118b : 0.021017
$Q_0 \rightarrow Q_{18}$	4.342	285.5	0.03972	109b→114b : 0.025423 112b→114b : 0.036046 112b→115b : 0.061987 112b→116b : 0.196673 113b→115b : 0.064453 113b→116b : 0.324042
$Q_0 \rightarrow Q_{19}$	4.615	268.6	0.01357	98b→117b : 0.023385 109b→117b : 0.036893 111b→115b : 0.031369 111b→117b : 0.021365 112b→117b : 0.267529 113b→117b : 0.371837
$Q_0 \rightarrow Q_{20}$	4.647	266.8	0.03425	115a→120a : 0.032136 116a→119a : 0.029598 97b→117b : 0.022551 112b→117b : 0.393755 113b→117b : 0.251315
$Q_0 \rightarrow Q_{21}$	4.709	263.3	0.01177	106b→114b : 0.031148 108b→114b : 0.349095 109b→114b : 0.152748 109b→115b : 0.150742

				112b→116b : 0.057168
$Q_0 \rightarrow Q_{22}$	4.765	260.2	0.00466	100b→114b : 0.020723 106b→114b : 0.089014 106b→116b : 0.033518 108b→115b : 0.179410 109b→114b : 0.190618 109b→115b : 0.180551 112b→115b : 0.027138 113b→115b : 0.024065
$Q_0 \rightarrow Q_{23}$	5.009	247.5	0.02941	112a→118a : 0.039654 113a→117a : 0.048552 108b→114b : 0.147149 108b→116b : 0.243043 109b→114b : 0.025734 109b→115b : 0.048961 110b→115b : 0.028174 111b→115b : 0.047807 112b→114b : 0.022264
$Q_0 \rightarrow Q_{24}$	5.101	243.0	0.02988	112a→117a : 0.076547 112a→122a : 0.020457 113a→118a : 0.079275 106b→114b : 0.036301 106b→116b : 0.024744 107b→115b : 0.068683 109b→116b : 0.047055 110b→114b : 0.069679 110b→115b : 0.023517 111b→115b : 0.032499 113b→119b : 0.037557 113b→120b : 0.022650
$Q_0 \rightarrow Q_{25}$	5.129	241.8	0.37893	112a→118a : 0.076061 113a→117a : 0.148518 116a→119a : 0.026898 108b→116b : 0.055854 109b→115b : 0.102282 110b→114b : 0.028258 111b→114b : 0.055133 111b→115b : 0.105985 112b→117b : 0.020530
$Q_0 \rightarrow Q_{26}$	5.171	239.8	0.02596	102a→117a : 0.027411 102a→118a : 0.020885 116a→120a : 0.025878 96b→115b : 0.020669 107b→115b : 0.074245 110b→114b : 0.037591 110b→116b : 0.022111 111b→120b : 0.039966 111b→122b : 0.020995 111b→124b : 0.021508
$Q_0 \rightarrow Q_{27}$	5.198	238.5	0.01621	102a→117a : 0.028956 113a→122a : 0.024556 116a→120a : 0.021806 96b→114b : 0.020318 107b→114b : 0.037590 107b→116b : 0.020853

				108b→116b : 0.036445 109b→115b : 0.032231 110b→119b : 0.033782 110b→122b : 0.029171 110b→124b : 0.021759
$Q_0 \rightarrow Q_{28}$	5.292	234.3	0.04779	112a→117a : 0.037870 113a→118a : 0.040789 100b→116b : 0.025341 106b→114b : 0.073354 106b→116b : 0.090187 108b→115b : 0.064687 109b→116b : 0.250603 110b→114b : 0.044973 111b→115b : 0.043114 112b→118b : 0.026961
$Q_0 \rightarrow Q_{29}$	5.383	230.3	0.08509	99b→117b : 0.042455 101b→117b : 0.044916 108b→117b : 0.733636
$Q_0 \rightarrow Q_{30}$	5.453	227.4	0.00738	110a→117a : 0.149180 111a→117a : 0.035074 111a→118a : 0.225796 115a→117a : 0.039198 115a→122a : 0.058683 116a→118a : 0.023131 106b→117b : 0.042654 107b→115b : 0.041124 109b→117b : 0.027702
$Q_0 \rightarrow Q_{31}$	5.522	224.5	0.00204	110a→118a : 0.163076 111a→117a : 0.317443 111a→119a : 0.020989 114a→118a : 0.027996 115a→118a : 0.040332 106b→117b : 0.056738 109b→117b : 0.044264
$Q_0 \rightarrow Q_{32}$	5.548	223.5	0.01282	110a→117a : 0.021860 110a→118a : 0.023242 111a→117a : 0.036259 111a→118a : 0.048377 100b→117b : 0.041420 106b→117b : 0.231884 109b→117b : 0.208317 112b→118b : 0.073636
$Q_0 \rightarrow Q_{33}$	5.574	222.4	0.03425	111a→117a : 0.032274 111a→118a : 0.023144 116a→117a : 0.027253 116a→122a : 0.039159 106b→115b : 0.059804 107b→115b : 0.046389 108b→116b : 0.037653 112b→118b : 0.029108 112b→120b : 0.022102 112b→124b : 0.034179 113b→118b : 0.147223 113b→119b : 0.024830 113b→120b : 0.042961

$Q_0 \rightarrow Q_{34}$	5.589	221.8	0.00913	110a $\rightarrow$ 117a : 0.051605 111a $\rightarrow$ 118a : 0.089342 114a $\rightarrow$ 122a : 0.020306 116a $\rightarrow$ 124a : 0.029699 107b $\rightarrow$ 114b : 0.032049 107b $\rightarrow$ 115b : 0.096071 112b $\rightarrow$ 115b : 0.041289 112b $\rightarrow$ 118b : 0.059457 112b $\rightarrow$ 119b : 0.042190 112b $\rightarrow$ 120b : 0.024952 112b $\rightarrow$ 122b : 0.020728 113b $\rightarrow$ 118b : 0.034117 113b $\rightarrow$ 119b : 0.025365 113b $\rightarrow$ 124b : 0.038909
$Q_0 \rightarrow Q_{35}$	5.711	217.1	0.31240	115a $\rightarrow$ 118a : 0.020164 115a $\rightarrow$ 120a : 0.040620 116a $\rightarrow$ 117a : 0.022685 116a $\rightarrow$ 119a : 0.040544 106b $\rightarrow$ 115b : 0.075699 108b $\rightarrow$ 116b : 0.034702 109b $\rightarrow$ 118b : 0.046232 113b $\rightarrow$ 118b : 0.354338 113b $\rightarrow$ 122b : 0.036855
$Q_0 \rightarrow Q_{36}$	5.736	216.2	0.04718	115a $\rightarrow$ 118a : 0.058946 115a $\rightarrow$ 124a : 0.022087 116a $\rightarrow$ 117a : 0.068453 116a $\rightarrow$ 122a : 0.048156 106b $\rightarrow$ 115b : 0.202775 107b $\rightarrow$ 114b : 0.026047 107b $\rightarrow$ 115b : 0.020726 107b $\rightarrow$ 116b : 0.020446 108b $\rightarrow$ 115b : 0.043494 108b $\rightarrow$ 116b : 0.052563 108b $\rightarrow$ 117b : 0.020275 112b $\rightarrow$ 115b : 0.021897 113b $\rightarrow$ 115b : 0.031270
$Q_0 \rightarrow Q_{37}$	5.793	214.0	0.00622	112a $\rightarrow$ 119a : 0.031212 113a $\rightarrow$ 120a : 0.036908 115a $\rightarrow$ 117a : 0.053784 116a $\rightarrow$ 118a : 0.041356 107b $\rightarrow$ 114b : 0.036782 107b $\rightarrow$ 115b : 0.102509 109b $\rightarrow$ 114b : 0.022217 111b $\rightarrow$ 114b : 0.034725 111b $\rightarrow$ 118b : 0.036286 112b $\rightarrow$ 118b : 0.130851
$Q_0 \rightarrow Q_{38}$	5.849	212.0	0.01056	112a $\rightarrow$ 117a : 0.029648 112a $\rightarrow$ 119a : 0.033752 113a $\rightarrow$ 119a : 0.025316 114a $\rightarrow$ 117a : 0.045494 115a $\rightarrow$ 117a : 0.155881 116a $\rightarrow$ 118a : 0.159109 107b $\rightarrow$ 114b : 0.022914 111b $\rightarrow$ 118b : 0.044837 111b $\rightarrow$ 120b : 0.057702

				112b→118b : 0.035416
$Q_0 \rightarrow Q_{39}$	5.865	211.4	0.00578	106b→114b : 0.125822 106b→116b : 0.109561 108b→114b : 0.024701 108b→115b : 0.091604 108b→116b : 0.036924 109b→114b : 0.023245 112b→115b : 0.075769 112b→118b : 0.021525 113b→114b : 0.048640 113b→116b : 0.052661
$Q_0 \rightarrow Q_{40}$	5.874	211.1	0.00919	112a→120a : 0.111502 113a→119a : 0.104333 115a→117a : 0.036300 116a→118a : 0.041933 110b→117b : 0.024709 110b→118b : 0.062189 110b→119b : 0.124454 111b→117b : 0.027185 111b→120b : 0.065150
$Q_0 \rightarrow Q_{41}$	5.913	209.7	0.08722	112a→119a : 0.053686 113a→120a : 0.046372 115a→122a : 0.022918 116a→120a : 0.024856 116a→124a : 0.028167 110b→114b : 0.027392 110b→117b : 0.034577 110b→119b : 0.052077 111b→120b : 0.035383 112b→118b : 0.168390 112b→122b : 0.041063
$Q_0 \rightarrow Q_{42}$	5.942	208.6	0.16600	112a→118a : 0.036524 114a→118a : 0.042295 115a→118a : 0.099034 115a→120a : 0.038573 116a→117a : 0.137154 116a→119a : 0.074526 110b→114b : 0.046339 112b→120b : 0.048804 113b→119b : 0.080741
$Q_0 \rightarrow Q_{43}$	5.976	207.5	0.02078	114a→117a : 0.027895 115a→117a : 0.050765 116a→118a : 0.092455 107b→115b : 0.043287 109b→114b : 0.042457 111b→114b : 0.038882 112b→115b : 0.040532 112b→122b : 0.027426 113b→116b : 0.023002 113b→120b : 0.023233
$Q_0 \rightarrow Q_{44}$	6.017	206.1	0.10119	115a→120a : 0.020416 97b→114b : 0.035305 99b→114b : 0.038116 101b→114b : 0.053348 109b→115b : 0.049608

				112b→114b : 0.081114 112b→116b : 0.087644 112b→119b : 0.023437 112b→120b : 0.026358 113b→115b : 0.092206 113b→119b : 0.059911
$Q_0 \rightarrow Q_{45}$	6.071	204.2	0.03892	114a→118a : 0.024359 115a→118a : 0.084458 115a→120a : 0.041866 115a→124a : 0.045355 116a→117a : 0.039465 116a→122a : 0.059002 101b→114b : 0.027206 110b→114b : 0.031719 112b→114b : 0.035263 112b→116b : 0.041842 113b→115b : 0.026057 113b→119b : 0.084623 113b→122b : 0.039814
$Q_0 \rightarrow Q_{46}$	6.093	203.5	0.01844	116a→122a : 0.027376 97b→114b : 0.034397 106b→115b : 0.049114 107b→114b : 0.106737 107b→115b : 0.043359 107b→116b : 0.033659 109b→115b : 0.044007 110b→115b : 0.033646 112b→114b : 0.045925 112b→116b : 0.078145 113b→115b : 0.107074
$Q_0 \rightarrow Q_{47}$	6.100	203.3	0.08746	112a→117a : 0.053500 115a→119a : 0.086229 115a→122a : 0.050932 116a→118a : 0.049694 116a→120a : 0.126780 116a→124a : 0.048078 110b→114b : 0.028956 111b→115b : 0.026282 112b→119b : 0.056531 112b→120b : 0.084943 113b→120b : 0.081543
$Q_0 \rightarrow Q_{48}$	6.128	202.3	0.00257	115a→122a : 0.044141 116a→124a : 0.040393 99b→115b : 0.023828 101b→115b : 0.041071 106b→114b : 0.037085 109b→114b : 0.030379 109b→116b : 0.089889 110b→114b : 0.040513 110b→116b : 0.046229 111b→114b : 0.037332 112b→115b : 0.087388 113b→114b : 0.044765 113b→115b : 0.021294 113b→116b : 0.029684

Tabela B3. Transições eletrônicas permitidas por spin selecionadas para o complexo [Co(Salen-Me)], determinadas por cálculos TD-DFT em seu estado fundamental quarteto ($S = 3/2$). Estão incluídas as energias de excitação (em eV), os comprimentos de onda correspondentes (λ), as forças de oscilador (f) e as principais contribuições orbitais para essas transições. Dada a natureza de camada aberta do estado quarteto, os orbitais são categorizados como orbitais de spin alfa (α) ou orbitais de spin beta (β). Os três orbitais α de spin ocupados individualmente (114a a 116a) são responsáveis pela formação da configuração quarteto. Todas as transições listadas são conservadoras de spin, significando que envolvem excitações $\alpha \rightarrow \alpha$ ou $\beta \rightarrow \beta$. Os índices orbitais referem-se aos orbitais de Kohn-Sham irrestritos do estado de referência quarteto, e o valor numérico que acompanha cada excitação orbital indica o peso dessa configuração no caráter global da transição.

Transição	Energia (eV)	λ (nm)	f	Principais contribuições
$Q_0 \rightarrow Q_5$	1.855	668.5	0.00148	82b $\rightarrow$ 94b : 0.154439 82b $\rightarrow$ 96b : 0.024202 82b $\rightarrow$ 98b : 0.034857 85b $\rightarrow$ 94b : 0.396267 85b $\rightarrow$ 96b : 0.060846 85b $\rightarrow$ 98b : 0.084486 87b $\rightarrow$ 94b : 0.087152
$Q_0 \rightarrow Q_6$	2.693	460.4	0.00849	91a $\rightarrow$ 93a : 0.178769 92a $\rightarrow$ 94a : 0.165084 84b $\rightarrow$ 94b : 0.034916 88b $\rightarrow$ 91b : 0.148304 89b $\rightarrow$ 90b : 0.233939
$Q_0 \rightarrow Q_7$	2.698	459.6	0.00042	91a $\rightarrow$ 93a : 0.024960 92a $\rightarrow$ 94a : 0.026412 84b $\rightarrow$ 94b : 0.510840 84b $\rightarrow$ 96b : 0.082193 84b $\rightarrow$ 98b : 0.097746 87b $\rightarrow$ 94b : 0.025558 89b $\rightarrow$ 94b : 0.054649
$Q_0 \rightarrow Q_8$	2.704	458.5	0.00003	91a $\rightarrow$ 94a : 0.191941 92a $\rightarrow$ 93a : 0.222420 86b $\rightarrow$ 90b : 0.020196 88b $\rightarrow$ 90b : 0.207390 89b $\rightarrow$ 91b : 0.176620
$Q_0 \rightarrow Q_9$	3.259	380.5	0.00017	88a $\rightarrow$ 94a : 0.070123 89a $\rightarrow$ 93a : 0.127551 90a $\rightarrow$ 94a : 0.052501 91a $\rightarrow$ 96a : 0.057634 92a $\rightarrow$ 95a : 0.032230 92a $\rightarrow$ 96a : 0.026160 86b $\rightarrow$ 91b : 0.104188 87b $\rightarrow$ 90b : 0.113553 87b $\rightarrow$ 93b : 0.021242 88b $\rightarrow$ 91b : 0.028581 88b $\rightarrow$ 95b : 0.051685 89b $\rightarrow$ 96b : 0.042412
$Q_0 \rightarrow Q_{10}$	3.264	379.9	0.00059	88a $\rightarrow$ 93a : 0.070897 89a $\rightarrow$ 94a : 0.122358 90a $\rightarrow$ 93a : 0.059317

				91a→95a : 0.061701 92a→95a : 0.022666 92a→96a : 0.034397 86b→90b : 0.100371 87b→91b : 0.116546 88b→90b : 0.027683 88b→96b : 0.042520 89b→95b : 0.052502
$Q_0 \rightarrow Q_{11}$	3.658	338.8	0.04758	91a→93a : 0.204109 92a→94a : 0.250720 88b→91b : 0.092302 89b→90b : 0.338167
$Q_0 \rightarrow Q_{12}$	3.745	331.1	0.13767	87a→94a : 0.027567 90a→93a : 0.058393 91a→94a : 0.094070 92a→93a : 0.325150 88b→90b : 0.281409 89b→91b : 0.109186
$Q_0 \rightarrow Q_{13}$	4.095	302.7	0.04677	87a→94a : 0.092273 88a→93a : 0.062541 90a→93a : 0.410546 91a→94a : 0.147565 88b→90b : 0.076096 88b→93b : 0.020538
$Q_0 \rightarrow Q_{14}$	4.150	298.8	0.00322	87a→93a : 0.146082 88a→94a : 0.036981 90a→94a : 0.353798 90a→95a : 0.026781 91a→93a : 0.064765 91a→96a : 0.028375 92a→94a : 0.045019 87b→90b : 0.021194 88b→95b : 0.032400
$Q_0 \rightarrow Q_{15}$	4.232	292.9	0.00260	87a→93a : 0.044214 88a→94a : 0.091913 89a→93a : 0.051583 90a→94a : 0.041307 91a→93a : 0.020641 91a→95a : 0.020929 91a→96a : 0.076279 91a→98a : 0.020299 92a→94a : 0.021655 92a→95a : 0.103317 86b→91b : 0.047358 87b→90b : 0.067042 88b→92b : 0.042015 88b→95b : 0.081247 89b→94b : 0.058133 89b→96b : 0.045118
$Q_0 \rightarrow Q_{16}$	4.234	292.8	0.00061	88a→93a : 0.080976 89a→94a : 0.056430 91a→95a : 0.105971 91a→96a : 0.020863 92a→96a : 0.114182 86b→90b : 0.062909

				87b→91b : 0.066835 88b→94b : 0.069380 88b→96b : 0.055879 88b→98b : 0.022064 89b→92b : 0.044143 89b→95b : 0.100681
$Q_0 \rightarrow Q_{17}$	4.528	273.8	0.03542	83b→90b : 0.059867 85b→91b : 0.020771 88b→90b : 0.090049 88b→93b : 0.418479 89b→91b : 0.196244
$Q_0 \rightarrow Q_{18}$	4.544	272.8	0.02717	91a→93a : 0.030304 85b→93b : 0.022990 87b→93b : 0.024184 88b→91b : 0.130783 88b→92b : 0.031244 89b→90b : 0.056635 89b→93b : 0.496868
$Q_0 \rightarrow Q_{19}$	4.668	265.6	0.00452	79b→92b : 0.034073 82b→90b : 0.024822 83b→91b : 0.027801 85b→90b : 0.048084 86b→92b : 0.032628 87b→90b : 0.077587 88b→91b : 0.046336 88b→92b : 0.525956
$Q_0 \rightarrow Q_{20}$	4.684	264.7	0.00014	78b→92b : 0.026672 83b→90b : 0.021301 85b→92b : 0.028434 87b→92b : 0.038893 89b→92b : 0.655778
$Q_0 \rightarrow Q_{21}$	4.775	259.6	0.06313	82b→90b : 0.085784 82b→93b : 0.033792 83b→91b : 0.092350 85b→90b : 0.255218 87b→90b : 0.074034 88b→92b : 0.196021
$Q_0 \rightarrow Q_{22}$	4.818	257.3	0.00451	89a→94a : 0.020836 90a→93a : 0.027571 82b→91b : 0.028478 83b→90b : 0.358255 83b→93b : 0.026889 85b→91b : 0.157428 87b→91b : 0.056451 88b→93b : 0.074164 89b→92b : 0.036754 89b→95b : 0.021485
$Q_0 \rightarrow Q_{23}$	5.076	244.2	0.37621	88a→94a : 0.102360 89a→93a : 0.198023 90a→94a : 0.020935 91a→96a : 0.023423 85b→90b : 0.106922 86b→91b : 0.132791 87b→90b : 0.132176

				88b→95b : 0.022691 89b→90b : 0.020385 89b→94b : 0.022240
$Q_0 \rightarrow Q_{24}$	5.161	240.2	0.04392	88a→93a : 0.130075 89a→94a : 0.140174 91a→95a : 0.041308 92a→96a : 0.034165 83b→90b : 0.050301 85b→91b : 0.022541 86b→90b : 0.174625 87b→91b : 0.102855 88b→94b : 0.051553 89b→95b : 0.027763
$Q_0 \rightarrow Q_{25}$	5.178	239.4	0.0039	83a→94a : 0.045147 84a→93a : 0.081542 88a→100a : 0.024203 89a→96a : 0.022828 89a→98a : 0.040579 75b→91b : 0.028469 79b→91b : 0.020349 80b→90b : 0.055943 81b→90b : 0.020721 82b→90b : 0.036283 84b→90b : 0.034263 84b→93b : 0.027914 86b→100b : 0.035665 87b→96b : 0.028163 87b→98b : 0.033416
$Q_0 \rightarrow Q_{26}$	5.211	237.9	0.00474	77a→93a : 0.021289 83a→93a : 0.053660 84a→94a : 0.068966 88a→98a : 0.029650 89a→100a : 0.037588 75b→90b : 0.039454 80b→91b : 0.050368 83b→90b : 0.065852 83b→93b : 0.032325 84b→91b : 0.021063 86b→96b : 0.030305 86b→98b : 0.023370 87b→95b : 0.022747 87b→100b : 0.041724
$Q_0 \rightarrow Q_{27}$	5.382	230.3	0.00061	82b→90b : 0.133749 82b→93b : 0.036484 84b→90b : 0.246168 84b→93b : 0.039511 85b→90b : 0.044347 85b→93b : 0.092146 87b→93b : 0.020139 88b→91b : 0.043730 89b→90b : 0.029233 89b→93b : 0.053440 89b→94b : 0.030005 89b→96b : 0.051252
$Q_0 \rightarrow Q_{28}$	5.415	229.0	0.00875	87a→94a : 0.021834

				83b→90b : 0.053871 83b→93b : 0.252030 85b→91b : 0.324630 86b→90b : 0.028785 87b→91b : 0.026922 88b→93b : 0.041264 89b→91b : 0.028466
$Q_0 \rightarrow Q_{29}$	5.497	225.6	0.00439	86a→93a : 0.092165 87a→94a : 0.149077 91a→94a : 0.027327 91a→100a : 0.023905 92a→93a : 0.058216 92a→98a : 0.065967 84b→91b : 0.172745 88b→94b : 0.075061 88b→96b : 0.025510 89b→91b : 0.038459 89b→100b : 0.038344
$Q_0 \rightarrow Q_{30}$	5.536	224.0	0.03145	86a→94a : 0.086207 87a→93a : 0.162699 92a→94a : 0.030887 92a→100a : 0.029174 82b→90b : 0.109662 82b→93b : 0.059667 84b→90b : 0.043583 84b→93b : 0.026942 85b→93b : 0.077827 87b→93b : 0.028692 89b→94b : 0.044559 89b→96b : 0.020990
$Q_0 \rightarrow Q_{31}$	5.546	223.6	0.00049	86a→94a : 0.082823 87a→93a : 0.189541 91a→93a : 0.045870 92a→94a : 0.046493 82b→90b : 0.066913 83b→92b : 0.156048 85b→90b : 0.026963 85b→93b : 0.042386 89b→94b : 0.069091 89b→96b : 0.032832
$Q_0 \rightarrow Q_{32}$	5.583	222.1	0.00158	86a→93a : 0.137134 87a→94a : 0.206506 81b→90b : 0.034254 83b→93b : 0.025993 84b→91b : 0.113118 88b→94b : 0.103611 88b→96b : 0.039856 89b→100b : 0.021023
$Q_0 \rightarrow Q_{33}$	5.606	221.2	0.10397	86a→94a : 0.034051 87a→93a : 0.086756 92a→94a : 0.026288 74b→92b : 0.025426 83b→91b : 0.028888 83b→92b : 0.558932 84b→90b : 0.022540

$Q_0 \rightarrow Q_{34}$	5.668	218.8	0.52834	91a $\rightarrow$ 96a : 0.038287 92a $\rightarrow$ 95a : 0.041644 83b $\rightarrow$ 92b : 0.046764 84b $\rightarrow$ 90b : 0.062975 84b $\rightarrow$ 93b : 0.029012 85b $\rightarrow$ 94b : 0.021493 87b $\rightarrow$ 90b : 0.027765 87b $\rightarrow$ 94b : 0.024523 88b $\rightarrow$ 95b : 0.021384 89b $\rightarrow$ 94b : 0.382954
$Q_0 \rightarrow Q_{35}$	5.705	217.3	0.00582	81b $\rightarrow$ 90b : 0.034511 82b $\rightarrow$ 92b : 0.164511 83b $\rightarrow$ 93b : 0.036597 84b $\rightarrow$ 91b : 0.110359 85b $\rightarrow$ 92b : 0.045485 86b $\rightarrow$ 94b : 0.026590 88b $\rightarrow$ 94b : 0.244537 88b $\rightarrow$ 96b : 0.044746
$Q_0 \rightarrow Q_{36}$	5.833	212.5	0.06178	88a $\rightarrow$ 94a : 0.040019 90a $\rightarrow$ 94a : 0.040567 91a $\rightarrow$ 93a : 0.191920 91a $\rightarrow$ 98a : 0.102301 92a $\rightarrow$ 94a : 0.112478 92a $\rightarrow$ 100a : 0.055596 82b $\rightarrow$ 93b : 0.029179 84b $\rightarrow$ 90b : 0.030260 89b $\rightarrow$ 94b : 0.027999
$Q_0 \rightarrow Q_{37}$	5.850	212.0	0.00516	86a $\rightarrow$ 93a : 0.027277 87a $\rightarrow$ 94a : 0.027339 88a $\rightarrow$ 93a : 0.022223 90a $\rightarrow$ 93a : 0.066652 91a $\rightarrow$ 94a : 0.118431 92a $\rightarrow$ 93a : 0.087560 92a $\rightarrow$ 98a : 0.022492 82b $\rightarrow$ 92b : 0.106695 84b $\rightarrow$ 91b : 0.045145 85b $\rightarrow$ 92b : 0.026514 87b $\rightarrow$ 92b : 0.028067 88b $\rightarrow$ 90b : 0.032736 88b $\rightarrow$ 93b : 0.034392 89b $\rightarrow$ 91b : 0.034904
$Q_0 \rightarrow Q_{38}$	5.903	210.0	0.01656	88a $\rightarrow$ 93a : 0.036006 91a $\rightarrow$ 94a : 0.141146 92a $\rightarrow$ 93a : 0.117224 80b $\rightarrow$ 90b : 0.032311 81b $\rightarrow$ 90b : 0.094482 82b $\rightarrow$ 92b : 0.197357 83b $\rightarrow$ 93b : 0.022091 85b $\rightarrow$ 92b : 0.045430 88b $\rightarrow$ 94b : 0.039561
$Q_0 \rightarrow Q_{39}$	5.913	209.7	0.00889	88a $\rightarrow$ 95a : 0.099480 89a $\rightarrow$ 95a : 0.029925 89a $\rightarrow$ 96a : 0.107651 90a $\rightarrow$ 95a : 0.027772 82b $\rightarrow$ 93b : 0.043830

				83b→91b : 0.037930 86b→92b : 0.037670 86b→95b : 0.148164 87b→94b : 0.078065 87b→96b : 0.079189
$Q_0 \rightarrow Q_{40}$	5.929	209.1	0.00314	88a→96a : 0.053320 89a→95a : 0.029180 89a→96a : 0.044478 82b→90b : 0.039620 82b→93b : 0.100259 83b→91b : 0.071925 83b→92b : 0.030580 85b→90b : 0.039650 86b→94b : 0.033268 86b→96b : 0.032095 87b→95b : 0.045895 88b→91b : 0.048290 89b→90b : 0.020263 89b→93b : 0.021691
$Q_0 \rightarrow Q_{41}$	5.932	209.0	0.00204	88a→95a : 0.024454 88a→96a : 0.042411 89a→95a : 0.089984 82b→90b : 0.028660 82b→92b : 0.034976 82b→93b : 0.078653 83b→91b : 0.054308 83b→92b : 0.022117 85b→90b : 0.028013 85b→92b : 0.028227 86b→94b : 0.052981 86b→96b : 0.046687 87b→95b : 0.076583 88b→91b : 0.031658
$Q_0 \rightarrow Q_{42}$	5.966	207.8	0.0019	88a→93a : 0.021137 90a→93a : 0.042320 91a→94a : 0.084475 92a→93a : 0.045736 80b→90b : 0.033454 81b→90b : 0.102708 82b→91b : 0.026911 85b→91b : 0.050404 86b→93b : 0.021717 88b→90b : 0.095870 88b→93b : 0.086803 88b→96b : 0.031380 89b→91b : 0.110037
$Q_0 \rightarrow Q_{43}$	5.997	206.8	0.19855	88a→94a : 0.028832 91a→93a : 0.064837 91a→96a : 0.057143 92a→94a : 0.048865 92a→95a : 0.041628 83b→92b : 0.025832 84b→90b : 0.028939 85b→90b : 0.030763 87b→90b : 0.035726

				88b→91b : 0.083964 88b→95b : 0.129127 88b→100b : 0.035582 89b→93b : 0.045005 89b→96b : 0.130286
$Q_0 \rightarrow Q_{44}$	6.047	205.0	0.05189	91a→100a : 0.094927 92a→98a : 0.105390 80b→90b : 0.021140 81b→90b : 0.065181 82b→92b : 0.035400 83b→94b : 0.040947 86b→90b : 0.032279 88b→94b : 0.143652 88b→98b : 0.078769 89b→100b : 0.043761
$Q_0 \rightarrow Q_{45}$	6.083	203.8	0.00742	80b→90b : 0.029634 81b→90b : 0.085267 81b→93b : 0.029901 82b→91b : 0.295695 83b→90b : 0.058611 83b→93b : 0.206009 85b→91b : 0.063256
$Q_0 \rightarrow Q_{46}$	6.110	202.9	0.09504	88a→93a : 0.028767 91a→94a : 0.023321 91a→95a : 0.110180 91a→100a : 0.021827 92a→96a : 0.108934 86b→90b : 0.106503 88b→96b : 0.153078 89b→95b : 0.170427
$Q_0 \rightarrow Q_{47}$	6.124	202.5	0.00117	91a→98a : 0.024494 92a→94a : 0.025167 81b→91b : 0.022919 82b→90b : 0.020576 82b→93b : 0.062821 83b→91b : 0.095642 84b→90b : 0.058458 85b→93b : 0.028013 88b→91b : 0.097490 89b→90b : 0.077558 89b→93b : 0.038941 89b→96b : 0.064886
$Q_0 \rightarrow Q_{48}$	6.137	202.0	0.01745	90a→94a : 0.061935 91a→93a : 0.026878 91a→98a : 0.072914 92a→94a : 0.061351 92a→95a : 0.031019 92a→100a : 0.062204 84b→90b : 0.047312 88b→91b : 0.058780 88b→100b : 0.022503 89b→90b : 0.033449 89b→93b : 0.036054 89b→94b : 0.027213 89b→98b : 0.083150

Tabela B4. Transições eletrônicas permitidas por spin selecionadas para o complexo [Co(Salen-EtO)], determinadas por cálculos TD-DFT em seu estado fundamental quarteto ($S = 3/2$). Estão incluídas as energias de excitação (em eV), os comprimentos de onda correspondentes (λ), as forças de oscilador (f) e as principais contribuições orbitais para essas transições. Dada a natureza de camada aberta do estado quarteto, os orbitais são categorizados como orbitais de spin alfa (α) ou orbitais de spin beta (β). Os três orbitais α de spin ocupados individualmente (114a a 116a) são responsáveis pela formação da configuração quarteto. Todas as transições listadas são conservadoras de spin, significando que envolvem excitações $\alpha \rightarrow \alpha$ ou $\beta \rightarrow \beta$. Os índices orbitais referem-se aos orbitais de Kohn-Sham irrestritos do estado de referência quarteto, e o valor numérico que acompanha cada excitação orbital indica o peso dessa configuração no caráter global da transição.

Transição	Energia (eV)	λ (nm)	f	Principais contribuições
$Q_0 \rightarrow Q_5$	1.887	657.2	0.00130	97b $\rightarrow$ 110b : 0.126422 97b $\rightarrow$ 114b : 0.020167 101b $\rightarrow$ 109b : 0.041232 101b $\rightarrow$ 110b : 0.394478 101b $\rightarrow$ 112b : 0.051243 101b $\rightarrow$ 114b : 0.059782 101b $\rightarrow$ 115b : 0.031763 103b $\rightarrow$ 110b : 0.068696
$Q_0 \rightarrow Q_6$	2.504	495.1	0.00009	108a $\rightarrow$ 109a : 0.177018 108a $\rightarrow$ 110a : 0.241744 105b $\rightarrow$ 106b : 0.215658 105b $\rightarrow$ 107b : 0.185139
$Q_0 \rightarrow Q_7$	2.651	467.8	0.00007	107a $\rightarrow$ 109a : 0.266455 107a $\rightarrow$ 110a : 0.153509 108a $\rightarrow$ 109a : 0.023307 104b $\rightarrow$ 106b : 0.227559 104b $\rightarrow$ 107b : 0.155020
$Q_0 \rightarrow Q_8$	2.723	455.4	0.00482	99b $\rightarrow$ 109b : 0.030996 99b $\rightarrow$ 110b : 0.524031 99b $\rightarrow$ 112b : 0.067778 99b $\rightarrow$ 114b : 0.072094 99b $\rightarrow$ 115b : 0.038445 105b $\rightarrow$ 110b : 0.044946
$Q_0 \rightarrow Q_9$	3.165	391.7	0.00045	105a $\rightarrow$ 109a : 0.045652 105a $\rightarrow$ 110a : 0.050724 106a $\rightarrow$ 109a : 0.059911 106a $\rightarrow$ 110a : 0.090376 108a $\rightarrow$ 112a : 0.126782 102b $\rightarrow$ 106b : 0.020253 102b $\rightarrow$ 107b : 0.034079 103b $\rightarrow$ 106b : 0.088524 103b $\rightarrow$ 107b : 0.080364 105b $\rightarrow$ 111b : 0.021810 105b $\rightarrow$ 112b : 0.094196
$Q_0 \rightarrow Q_{10}$	3.202	387.2	0.00059	104a $\rightarrow$ 109a : 0.053680 104a $\rightarrow$ 110a : 0.031306 105a $\rightarrow$ 109a : 0.087863 105a $\rightarrow$ 110a : 0.063834 106a $\rightarrow$ 109a : 0.032837

				107a→111a : 0.109051 102b→106b : 0.088066 102b→107b : 0.070211 103b→106b : 0.033323 103b→107b : 0.041429 104b→106b : 0.024261 104b→111b : 0.084918
$Q_0 \rightarrow Q_{11}$	3.555	348.8	0.03635	107a→109a : 0.066383 108a→109a : 0.108966 108a→110a : 0.248139 103b→106b : 0.024520 104b→107b : 0.033112 105b→106b : 0.305432 105b→107b : 0.072373
$Q_0 \rightarrow Q_{12}$	3.660	338.7	0.12545	103a→110a : 0.021243 106a→109a : 0.043746 107a→109a : 0.195517 107a→110a : 0.078614 108a→109a : 0.135624 102b→106b : 0.022602 104b→106b : 0.281313 104b→107b : 0.059180 105b→107b : 0.047182
$Q_0 \rightarrow Q_{13}$	4.000	310.0	0.02623	103a→110a : 0.060015 104a→109a : 0.049093 106a→109a : 0.227264 106a→110a : 0.043934 107a→110a : 0.095238 108a→112a : 0.082866 104b→106b : 0.033402 105b→108b : 0.023292 105b→109b : 0.020804 105b→110b : 0.020925 105b→111b : 0.023513 105b→112b : 0.052695
$Q_0 \rightarrow Q_{14}$	4.062	305.3	0.01594	103a→109a : 0.073423 104a→109a : 0.038000 105a→109a : 0.053237 106a→109a : 0.092725 106a→110a : 0.166527 107a→109a : 0.020188 107a→111a : 0.022215 108a→110a : 0.033399 108a→112a : 0.053187 103b→106b : 0.029987 104b→106b : 0.034428 104b→111b : 0.040721 105b→110b : 0.020625 105b→112b : 0.032066
$Q_0 \rightarrow Q_{15}$	4.139	299.6	0.00507	103a→109a : 0.081462 103a→110a : 0.027912 104a→109a : 0.048354 104a→110a : 0.109833 105a→109a : 0.021814 105a→110a : 0.085044

				106a→110a : 0.074146 107a→109a : 0.040158 107a→110a : 0.050460 108a→112a : 0.102971 103b→107b : 0.035739 105b→108b : 0.021896 105b→110b : 0.024881 105b→111b : 0.020787 105b→112b : 0.033386
$Q_0 \rightarrow Q_{16}$	4.197	295.4	0.00343	103a→109a : 0.029747 104a→109a : 0.064206 104a→110a : 0.048678 106a→110a : 0.023259 107a→111a : 0.213800 107a→114a : 0.021725 102b→106b : 0.047742 102b→107b : 0.032671 103b→106b : 0.022975 103b→107b : 0.021111 104b→108b : 0.027723 104b→110b : 0.061923 104b→111b : 0.118099 104b→114b : 0.029866
$Q_0 \rightarrow Q_{17}$	4.420	280.5	0.03852	98b→106b : 0.027580 103b→109b : 0.033458 104b→106b : 0.021601 104b→109b : 0.077364 105b→106b : 0.064959 105b→107b : 0.159616 105b→109b : 0.359627
$Q_0 \rightarrow Q_{18}$	4.493	276.0	0.03698	107a→109a : 0.025861 104b→106b : 0.061332 104b→107b : 0.159738 104b→109b : 0.359872 105b→109b : 0.104872
$Q_0 \rightarrow Q_{19}$	4.552	272.4	0.00336	108a→112a : 0.023817 91b→108b : 0.033279 102b→108b : 0.031843 103b→106b : 0.043019 103b→108b : 0.049617 104b→107b : 0.022138 104b→108b : 0.104238 105b→108b : 0.483423
$Q_0 \rightarrow Q_{20}$	4.629	267.9	0.00225	92b→108b : 0.025172 101b→106b : 0.042243 102b→106b : 0.024791 103b→106b : 0.036033 103b→108b : 0.023282 104b→108b : 0.373547 105b→108b : 0.156594
$Q_0 \rightarrow Q_{21}$	4.713	263.1	0.09861	105a→109a : 0.029165 106a→110a : 0.026410 97b→106b : 0.059553 97b→109b : 0.022489 98b→107b : 0.072273

				101b→106b : 0.193533 101b→109b : 0.020743 102b→108b : 0.023818 103b→106b : 0.089568 104b→108b : 0.235181
$Q_0 \rightarrow Q_{22}$	4.764	260.3	0.00016	105a→110a : 0.032540 106a→109a : 0.034087 97b→107b : 0.025853 98b→106b : 0.262791 100b→106b : 0.043072 101b→107b : 0.148728 102b→106b : 0.021672 103b→107b : 0.072111 104b→108b : 0.026902 104b→109b : 0.058379 105b→108b : 0.025067
$Q_0 \rightarrow Q_{23}$	4.983	248.8	0.23123	104a→110a : 0.058135 105a→109a : 0.128405 105a→110a : 0.027648 106a→109a : 0.021053 106a→110a : 0.042112 108a→112a : 0.030916 101b→106b : 0.133032 102b→107b : 0.104335 103b→106b : 0.105204 103b→107b : 0.042648 105b→106b : 0.029552
$Q_0 \rightarrow Q_{24}$	5.095	243.3	0.08832	104a→109a : 0.111962 105a→109a : 0.030623 105a→110a : 0.092948 107a→111a : 0.066859 98b→106b : 0.054216 101b→106b : 0.029212 101b→107b : 0.045473 102b→106b : 0.154160 102b→107b : 0.030125 103b→107b : 0.052586 104b→110b : 0.036970
$Q_0 \rightarrow Q_{25}$	5.154	240.6	0.00726	100a→109a : 0.022790 105a→114a : 0.036410 89b→107b : 0.022027 90b→106b : 0.032150 92b→106b : 0.025685 97b→106b : 0.023930 99b→106b : 0.070775 99b→109b : 0.032480 100b→106b : 0.030367 102b→114b : 0.028677
$Q_0 \rightarrow Q_{26}$	5.217	237.7	0.00149	100a→110a : 0.033489 105a→116a : 0.030091 89b→106b : 0.036310 96b→107b : 0.025473 98b→106b : 0.056937 98b→109b : 0.032377 99b→106b : 0.062521

				99b→107b : 0.034998 103b→116b : 0.037420
$Q_0 \rightarrow Q_{27}$	5.316	233.2	0.00420	97b→109b : 0.028467 99b→106b : 0.183372 99b→109b : 0.023258 101b→106b : 0.025662 101b→109b : 0.060293 105b→106b : 0.021736 105b→107b : 0.029377 105b→109b : 0.037977 105b→110b : 0.030989 105b→112b : 0.028625
$Q_0 \rightarrow Q_{28}$	5.352	231.7	0.00713	101a→109a : 0.032790 103a→110a : 0.053145 98b→106b : 0.052944 98b→109b : 0.204753 99b→106b : 0.021053 101b→107b : 0.228610 103b→107b : 0.027286 104b→109b : 0.031408
$Q_0 \rightarrow Q_{29}$	5.382	230.4	0.00569	101a→109a : 0.071020 103a→109a : 0.036031 103a→110a : 0.122331 108a→109a : 0.081377 108a→110a : 0.026682 108a→114a : 0.038269 99b→107b : 0.126695 101b→107b : 0.045981 104b→110b : 0.037813 105b→107b : 0.039678 105b→110b : 0.044262 105b→116b : 0.021028
$Q_0 \rightarrow Q_{30}$	5.449	227.5	0.01033	101a→110a : 0.157361 103a→109a : 0.337578 103a→110a : 0.038135 107a→109a : 0.036915 107a→110a : 0.033221 108a→110a : 0.051980
$Q_0 \rightarrow Q_{31}$	5.474	226.5	0.01968	97b→106b : 0.154374 97b→109b : 0.040545 98b→108b : 0.035668 101b→106b : 0.049368 101b→109b : 0.094732 103b→109b : 0.036121 105b→110b : 0.125957 105b→112b : 0.032487
$Q_0 \rightarrow Q_{32}$	5.500	225.4	0.02555	101a→109a : 0.072272 103a→110a : 0.135130 108a→109a : 0.022799 93b→106b : 0.021096 98b→109b : 0.025020 99b→107b : 0.095988 101b→107b : 0.032131 104b→110b : 0.045640 104b→111b : 0.024337

				105b→110b : 0.092644
$Q_0 \rightarrow Q_{33}$	5.565	222.8	0.02011	97b→109b : 0.036534 98b→107b : 0.030513 98b→108b : 0.419832 99b→106b : 0.030401 100b→108b : 0.049685 104b→110b : 0.054748
$Q_0 \rightarrow Q_{34}$	5.597	221.5	0.49635	107a→111a : 0.024306 108a→112a : 0.051815 98b→108b : 0.119607 99b→106b : 0.025559 99b→107b : 0.062419 103b→106b : 0.022125 104b→107b : 0.031620 104b→110b : 0.028833 105b→110b : 0.171924
$Q_0 \rightarrow Q_{35}$	5.646	219.6	0.07649	107a→111a : 0.023227 97b→108b : 0.067529 98b→108b : 0.041211 98b→109b : 0.045883 99b→107b : 0.107151 102b→110b : 0.026363 104b→110b : 0.228777 104b→112b : 0.038878 105b→106b : 0.023895 105b→107b : 0.039722
$Q_0 \rightarrow Q_{36}$	5.673	218.5	0.00966	101a→109a : 0.025199 104a→109a : 0.040277 104a→110a : 0.040545 107a→109a : 0.039416 107a→114a : 0.031982 108a→109a : 0.190122 108a→110a : 0.110752 108a→116a : 0.038986 99b→106b : 0.028392
$Q_0 \rightarrow Q_{37}$	5.728	216.4	0.00480	97b→109b : 0.099427 100b→106b : 0.132198 100b→107b : 0.145887 100b→109b : 0.034271 101b→106b : 0.063482 101b→107b : 0.045401 105b→106b : 0.033791 105b→107b : 0.046364 105b→109b : 0.025295
$Q_0 \rightarrow Q_{38}$	5.762	215.2	0.06640	107a→109a : 0.065394 107a→110a : 0.111157 107a→114a : 0.060032 93b→106b : 0.024087 97b→108b : 0.072406 104b→110b : 0.022378 104b→114b : 0.026779 105b→106b : 0.028085 105b→107b : 0.059047 105b→109b : 0.024100

$Q_0 \rightarrow Q_{39}$	5.822	213.0	0.00318	104a $\rightarrow$ 109a : 0.039468 107a $\rightarrow$ 109a : 0.036021 107a $\rightarrow$ 110a : 0.150391 108a $\rightarrow$ 109a : 0.058646 108a $\rightarrow$ 110a : 0.022051 108a $\rightarrow$ 114a : 0.022123 108a $\rightarrow$ 116a : 0.036228 97b $\rightarrow$ 108b : 0.087784 99b $\rightarrow$ 106b : 0.021971 103b $\rightarrow$ 108b : 0.021654 105b $\rightarrow$ 106b : 0.022342 105b $\rightarrow$ 112b : 0.053078 105b $\rightarrow$ 116b : 0.037465
$Q_0 \rightarrow Q_{40}$	5.852	211.9	0.03989	104a $\rightarrow$ 112a : 0.052087 105a $\rightarrow$ 112a : 0.145309 106a $\rightarrow$ 112a : 0.132512 108a $\rightarrow$ 112a : 0.053129 102b $\rightarrow$ 111b : 0.029242 102b $\rightarrow$ 112b : 0.057029 103b $\rightarrow$ 108b : 0.021231 103b $\rightarrow$ 110b : 0.067224 103b $\rightarrow$ 111b : 0.040281 103b $\rightarrow$ 112b : 0.145239
$Q_0 \rightarrow Q_{41}$	5.879	210.9	0.03499	93b $\rightarrow$ 106b : 0.034787 97b $\rightarrow$ 107b : 0.029775 97b $\rightarrow$ 108b : 0.064772 97b $\rightarrow$ 109b : 0.047899 98b $\rightarrow$ 107b : 0.030274 98b $\rightarrow$ 109b : 0.034648 101b $\rightarrow$ 106b : 0.026636 101b $\rightarrow$ 107b : 0.038918 102b $\rightarrow$ 111b : 0.026207 104b $\rightarrow$ 106b : 0.044747 104b $\rightarrow$ 107b : 0.113338 104b $\rightarrow$ 109b : 0.057221
$Q_0 \rightarrow Q_{42}$	5.896	210.3	0.00413	104a $\rightarrow$ 111a : 0.064054 105a $\rightarrow$ 111a : 0.088269 107a $\rightarrow$ 109a : 0.026948 107a $\rightarrow$ 110a : 0.032621 97b $\rightarrow$ 108b : 0.082571 101b $\rightarrow$ 108b : 0.024534 102b $\rightarrow$ 110b : 0.046364 102b $\rightarrow$ 111b : 0.100573 103b $\rightarrow$ 111b : 0.046314 105b $\rightarrow$ 112b : 0.023040
$Q_0 \rightarrow Q_{43}$	5.905	210.0	0.07109	104a $\rightarrow$ 111a : 0.034700 105a $\rightarrow$ 111a : 0.054069 107a $\rightarrow$ 109a : 0.028816 107a $\rightarrow$ 110a : 0.026742 107a $\rightarrow$ 111a : 0.037821 93b $\rightarrow$ 106b : 0.040971 98b $\rightarrow$ 108b : 0.027315 100b $\rightarrow$ 106b : 0.031056 100b $\rightarrow$ 107b : 0.028586 102b $\rightarrow$ 110b : 0.020274

				102b→111b : 0.022261 103b→111b : 0.024400 104b→111b : 0.029001 105b→107b : 0.043200 105b→109b : 0.026161 105b→112b : 0.054389
$Q_0 \rightarrow Q_{44}$	5.936	208.9	0.03776	102a→109a : 0.054042 102a→110a : 0.034239 108a→112a : 0.021999 93b→106b : 0.045122 97b→108b : 0.084216 99b→106b : 0.026733 100b→106b : 0.050830 100b→107b : 0.035090 101b→108b : 0.024747 103b→106b : 0.021931 104b→110b : 0.038222 105b→112b : 0.039938
$Q_0 \rightarrow Q_{45}$	5.979	207.4	0.02071	102a→109a : 0.283682 102a→110a : 0.156897 102a→114a : 0.033650 93b→106b : 0.065131 104b→111b : 0.034799
$Q_0 \rightarrow Q_{46}$	5.997	206.7	0.04709	102a→109a : 0.068165 102a→110a : 0.048699 107a→114a : 0.025578 107a→116a : 0.043908 108a→114a : 0.066452 108a→116a : 0.052699 97b→108b : 0.056222 98b→110b : 0.034758 104b→107b : 0.022299 104b→110b : 0.080859 104b→114b : 0.021455 105b→110b : 0.024987 105b→112b : 0.022145
$Q_0 \rightarrow Q_{47}$	6.032	205.5	0.17369	102a→109a : 0.028502 106a→110a : 0.028228 107a→111a : 0.056516 107a→114a : 0.030504 108a→112a : 0.113853 108a→116a : 0.049564 99b→106b : 0.024482 102b→106b : 0.050773 104b→111b : 0.057958 104b→112b : 0.030282 104b→114b : 0.021577 105b→111b : 0.044102 105b→112b : 0.073545
$Q_0 \rightarrow Q_{48}$	6.052	204.9	0.01660	93b→106b : 0.109987 97b→107b : 0.053319 97b→109b : 0.076636 98b→107b : 0.073089 98b→109b : 0.063261 99b→106b : 0.037069

				104b→107b : 0.057034 104b→109b : 0.021339 105b→106b : 0.028488 105b→112b : 0.025041
$Q_0 \rightarrow Q_{49}$	6.075	204.1	0.04297	107a→110a : 0.035786 107a→111a : 0.131723 107a→114a : 0.082850 107a→116a : 0.026974 108a→116a : 0.026586 102b→106b : 0.035076 104b→111b : 0.118617 104b→112b : 0.028336
$Q_0 \rightarrow Q_{50}$	6.152	201.5	0.00681	107a→114a : 0.021099 93b→106b : 0.045420 97b→106b : 0.046181 97b→107b : 0.075414 97b→109b : 0.050198 98b→106b : 0.068695 98b→107b : 0.119974 98b→109b : 0.044551 100b→106b : 0.080614 100b→107b : 0.039849 101b→107b : 0.026956

Tabela B5. Transições eletrônicas permitidas por spin selecionadas para o complexo [Co(Salen-Cl)], determinadas por cálculos TD-DFT em seu estado fundamental quarteto ($S = 3/2$). Estão incluídas as energias de excitação (em eV), os comprimentos de onda correspondentes (λ), as forças de oscilador (f) e as principais contribuições orbitais para essas transições. Dada a natureza de camada aberta do estado quarteto, os orbitais são categorizados como orbitais de spin alfa (α) ou orbitais de spin beta (β). Os três orbitais α de spin ocupados individualmente (114a a 116a) são responsáveis pela formação da configuração quarteto. Todas as transições listadas são conservadoras de spin, significando que envolvem excitações $\alpha \rightarrow \alpha$ ou $\beta \rightarrow \beta$. Os índices orbitais referem-se aos orbitais de Kohn-Sham irrestritos do estado de referência quarteto, e o valor numérico que acompanha cada excitação orbital indica o peso dessa configuração no caráter global da transição.

Transição	Energia (eV)	λ (nm)	f	Principais contribuições
$Q_0 \rightarrow Q_5$	2.157	574.8	0.00076	88b→102b : 0.134248 88b→105b : 0.027726 92b→101b : 0.089331 93b→102b : 0.332509 93b→103b : 0.042316 93b→105b : 0.064084 95b→102b : 0.035126 97b→102b : 0.069553
$Q_0 \rightarrow Q_6$	2.518	492.4	0.00389	92b→102b : 0.559936 92b→103b : 0.073432 92b→104b : 0.024685 92b→105b : 0.109095 94b→102b : 0.072496

$Q_0 \rightarrow Q_7$	2.728	454.6	0.00003	99a $\rightarrow$ 101a : 0.059149 99a $\rightarrow$ 102a : 0.091392 100a $\rightarrow$ 101a : 0.157127 100a $\rightarrow$ 102a : 0.091794 94b $\rightarrow$ 98b : 0.036690 96b $\rightarrow$ 98b : 0.165323 97b $\rightarrow$ 98b : 0.169302 97b $\rightarrow$ 99b : 0.036406
$Q_0 \rightarrow Q_8$	2.763	448.7	0.00004	99a $\rightarrow$ 101a : 0.151176 99a $\rightarrow$ 102a : 0.097463 100a $\rightarrow$ 101a : 0.069550 100a $\rightarrow$ 102a : 0.113566 94b $\rightarrow$ 99b : 0.024651 95b $\rightarrow$ 99b : 0.023474 96b $\rightarrow$ 99b : 0.165450 97b $\rightarrow$ 98b : 0.027645 97b $\rightarrow$ 99b : 0.173484
$Q_0 \rightarrow Q_9$	3.190	388.7	0.00011	96a $\rightarrow$ 101a : 0.059547 97a $\rightarrow$ 102a : 0.109192 98a $\rightarrow$ 101a : 0.048238 99a $\rightarrow$ 101a : 0.026891 99a $\rightarrow$ 103a : 0.053569 100a $\rightarrow$ 102a : 0.023380 100a $\rightarrow$ 104a : 0.060068 94b $\rightarrow$ 98b : 0.065729 94b $\rightarrow$ 99b : 0.056222 95b $\rightarrow$ 98b : 0.070361 95b $\rightarrow$ 100b : 0.027346 96b $\rightarrow$ 103b : 0.027642 96b $\rightarrow$ 104b : 0.021362 97b $\rightarrow$ 104b : 0.044368
$Q_0 \rightarrow Q_{10}$	3.192	388.4	0.00011	96a $\rightarrow$ 102a : 0.058669 97a $\rightarrow$ 101a : 0.115893 98a $\rightarrow$ 102a : 0.045311 99a $\rightarrow$ 102a : 0.027324 99a $\rightarrow$ 104a : 0.058492 100a $\rightarrow$ 101a : 0.021339 100a $\rightarrow$ 103a : 0.055610 94b $\rightarrow$ 98b : 0.048556 94b $\rightarrow$ 99b : 0.026167 94b $\rightarrow$ 100b : 0.021714 95b $\rightarrow$ 99b : 0.142269 96b $\rightarrow$ 103b : 0.024296 96b $\rightarrow$ 104b : 0.027400 97b $\rightarrow$ 103b : 0.046991
$Q_0 \rightarrow Q_{11}$	3.706	334.5	0.04510	99a $\rightarrow$ 101a : 0.028236 99a $\rightarrow$ 102a : 0.153031 100a $\rightarrow$ 101a : 0.198167 100a $\rightarrow$ 102a : 0.034438 96b $\rightarrow$ 98b : 0.245732 97b $\rightarrow$ 98b : 0.143738 97b $\rightarrow$ 99b : 0.074422
$Q_0 \rightarrow Q_{12}$	3.815	325.0	0.12781	98a $\rightarrow$ 101a : 0.066574 99a $\rightarrow$ 101a : 0.232751 99a $\rightarrow$ 102a : 0.045954

				100a→102a : 0.085823 96b→99b : 0.161141 97b→98b : 0.124185 97b→99b : 0.153890
$Q_0 \rightarrow Q_{13}$	4.100	302.4	0.03097	95a→102a : 0.109736 96a→101a : 0.156937 98a→101a : 0.402496 100a→102a : 0.095614 97b→98b : 0.053300
$Q_0 \rightarrow Q_{14}$	4.159	298.1	0.01065	97a→101a : 0.049875 98a→102a : 0.034241 99a→104a : 0.092291 100a→103a : 0.099102 100a→106a : 0.020244 94b→98b : 0.022589 95b→99b : 0.054869 96b→98b : 0.045087 96b→100b : 0.047423 96b→101b : 0.080507 96b→104b : 0.053408 97b→102b : 0.057422 97b→103b : 0.042293 97b→105b : 0.021291
$Q_0 \rightarrow Q_{15}$	4.178	296.7	0.00994	96a→101a : 0.036994 97a→102a : 0.055213 99a→103a : 0.108399 99a→106a : 0.021143 100a→104a : 0.121592 94b→98b : 0.029296 94b→99b : 0.039869 95b→98b : 0.027935 96b→102b : 0.065368 96b→103b : 0.045126 96b→105b : 0.020562 97b→100b : 0.028297 97b→101b : 0.078011 97b→104b : 0.065785
$Q_0 \rightarrow Q_{16}$	4.207	294.7	0.00106	95a→101a : 0.197637 96a→102a : 0.143886 98a→102a : 0.383686 98a→104a : 0.020468 99a→102a : 0.043738 100a→101a : 0.049925
$Q_0 \rightarrow Q_{17}$	4.353	284.8	0.01780	99a→104a : 0.024420 83b→100b : 0.021813 94b→98b : 0.021553 96b→98b : 0.162324 96b→100b : 0.186401 97b→98b : 0.100274 97b→100b : 0.157410
$Q_0 \rightarrow Q_{18}$	4.460	278.0	0.02484	84b→100b : 0.023077 93b→98b : 0.020651 96b→99b : 0.077690 96b→100b : 0.230329 97b→99b : 0.048726

				97b→100b : 0.317601
$Q_0 \rightarrow Q_{19}$	4.685	264.6	0.03303	99a→104a : 0.034856 100a→103a : 0.034254 83b→101b : 0.034266 94b→101b : 0.043481 96b→101b : 0.530860 97b→101b : 0.094879
$Q_0 \rightarrow Q_{20}$	4.716	262.9	0.00409	99a→103a : 0.021040 100a→104a : 0.029491 84b→101b : 0.038122 93b→101b : 0.047670 94b→98b : 0.023144 96b→101b : 0.112553 97b→101b : 0.480906
$Q_0 \rightarrow Q_{21}$	4.805	258.0	0.02994	98a→102a : 0.021260 88b→98b : 0.060930 90b→98b : 0.023773 91b→98b : 0.380712 91b→100b : 0.034766 93b→98b : 0.125660 93b→99b : 0.050029 95b→98b : 0.021736 96b→100b : 0.048729
$Q_0 \rightarrow Q_{22}$	4.914	252.3	0.03562	97a→101a : 0.022552 88b→98b : 0.102941 88b→99b : 0.027986 88b→100b : 0.031992 91b→99b : 0.119964 93b→98b : 0.075209 93b→99b : 0.186857 95b→99b : 0.057436 96b→99b : 0.039461 97b→103b : 0.026716
$Q_0 \rightarrow Q_{23}$	5.039	246.0	0.18439	96a→102a : 0.066341 97a→101a : 0.099431 91b→98b : 0.128710 91b→99b : 0.026016 91b→100b : 0.075079 91b→101b : 0.025888 94b→98b : 0.061639 95b→98b : 0.025946 95b→99b : 0.049615 96b→98b : 0.026289 96b→104b : 0.024661 97b→104b : 0.022734
$Q_0 \rightarrow Q_{24}$	5.072	244.4	0.07383	80a→101a : 0.020665 90a→101a : 0.039310 97a→101a : 0.031579 97a→107a : 0.021142 82b→98b : 0.023353 87b→98b : 0.034152 92b→98b : 0.036236 92b→99b : 0.053871 94b→103b : 0.020720 94b→105b : 0.022677

				95b→99b : 0.025914
Q ₀ →Q ₂₅	5.081	244.0	0.06443	91a→101a : 0.054808
				97a→101a : 0.022496
				97a→103a : 0.021977
				97a→106a : 0.022373
				82b→99b : 0.027002
				87b→99b : 0.030366
				91b→98b : 0.020566
				91b→99b : 0.021702
				91b→100b : 0.020782
				92b→99b : 0.051024
				94b→98b : 0.032970
				95b→103b : 0.028681
				95b→105b : 0.024695
Q ₀ →Q ₂₆	5.145	241.0	0.03236	96a→101a : 0.096208
				97a→102a : 0.120377
				98a→101a : 0.025643
				99a→103a : 0.027167
				100a→104a : 0.034006
				88b→101b : 0.027527
				94b→98b : 0.044700
				94b→99b : 0.092319
				95b→98b : 0.049299
				95b→99b : 0.054623
				95b→100b : 0.021550
				96b→102b : 0.054622
				97b→101b : 0.038139
				97b→104b : 0.029723
Q ₀ →Q ₂₇	5.246	236.3	0.08838	96a→102a : 0.023598
				97a→101a : 0.025424
				88b→100b : 0.020708
				91b→98b : 0.029183
				91b→100b : 0.151672
				93b→98b : 0.062961
				93b→99b : 0.226579
				94b→98b : 0.027426
				94b→99b : 0.025082
				96b→100b : 0.026290
				97b→99b : 0.046098
Q ₀ →Q ₂₈	5.424	228.6	0.00511	88b→98b : 0.141445
				88b→100b : 0.149489
				91b→99b : 0.063438
				93b→98b : 0.025607
				93b→100b : 0.213215
				95b→100b : 0.038676
				96b→99b : 0.043960
				97b→98b : 0.033418
				97b→100b : 0.046334
Q ₀ →Q ₂₉	5.476	226.4	0.18751	91b→100b : 0.049771
				91b→101b : 0.718540
Q ₀ →Q ₃₀	5.507	225.1	0.02293	92a→101a : 0.066481
				95a→102a : 0.115245
				99a→101a : 0.042272
				99a→106a : 0.069423
				100a→102a : 0.021637

				100a→107a : 0.027773 91b→101b : 0.022968 92b→99b : 0.155396 96b→102b : 0.044009 96b→103b : 0.030339 97b→107b : 0.028014
$Q_0 \rightarrow Q_{31}$	5.565	222.8	0.07730	92a→101a : 0.026622 92a→102a : 0.043834 95a→101a : 0.075334 95a→102a : 0.050129 99a→107a : 0.030635 100a→106a : 0.033122 88b→99b : 0.031078 91b→100b : 0.042373 92b→98b : 0.021218 96b→107b : 0.025649 97b→102b : 0.156729 97b→103b : 0.039667
$Q_0 \rightarrow Q_{32}$	5.607	221.1	0.03311	92a→101a : 0.024704 95a→101a : 0.027079 95a→102a : 0.056831 88b→101b : 0.125365 93b→101b : 0.050584 94b→102b : 0.025112 96b→102b : 0.257823 96b→103b : 0.060026
$Q_0 \rightarrow Q_{33}$	5.614	220.9	0.05375	90a→102a : 0.021449 92a→102a : 0.101838 95a→101a : 0.298147 95a→102a : 0.029316 95a→103a : 0.023775 98a→102a : 0.023729 99a→102a : 0.059808 100a→101a : 0.054939 97b→102b : 0.049297
$Q_0 \rightarrow Q_{34}$	5.671	218.6	0.13585	92a→101a : 0.044551 95a→102a : 0.101662 99a→101a : 0.025066 88b→101b : 0.082085 92b→98b : 0.035460 92b→99b : 0.114533 93b→101b : 0.022539 95b→98b : 0.038486 97b→102b : 0.119338
$Q_0 \rightarrow Q_{35}$	5.730	216.4	0.26055	99a→102a : 0.067557 99a→104a : 0.028626 99a→107a : 0.026165 100a→101a : 0.085533 100a→106a : 0.063550 92b→98b : 0.064114 92b→100b : 0.029642 93b→102b : 0.020578 96b→104b : 0.026900 97b→102b : 0.186599 97b→105b : 0.034419

$Q_0 \rightarrow Q_{36}$	5.748	215.7	0.00642	99a $\rightarrow$ 102a : 0.035601 100a $\rightarrow$ 101a : 0.032304 85b $\rightarrow$ 98b : 0.090422 88b $\rightarrow$ 98b : 0.026979 88b $\rightarrow$ 99b : 0.130523 88b $\rightarrow$ 101b : 0.101834 91b $\rightarrow$ 100b : 0.116404 92b $\rightarrow$ 98b : 0.038197 93b $\rightarrow$ 98b : 0.020269 93b $\rightarrow$ 101b : 0.027616
$Q_0 \rightarrow Q_{37}$	5.776	214.6	0.00016	97a $\rightarrow$ 104a : 0.029454 99a $\rightarrow$ 101a : 0.020345 100a $\rightarrow$ 101a : 0.021017 85b $\rightarrow$ 99b : 0.038665 88b $\rightarrow$ 99b : 0.114285 88b $\rightarrow$ 101b : 0.070037 91b $\rightarrow$ 99b : 0.030193 92b $\rightarrow$ 99b : 0.023780 93b $\rightarrow$ 99b : 0.041819 93b $\rightarrow$ 101b : 0.032625 94b $\rightarrow$ 102b : 0.024356 94b $\rightarrow$ 104b : 0.022518 95b $\rightarrow$ 100b : 0.023100 95b $\rightarrow$ 104b : 0.021889
$Q_0 \rightarrow Q_{38}$	5.810	213.4	0.00380	96a $\rightarrow$ 104a : 0.095970 97a $\rightarrow$ 103a : 0.130564 98a $\rightarrow$ 104a : 0.038050 94b $\rightarrow$ 98b : 0.028075 94b $\rightarrow$ 100b : 0.021796 94b $\rightarrow$ 101b : 0.068810 94b $\rightarrow$ 104b : 0.098625 95b $\rightarrow$ 102b : 0.082994 95b $\rightarrow$ 103b : 0.081930
$Q_0 \rightarrow Q_{39}$	5.829	212.7	0.00320	96a $\rightarrow$ 103a : 0.027872 97a $\rightarrow$ 104a : 0.038890 88b $\rightarrow$ 98b : 0.025884 88b $\rightarrow$ 100b : 0.101964 88b $\rightarrow$ 101b : 0.022901 91b $\rightarrow$ 99b : 0.075179 93b $\rightarrow$ 98b : 0.020480 93b $\rightarrow$ 101b : 0.027450 94b $\rightarrow$ 102b : 0.033675 95b $\rightarrow$ 98b : 0.025918 95b $\rightarrow$ 103b : 0.021826 95b $\rightarrow$ 104b : 0.030042 96b $\rightarrow$ 99b : 0.057039 97b $\rightarrow$ 100b : 0.032117
$Q_0 \rightarrow Q_{40}$	5.841	212.3	0.00079	96a $\rightarrow$ 101a : 0.029408 96a $\rightarrow$ 103a : 0.033607 97a $\rightarrow$ 104a : 0.038779 99a $\rightarrow$ 101a : 0.074729 100a $\rightarrow$ 102a : 0.082559 88b $\rightarrow$ 100b : 0.051254 91b $\rightarrow$ 99b : 0.040295 91b $\rightarrow$ 100b : 0.026867

				92b→99b : 0.054419 94b→102b : 0.023693 94b→103b : 0.025552 95b→101b : 0.036256 95b→103b : 0.021049 96b→99b : 0.027127
$Q_0 \rightarrow Q_{41}$	5.908	209.9	0.06260	92a→101a : 0.023297 95a→102a : 0.023593 96a→101a : 0.063938 99a→101a : 0.104092 99a→106a : 0.021531 100a→102a : 0.082818 88b→101b : 0.059337 91b→102b : 0.052282 93b→101b : 0.023366 96b→102b : 0.170858 96b→105b : 0.031505
$Q_0 \rightarrow Q_{42}$	5.945	208.6	0.05227	98a→101a : 0.023975 99a→101a : 0.073874 99a→106a : 0.024862 100a→102a : 0.139489 100a→107a : 0.030912 93b→99b : 0.021325 95b→98b : 0.046831 96b→99b : 0.030699 96b→102b : 0.060477 96b→105b : 0.070346 97b→104b : 0.025002
$Q_0 \rightarrow Q_{43}$	5.956	208.2	0.04837	92a→102a : 0.025738 95a→101a : 0.043440 96a→102a : 0.059668 98a→102a : 0.035467 99a→102a : 0.061315 100a→101a : 0.114048 100a→103a : 0.026454 85b→98b : 0.020898 92b→98b : 0.055428 92b→100b : 0.030786 93b→99b : 0.047980 94b→98b : 0.033405 97b→103b : 0.027137
$Q_0 \rightarrow Q_{44}$	6.021	205.9	0.15937	99a→102a : 0.048258 99a→107a : 0.027485 100a→101a : 0.032550 100a→103a : 0.031765 100a→106a : 0.032930 85b→98b : 0.063288 85b→99b : 0.021054 91b→100b : 0.030443 94b→100b : 0.029369 96b→98b : 0.029780 96b→104b : 0.072100 97b→103b : 0.081259
$Q_0 \rightarrow Q_{45}$	6.105	203.1	0.03295	99a→103a : 0.042735 99a→106a : 0.048248

				100a→102a : 0.033631 100a→104a : 0.065339 100a→107a : 0.054393 85b→98b : 0.024548 93b→98b : 0.041896 93b→100b : 0.037106 96b→98b : 0.042723 96b→99b : 0.033019 96b→104b : 0.028841 97b→98b : 0.035858 97b→100b : 0.028464 97b→104b : 0.029234
$Q_0 \rightarrow Q_{46}$	6.106	203.1	0.10527	98a→102a : 0.027195 99a→102a : 0.075008 99a→103a : 0.026731 99a→104a : 0.085764 99a→107a : 0.045955 100a→101a : 0.020694 100a→103a : 0.052587 100a→106a : 0.045834 96b→103b : 0.046785 97b→102b : 0.026192 97b→103b : 0.097055 97b→105b : 0.067295
$Q_0 \rightarrow Q_{47}$	6.122	202.5	0.03379	99a→103a : 0.038622 100a→104a : 0.048150 85b→98b : 0.022047 92b→98b : 0.025724 92b→99b : 0.064056 92b→100b : 0.026033 93b→98b : 0.024671 93b→100b : 0.026052 95b→98b : 0.053494 96b→98b : 0.050304 96b→100b : 0.070764 96b→103b : 0.027285 97b→98b : 0.053823 97b→99b : 0.063704 97b→104b : 0.079516
$Q_0 \rightarrow Q_{48}$	6.145	201.8	0.03167	97a→104a : 0.020809 85b→98b : 0.027226 92b→98b : 0.031169 92b→99b : 0.040770 93b→99b : 0.062777 93b→100b : 0.026660 95b→98b : 0.061565 95b→99b : 0.026147 95b→100b : 0.061983 96b→99b : 0.092804 96b→100b : 0.045632 96b→103b : 0.026312 97b→99b : 0.126462 97b→104b : 0.032322

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA 08/07/1995
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Oliveira, Larissa Fazioni de Oliveira, L. F.
Currículo Lattes	https://lattes.cnpq.br/2564931462691895
ORCID	https://orcid.org/0000-0002-1877-3242
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2019/2021	Mestrado em Química IBILCE-UNESP – São José do Rio Preto
2014/2018	Licenciatura em Química FCT – UNESP – Presidente Prudente
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
OLIVEIRA, LARISSA F. ; PESQUEIRA, NARALYNE M. ; SHIMIZO, YASMIN M. ; FIGUEIREDO, MARIA L. B. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. ; GOI, BEATRIZ E. Tailoring Cobalt(II) Schiff Base Photocatalysts for Enhanced LED-Induced Free Radical Polymerization. ACS POLYMERS AU, 2025, p 944. PESQUEIRA, NARALYNE M. ; BIGNARDI, CAMILA ; OLIVEIRA, LARISSA F. ; MACHADO, ANTONIO E.H. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. ; GOI, BEATRIZ E. . Visible light-induced radical polymerization of vinyl acetate mediated by organo-nickel N2O2 Schiff-base complexes. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY, 2023, p. 114443. BIGNARDI, CAMILA ; OLIVEIRA, LARISSA F. ; PESQUEIRA, NARALYNE M. ; RIGA-ROCHA, BEATRIZ A. ; MACHADO, ANTONIO E.H. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. ; GOI, BEATRIZ E. . Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by CoII complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY, 2022, p. 113595. HASHIMOTO, PATRICIA K. ; OLIVEIRA, LARISSA F. ; RIGA-ROCHA, BEATRIZ A. ; MACHADO, ANTONIO E. H. ; SANTANA, VINICIUS T. ; NASCIMENTO, OTACIRO R. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. ; GOI, BEATRIZ E. . Manganese(ii) Schiff-base-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization of vinyl acetate. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 2021, p. 10109-10117. OLIVEIRA, LARISSA F.; BIGNARDI, CAMILA ; PESQUEIRA, NARALYNE M. ;	

RIGA-ROCHA, BEATRIZ A. ; MACHADO, ANTONIO E.H. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. ; GOI, BEATRIZ E. . Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type CoII complexes. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2021. p. 110757.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

47 REUNIÃO ANUAL DA SBQ. Photo-CMRP of MA mediated by Co(II) complexes coordinated to salen-type ligands.. 2024. (Congresso).

46 REUNIÃO ANUAL DA SBQ. Synthesis of Salen-type Co(II) complexes to mediate photo-OMRP. 2023. (Congresso).

43 REUNIÃO ANUAL VIRTUAL DA SBQ. Synthesis of the [Co^{II}(Salen-tert-butyl)] complex coordinated with non-symmetrical Schiff bases to mediate photo-OMRP. 2020. (Congresso).

ENCONTRO VIRTUAL DE MATERIAIS E CIÊNCIA (e-Mat&Sci). Photo-OMRP of butyl acrylate mediated by nonsymmetrical cobalt(II) complex [Co^{II}(Salen-tert-butyl)]. 2020. (Encontro).

XXXIII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Síntese do complexo [Co^{II}(Salen-t-Bu)] coordenados a bases de Schiff não simétricas para mediar a foto-OMRP. 2019. (Encontro).

XXIX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP - CIC. Reciclagem do óleo fúsel na produção de biodiesel utilizando o sistema catalítico HPW/NbCl₅. 2017. (Congresso).

XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp - CIC. Os conhecimentos sobre radioatividade de alunos do ensino médio.. 2016. (Congresso).

XXVII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP - CIC. Aplicações da radioatividade em nosso cotidiano: como é tratado o assunto em sala de aula. 2015. (Congresso).

XXVI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP - CIC. A radioatividade em nosso dia-a-dia. 2014. (Congresso).