



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

Sergio Murilo Massao Yamada

**Novos complexos de Fe(II) coordenados a bases de Schiff não-simétricas
tetradentadas como fotocatalisadores redox da CRP2**

São José do Rio Preto

2023

Sergio Murilo Massao Yamada

**Novos complexos de Fe(II) coordenados a bases de Schiff não-simétricas
tetradentadas como fotocatalisadores redox da CRP2**

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

Financiadora: CAPES

Orientadora: Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho-Jr

São José do Rio Preto
2023

Y19n

Yamada, Sergio

Novos complexos de Fe(II) coordenados a bases de Schiff não simétricas tetradentadas como fotocatalisadores redox da CRP2 / Sergio Yamada. -- São José do Rio Preto, 2023

93 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Beatriz Goi

Coorientadora: Valdemiro Júnior

1. Fotopolimerização CRP2. 2. Complexos de ferro(II). 3. Acrilato de metila. 4. Bases de Schiff. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Sergio Murilo Massao Yamada

**Novos complexos de Fe(II) coordenados a bases de Schiff não-simétricas
tetrudentadas como fotocatalisadores redox da CRP2**

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Beatriz Eleutério Goi

UNESP – Campus de Presidente Prudente – Orientadora

Profa. Dra. Ana Maria Pires

UNESP – Campus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Marco Antônio Barbosa Ferreira

UFSCAR – Campus de São Carlos

Presidente Prudente
15 de dezembro 2023

AGRADECIMENTOS

Queridas pessoas que tornaram este trabalho possível, ao refletir sobre a jornada para a realização deste trabalho, é impossível não reconhecer a importância vital da colaboração e apoio recebidos. Expresso minha profunda gratidão a todos vocês, cuja contribuição foi tão significativa que talvez sem ela, esse feito não teria sido alcançado.

Não posso deixar de expressar minha sincera gratidão a algumas pessoas em particular, que desempenharam papéis extraordinários:

A Professora Beatriz Eleutério Goi, que aceitou orientar minha dissertação de mestrado. Sua paciência e compreensão excepcionais foram fontes inestimáveis de inspiração. Os conselhos e sugestões fornecidos, juntamente com a constante valorização do trabalho desenvolvido, foram fatores cruciais para o resultado final alcançado.

Ao Professor Valdemiro Pereira de Carvalho-Jr, cuja presença inspiradora tem sido uma fonte constante de motivação desde o meu ingresso na iniciação científica. Sua orientação dedicada, conhecimento profundo e apoio incansável foram fundamentais para o sucesso desta pesquisa. Sua dedicação à excelência e paixão pelo conhecimento têm sido uma verdadeira inspiração.

As minhas grandes amigas Nara e Camila, que não apenas colaboraram intensamente com o trabalho e também me ensinaram valiosas lições ao longo do caminho.

Aos meus amigos mais próximos, Malu, Douglas, Gabi e José, por me aturarem e por não deixarem que eu desistisse nos momentos desafiadores.

A todos os companheiros do grupo (família LaCOM), o companheirismo de vocês foi um pilar essencial. Obrigado por serem ótimos amigos e colegas.

Aos meus familiares, cujo apoio constante durante toda a minha jornada escolar e acadêmica foi fundamental para meu crescimento e sucesso.

Agradeço também ao programa de pós-graduação do IBILCE pela estrutura e oportunidades que proporcionaram.

Cada um de vocês desempenhou um papel vital nesta conquista, e minha gratidão é profunda e duradoura.

Com sincera gratidão, Murilo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

RESUMO

Nos últimos anos, com os contínuos avanços na ciência e tecnologia, têm havido um crescente interesse no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para reações de polimerização radicalar controlada (CRP). O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos complexos de Fe(II) coordenados a base de Schiff não simétricos tetradentadas como fotocatalisadores na fotopolimerização radicalar controlada (CRP2). Três bases de Schiff não simétricas etóxi-salen, etóxi-salolex e etóxi-salophenen foram sintetizadas a partir da reação equimolar do salicilaldeído e 3-etóxisalcialaldeído com a amina correspondente: etilenodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina e *orto*-fenilenodiamona, respectivamente. Os complexos [Fe^{II}(etóxi-salen)] (**Fe-salen**), [Fe^{II}(etóxi-saloex)] (**Fe-saloex**) e [Fe^{II}(etóxi-salophen)] (**Fe-salophen**) foram sintetizados a temperatura ambiente sob atmosfera inerte, com THF como solvente. A caracterização dos complexos foi realizada por FTIR, UV-Vis, RMN de ¹H, MALDI-TOF e voltametria cíclica. Os três complexos atuaram de forma eficiente como fotocatalisadores em reações de CRP2 de acrilato de metila (MA). O complexo **Fe-salen** foi o catalisador mais ativo na polimerização, alcançando uma conversão de 80% em 210 min com $M_n = 1,23 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e $\bar{D} = 2,9$, na presença de α -etil-bromofenilacetato (EBPA) e a trietilamina (TEA) atuando como iniciador e aditivo, respectivamente, usando uma razão molar [MA]/[EBPA]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0,02/1. O complexo **Fe-salophen** também apresentou bons resultados de conversão, cerca de 70% em 300 min, além disto apresentou maior controle com $M_n = 4,80 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e $\bar{D} = 1,2$. A partir das análises de luminescência foi possível elucidar a via de polimerização do sistema, sendo a via oxidativa aparentemente mais a favorável para a polimerização de MA.

Palavras-chave: Fotopolimerização. Bases de Schiff. Complexos de Fe(II). Acrilato de metila

ABSTRACT

In recent years, owing to continual advancements in science and technology, there has been a growing interest in developing new catalytic systems for controlled radical polymerization (CRP) reactions. The aim of this study was to synthesize novel tetradentate non-symmetric Schiff base-coordinated Fe(II) complexes as photocatalysts in controlled radical photopolymerization (CRP2). Three non-symmetric Schiff bases, namely ethoxy-salen, ethoxy-salolex, and ethoxy-salophen, were synthesized through the equimolar reaction of salicylaldehyde and 3-ethoxysalicylaldehyde with the respective amines: ethylenediamine, 1,2-cyclohexanediamine, and ortho-phenylenediamine. The complexes [Fe^{II}(ethoxy salen)] (**Fe-salen**), [Fe^{II}(ethoxy-saloex)] (**Fe-saloex**), and [Fe^{II}(ethoxy-salophen)] (**Fe-salophen**) were synthesized at room temperature under an inert atmosphere, using THF as a solvent. Complex characterization was conducted through FTIR, UV–Vis, ¹H NMR, MALDI–TOF, and cyclic voltammetry. All three complexes efficiently acted as photocatalysts in methyl acrylate (MA) CRP2 reactions. The Fe-salen complex proved to be the most active catalyst in polymerization, achieving an 80% conversion in 210 minutes with $M_n = 1.23 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ and $\bar{D} = 2.9$. This was accomplished in the presence of α -ethyl-bromophenylacetate (EBPA) and triethylamine (TEA) as the initiator and additive, respectively, using a molar ratio [MA]/[EBPA]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0.02/1. The **Fe-salophen** complex also demonstrated promising conversion results, approximately 70% in 300 minutes, and exhibited better control with $M_n = 4.80 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ and $\bar{D} = 1.2$. Luminescence analyses elucidated the polymerization pathway of the system, indicating that the oxidative pathway appeared to be more favorable for MA polymerization.

Keywords: Photopolymerization. Schiff bases. Fe(II) complexes. Methyl acrylate

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Clivagem homolítica dos iniciadores 2,2–azobisisobutironitrila e peróxido de benzoíla.....	16
Figura 2. Mecânismo geral para etapa de propagação da polimerização radicalar.	17
Figura 3. Mecanismo geral para a etapa de terminação da polimerização radicalar.	17
Figura 4. Mecanismo geral de polimerização radicalar.....	19
Figura 5. Mecanismo geral de fotoiniciação com multicomponentes.....	21
Figura 6. Estrutura dos fotocatalisadores da primeira geração.....	21
Figura 7. Mecanismo de fotopolimerização, via oxidativa ou redutiva.	22
Figura 8. Configuração d6 em campo octaédrico forte e fraco.	24
Figura 9. Linha do tempo dos artigos publicados pelo grupo de pesquisa LaCOM.	27
Figura 10. Complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	28
Figura 11. Aditivos utilizados na fotopolimerização CRP2.....	28
Figura 12. Rota sintética geral para os ligantes etóxi-salen, etóxi-saloex e etóxi-salophen. ..	34
Figura 13. Rota sintética geral para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	37
Figura 14. Espectros de FTIR dos ligantes etóxi-(salen, saloex e salophen).	42
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-salen.	44
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-saloex.	44
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-salophen.	45
Figura 18. Espectro de absorção no UV–Vis para os ligantes etóxi-salen, etóxi saloex e etóxi-salophen.	49
Figura 19. Espectro de FTIR para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	50
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H referente ao complexo Fe-salen	52
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H referente ao complexo Fe-salophen	52
Figura 22. Espectro de MALDI–TOF para o complexo Fe-salen	54
Figura 23. Espectro de MALDI-TOF para o complexo Fe-saloex	54

Figura 24. Espectro de MALDI-TOF para o Fe-salophen	55
Figura 25. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo Fe-salen em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 357,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 455,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 512,0 nm.	56
Figura 26. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo Fe-saloex em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 357,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 455,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 509,0 nm.	57
Figura 27. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo Fe-salophen em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 360,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 415,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 5000,0 nm.	58
Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-salen e complexo Fe-salen . ..	60
Figura 29. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-saloex e complexo Fe-saloex	60
Figura 30. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-salophen e complexo Fe-salophen	61
Figura 31. Diagrama de Tanabe Sugano para complexos d6.	62
Figura 32. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF ₆ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , em um intervalo de potencial de 0 a 1,5 V vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	63
Figura 33. Voltamograma cíclico do ligante etóxi-salophen livre em solução de DMF, em eletrólito suporte TBAPF ₆ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , em um intervalo de potencial de -1,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	64
Figura 34. Voltamograma cíclico do complexo Fe-salophen em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF ₆ na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ , aplicando um intervalo de potencial de -1,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	65
Figura 35. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.	67
Figura 36. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para o complexo na proporção 200/1/0,02/1.	68

Figura 37. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,02/1 para o complexo.	68
Figura 38. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	69
Figura 39. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.	71
Figura 40. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para os complexos Fe-salen e Fe-saloex na proporção 200/1/0,04/1.	72
Figura 41. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,04/1 para os complexos Fe-salen e Fe-saloex	73
Figura 42. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos Fe-salen e Fe-saloex	73
Figura 43. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.	75
Figura 44. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen na proporção 200/1/0,04/1.....	76
Figura 45. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,04/1 para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	77
Figura 46. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos Fe-salen , Fe-saloex e Fe-salophen	77
Figura 47. Experimento <i>On/off</i> de CRP2 usando o complexo Fe-salen na razão molar $[MA]/[I]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0,02/1$ à 25° C.	80
Figura 48. Experimento <i>On/off</i> de CRP2 usando o complexo Fe-saloex na razão molar $[MA]/[I]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0,02/1$ à 25° C.	80
Figura 49. Espectro de emissão e excitação do para o complexo Fe-salophen em 300 e 365 nm.	81
Figura 50. Espectro de emissão para o complexo Fe-salophen em diferentes solventes em 320 nm.	82
Figura 51. Espectro de fluorescência para o complexo de Fe-salophen na presença de diferentes concentrações de TEA com a excitação fixada em 300 nm.	83
Figura 52. Espectro de UV–Vis e emissão do complexo Fe-salophen.	84

Figura 53. Mecanismo de fotopolimerização, via oxidativa ou redutiva.	85
---	----

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Mecanismo de reação de formação de imina.....	25
Esquema 2.	Rota de síntese geral para etóxi-salen e etóxi-saloex.	35
Esquema 3.	Rota de síntese para o ligante etóxi-salophen.....	36
Esquema 4.	Rota de síntese geral para os complexos.	37
Esquema 5.	Procedimento geral para CRP2.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN – Azobisisobutironitrilo

CRP – Polimerização Radicalar Controlada

EBPA – α -etil-bromofenilacetato

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel.

IPD – Índice de polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)

LMCT – *Ligand-metal charge tranference* (Transferência de carga ligante-metal)

MA – Acrilato de Metila

MLCT – *Metal-ligand charge tranference* (Transferência de carga metal-ligante)

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

OMRP – Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos

TEA – Trietilamina

TMS – Trimetilsilano

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLO

$\mathbb{D}$ – Índice de polidispersidade

ε – Coeficiente de extinção

k_a – Constante de ativação

k_d – Constante de desativação

k_p – Constante de propagação

k_t – Constante de terminação

nm – Nanometros

cm – Centímetros

V – Voltz

eV – Eletronvoltz

M_n – Massa molar numérica média

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Polimerização radicalar livre	16
1.2	Polimerização radicalar controlada	18
1.3	Fotopolimerização radicalar controlada (CRP2)	19
1.4	Fotopolimerização redox	21
1.5	Ferro (Fe).....	23
1.6	Bases de Schiff	24
1.7	Histórico do grupo.....	26
1.8	Proposta de trabalho	27
2	OBJETIVOS	29
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1	Procedimentos gerais.....	30
3.2	Reagentes.....	30
3.3	Instrumentação e análise	31
3.3.1	<i>Espectroscopia vibracional na região no infravermelho (FTIR).....</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN).....</i>	<i>31</i>
3.3.3	<i>Espectroscopia de massas (MALDI–TOF MS)</i>	<i>31</i>
3.3.4	<i>Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....</i>	<i>32</i>
3.3.5	<i>Voltametria cíclica</i>	<i>32</i>
3.3.6	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)</i>	<i>32</i>
3.3.7	<i>Espectroscopia de fluorescência</i>	<i>33</i>
3.4	Procedimento experimental.....	33
3.4.1	<i>Síntese das bases de Schiff não-simétricas.....</i>	<i>33</i>
3.4.2	<i>Síntese dos ligantes etóxi-salen e etóxi-saloex.....</i>	<i>34</i>
3.4.3	<i>Síntese do ligante etóxi-salophen</i>	<i>35</i>
3.4.4	<i>Síntese dos complexos Fe-salen, Fe-saloex e Fe-salophen</i>	<i>37</i>
3.4.5	<i>Procedimento geral para CRP2</i>	<i>38</i>
3.4.6	<i>Procedimento do estudo on/off.....</i>	<i>39</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Síntese e caracterização dos ligantes etóxi-(salen, saloex e salophen)	41
4.2	Síntese e caracterização dos complexos de Fe(II)-Base Schiff	49
4.3	Resultados da CRP2	65

4.3.1	<i>Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,02/1.....</i>	66
4.3.2	<i>Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,04/1.....</i>	71
4.3.3	<i>Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,02/0,05.....</i>	75
4.4	Estudo “on / off”	79
4.5	Determinação da via de fotopolimerização	81
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	87
7	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polimerização radicalar livre

Nas últimas décadas, a sociedade viu uma explosão na demanda por materiais poliméricos, com a produção de plásticos alcançando números impressionantes, atingindo a marca de 396 milhões de toneladas. Em grande parte desse cenário, encontramos a polimerização radicalar, um método que predomina na indústria, contribuindo com cerca de 45% da produção total de plástico. ^[1]

A polimerização radicalar apresenta vantagens notáveis. Sua versatilidade permite a aplicação em diversos tipos de monômeros vinílicos, contendo ligações do tipo $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$, onde R' e R'' podem variar amplamente em suas características. Além disso, esse método se destaca por suas condições amenas, eliminando a necessidade de altas pressões ou temperaturas extremas para a ocorrência da reação. Durante a etapa de propagação, a adição do monômero ocorre no final da cadeia polimérica, possibilitando a obtenção de polímeros com alta massa molecular e uma produção mínima de subprodutos. ^[2]

O mecanismo da polimerização radicalar é composto por três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação, um radical livre é gerado a partir da quebra de um iniciador, geralmente um composto orgânico, como por exemplo, o AIBN (azobisisobutironitrila) (Figura 1) composto caracterizado por possuir uma ligação sigma fraca, que pode ser clivada por calor ou radiação, dando origem ao radical livre. ^{[3],[4]}

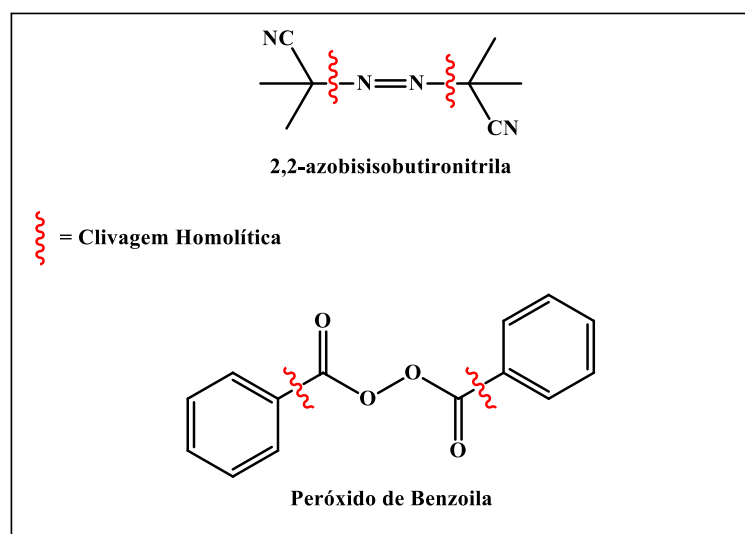


Figura 1. Clivagem homolítica dos iniciadores 2,2-azobisisobutironitrila e peróxido de benzoíla.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a formação do radical livre, inicia-se a segunda etapa, a etapa de propagação, na qual o radical livre retira um elétron do orbital π da ligação dupla do monômero, gerando outro radical livre que pode reagir com outra molécula de monômero. Essa é a base do processo de propagação por adição, como ilustrado na Figura 2.

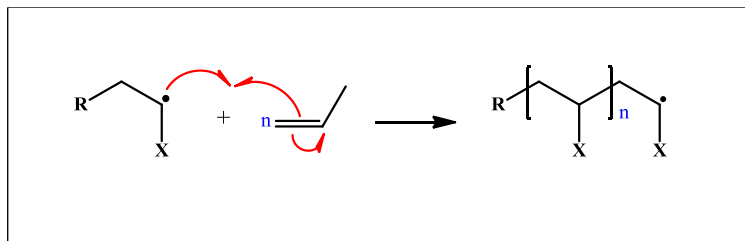


Figura 2. Mecanismo geral para etapa de propagação da polimerização radicalar.
Fonte: Adaptado de YOUNG, R. J. 2011. [5]

Conforme mostrado na **Figura 2**, o radical é preferencialmente formado no carbono mais substituído do monômero e, em seguida, reage com outra molécula de monômero na região menos substituída.

A terceira etapa ilustrada na **Figura 3**, envolve a terminação da cadeia polimérica em crescimento, que pode ocorrer de duas maneiras:

- (i) Por recombinação de cadeias poliméricas em crescimento, resultando na formação de macromoléculas neutras com alta massa molar.
- (ii) Pela abstração de um hidrogênio entre cadeias poliméricas em crescimento, resultando em uma macromolécula saturada e outra com uma insaturação no último monômero adicionado. [6]

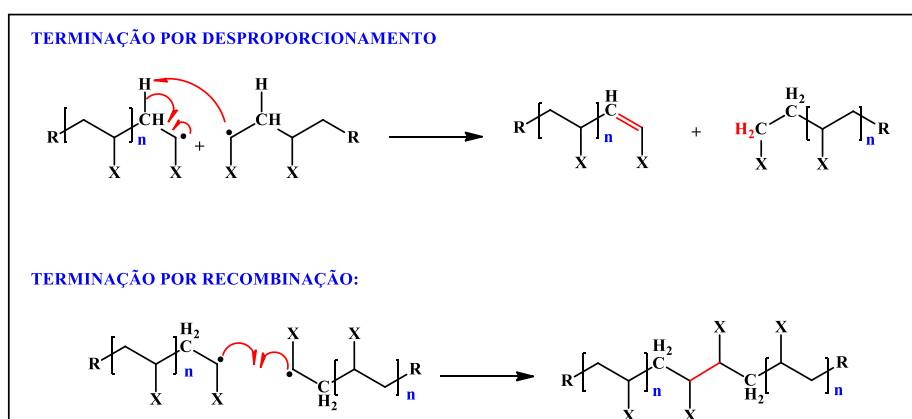


Figura 3. Mecanismo geral para a etapa de terminação da polimerização radicalar.
Fonte: Adaptado de CANEVAROLO JR, S. V. 2002. [6]

Embora o método seja altamente eficiente e permita a produção em larga escala de polímeros com diversas propriedades, o mesmo não está isento de limitações. Por exemplo, é necessário remover o oxigênio e impurezas do sistema, pois podem atuar como sequestrantes

de radicais livres, inibindo a reação. Além disso, o controle da estrutura do polímero e de suas propriedades, como massa molar, estrutura e polidispersidade ($\mathfrak{D}$), apresenta desafios significativos. ^[7] Com o objetivo de superar essas limitações, ao longo dos anos, foram desenvolvidos diferentes métodos para o controle da reação, culminando nos métodos de polimerização radicalar controlada, conhecidos como CRP.

1.2 Polimerização radicalar controlada

A ideia de controle sobre a reação de polimerização radicalar teve origem há quase setenta anos, quando Michel Szwarc, em colaboração com Moshe Levy e Ralph Milkovich, introduziu o conceito de "polimerização viva" na indústria de polimerização radical com seu artigo intitulado "*Polimerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers*" (1956). ^[8] No mesmo ano, Szwarc publicou outro artigo chamado "*Living's polymers*" (1965) na revista Nature. Esses trabalhos marcaram o início de mudanças significativas nos métodos de produção de polímeros naquela época, técnicas que permitiram a produção de polímeros com novas estruturas e aplicações, incluindo a funcionalização dos grupos terminais das cadeias poliméricas e a síntese de copolímeros com adições sequenciais de monômeros diferentes. ^[9]

O termo polimerização radicalar "viva" decorre da possibilidade de que, na ausência total de reações de terminação ou transferência de cadeia, a reação de polimerização pode continuar indefinidamente, desde que haja monômero disponível. No entanto, o controle sobre as características do polímero é fundamental. O que distingue a polimerização "viva" de uma reação "controlada" é a terceira etapa da reação de polimerização, ou seja, a etapa de terminação. A Figura 4 ilustra o mecanismo da polimerização radicalar controlada, onde é possível observar um equilíbrio dinâmico entre as espécies ativas e as espécies dormentes, equilíbrio responsável por manter a quantidade de radicais constante, reduzindo, assim, as reações de terminação e garantindo um melhor índice de polidispersidade ($\mathfrak{D}$) e uniformidade entre as cadeias poliméricas. ^[10]

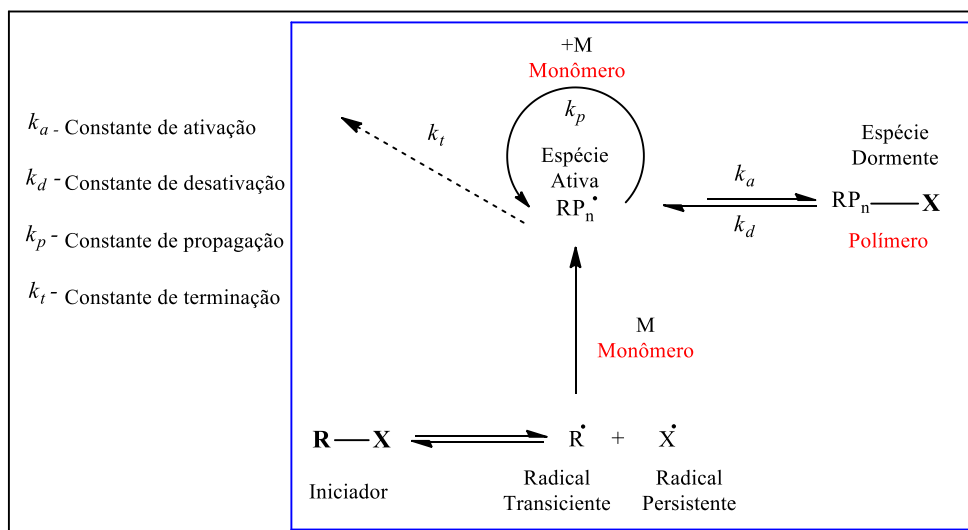


Figura 4. Mecanismo geral de polimerização radicalar.

Fonte: Adaptado de MOAD, G. 2019. ^[11]

Observa-se que, em reações controladas, a constante de equilíbrio de formação das espécies ativas/dormentes, denominada K e dada pela razão de k_a/k_d , onde k deve ser maior que a constante de propagação da polimerização k_p . A constante k_p está diretamente relacionada à adição de mais monômero ao polímero em crescimento. Quando o equilíbrio de reação entre k e k_p não é suficientemente dinâmico, ocorre certo descontrole na reação de polimerização, levando ao aumento da polidispersidade. ^{[11],[12]}

Dentre os muitos métodos de controle da reação de polimerização desenvolvidos, a fotopolimerização radicalar vem ganhando muita atenção recentemente. A possibilidade de realizar a etapa de iniciação da reação via fotoquímica tornou o processo muito mais seletivo e específico. Devido a isso, a fotopolimerização radicalar e seu mecanismo têm sido amplamente estudados, sendo inclusive o método em foco nesta pesquisa.

1.3 Fotopolimerização radicalar controlada (CRP2)

A principal diferença da fotopolimerização radicalar em relação à polimerização radicalar convencional está na utilização da luz como fonte de energia. Isso confere uma maior especificidade à etapa de iniciação da reação. Além disso, a fotopolimerização apresenta uma série de vantagens tanto econômicas como ambientais. Por exemplo, nesse tipo de reação, frequentemente não é necessário o uso de solventes, o que já representa um avanço em termos de sustentabilidade. Além disso, a reação pode ser realizada à temperatura ambiente, tornando o meio reacional mais brando e assim minimizando as reações laterais. Adicionalmente, a fonte de luz requer uma quantidade relativamente pequena de energia e as reações tendem a ser

notavelmente rápidas, o que é um benefício significativo no contexto da produção de polímeros. ^[13]

Como já mencionado, o processo de fotopolimerização se baseia na indução via fotoquímica do fotoiniciador ou de um sistema de fotoiniciação. Quando o fotoiniciador ou o sistema é irradiado com o comprimento de onda apropriado, gera-se as espécies ativas, ou radicais ativos, responsáveis por dar início a reação de polimerização. Esses fotoiniciadores podem ser divididos em dois tipos:

Tipo I: Durante o processo de iniciação da fotopolimerização, os fotoiniciadores do tipo I geram espécies radiculares por meio de uma clivagem homolítica.

Tipo II: Durante o mesmo processo, os fotoiniciadores do Tipo II requerem um co-iniciador, ou seja, um doador de elétrons ou hidrogênio, para gerar as espécies radiculares. ^[14]

Além disso, é possível modificar a fotossensibilidade do fotoiniciador pela adição de fotossensibilizantes (FS), o que altera a absorção de luz do sistema e suas propriedades. ^[15] Em ambos os tipos de fotoiniciadores, as espécies ativas geradas devem reagir com ligações duplas presentes nos monômeros, iniciando assim o processo de propagação da reação de polimerização.

Os sistemas reacionais que utilizam apenas fotoiniciadores apresentam limitações cinéticas, como a recombinação dos radicais ou a produção de outros radicais que podem levar à terminação das cadeias poliméricas em crescimento, levando a formação de polímeros com cadeias pequenas ou com uma grande variação no tamanho das cadeias. Essas limitações podem ser amenizadas com a adição de componentes que auxiliem o sistema a manter constante a quantidade de radicais ativos, formando assim um sistema de multicomponentes. ^[16]

Os sistemas de multicomponentes, possuem a capacidade de converter radicais inativos em radicais ativos. Geralmente, esse sistema é composto por três componentes: um fotoiniciador (FI), um doador de elétron/próton (DH), e um acceptor de elétrons (A; os mais clássicos são os sais de iodônio). Neste processo, o acceptor de elétrons é responsável por consumir os radicais inativos gerando outro radical ativo ($A\bullet$) e regenerando o FI inicial. Assim, a produção de radicais inativos fica limitada, aumentando a cinética da reação de fotopolimerização. ^{[15],[16]}

A **Figura 5** demonstra o mecanismo geral do sistema de fotopolimerização com multicomponentes.

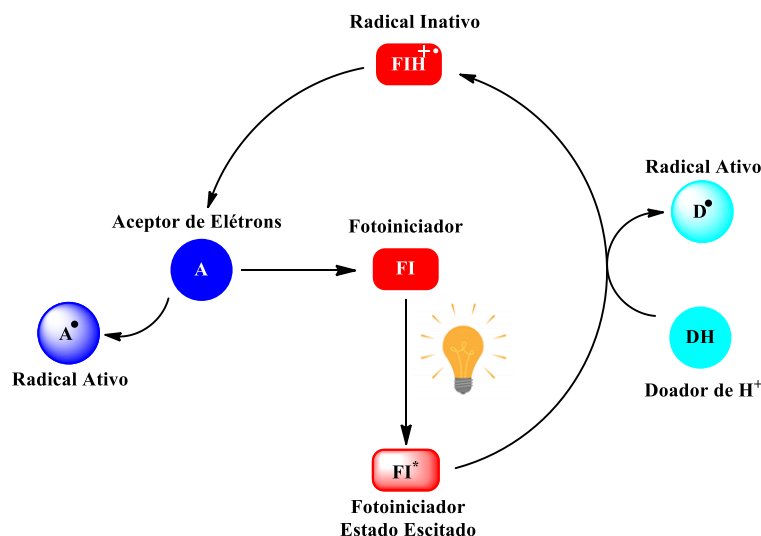


Figura 5. Mecanismo geral de fotoiniciação com multicomponentes.
Fonte: Adaptado de ZIVIC, et al., 2016. ^[16]

Outra vantagem na reação de fotopolimerização pode ser alcançada por meio da utilização de um complexo como fotocatalisador para facilitar a etapa de iniciação. Conforme discutido anteriormente, é possível empregar fotossensibilizantes para modificar a absorção de luz do sistema, tornando a reação de fotopolimerização ainda mais específica.

1.4 Fotopolimerização redox

Nos últimos anos, houve um aumento considerável no interesse da comunidade científica na utilização de complexos organometálicos como fotocatalisadores. A primeira geração de fotocatalisadores era composta por complexos de Ru^{2+} e Ir^{3+} (conforme ilustrado na **Figura 6**), que eram amplamente empregados em reações de polimerização, células solares e dispositivos OLED (*Organic Light-Emitting Diode*). ^[17]

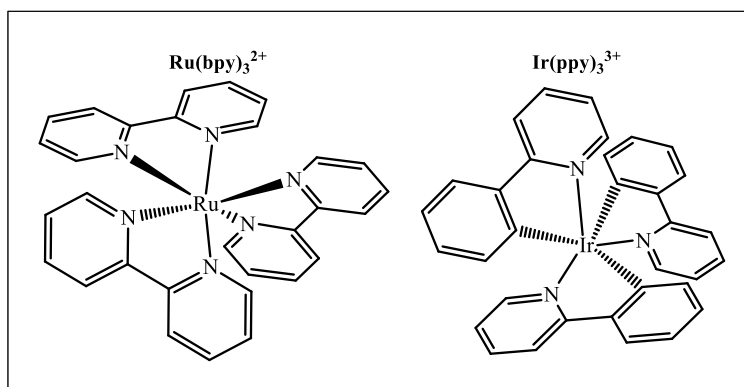


Figura 6. Estrutura dos fotocatalisadores da primeira geração.
Fonte: Adaptado de Bonard, A. H. et al., 2018. ^[17]

Contudo, pesquisas posteriores buscaram alternativas mais acessíveis, uma vez que rutênio e irídio são metais considerados caros. Atualmente, diversos estudos têm demonstrado resultados promissores com complexos de ferro e cobre, que são metais mais econômicos e abundantes em comparação com Ir e Ru. ^[17]

A eficácia desse tipo de polimerização depende da capacidade de regenerar completamente o fotocatalisador (FC) durante o processo. Para assegurar que a eficiência seja mantida, três fatores são de extrema importância para os fotocatalisadores:

- (i) O estado excitado precisa ter um tempo de vida longo (FC^*) para favorecer as reações de supressão $FC^*/$ agente oxidante ou $FC^*/$ agente redutor;
- (ii) Potenciais redox apropriados para reações de transferência de elétrons eficientes nos ciclos catalíticos;
- (iii) Boa reversibilidade do processo redox do fotocatalisador, possibilitando a regeneração do mesmo.

Neste tipo de polimerização, os complexos são utilizados como fotossensibilizantes, com o intuito de absorver a luz para atingir seu estado excitado e posteriormente seguir a via oxidativa ou redutiva. Ambas as vias estão ilustradas na **Figura 7**:

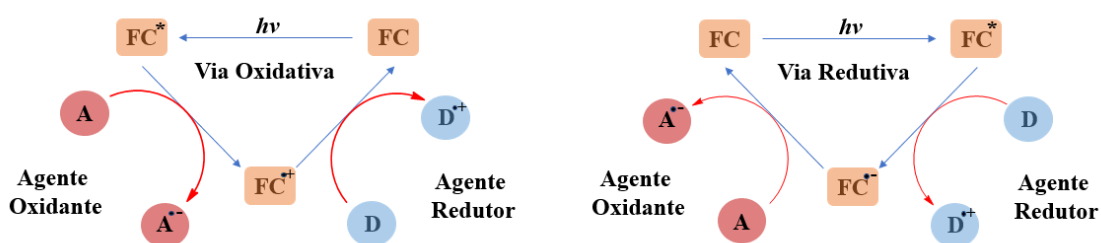


Figura 7. Mecanismo de fotopolimerização, via oxidativa ou redutiva.

Fonte: Adaptado de BONARDI, et al., 2018. ^[17]

Como ilustrado na Figura 7, na primeira etapa da via oxidativa ocorre a absorção de luz pelo fotocatalisador FC, levando-o ao seu estado excitado (FC^*), que subsequentemente reage com um agente oxidante (A), gerando no meio as espécies ($FC^{\bullet+}$) e o radical ativo ($A^{\bullet-}$) no meio. Por fim, o ($FC^{\bullet+}$) é reduzido pelo agente redutor (D), regenerando o fotocatalisador (FC). No ciclo redutivo, após atingir o estado excitado, o (FC^*) reage com o agente redutor (D), gerando as espécies ($FC^{\bullet-}$) e o radical ativo ($D^{\bullet+}$) no meio. Posteriormente, no ciclo oxidativo, o fotocatalisador (FC) é regenerado, dessa vez reagindo com um agente oxidante (A). Em ambos os ciclos, o fotocatalisador (FC) é regenerado no fim da via, seja ela oxidativa ou

redutiva. Consequentemente em um sistema ideal, a quantidade de FC necessária para a polimerização é mínima. ^[18]

Dentro deste sistema, os reagentes mais clássicos utilizados como agentes de redução são os silanos, aminas e derivados de carbazol. Já como agentes oxidantes, geralmente, utiliza-se sais de iodo. ^[18] Para estabilizar o centro metálico dos complexos, é preferível utilizar ligantes quelantes, tais como ligantes do tipo carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), bases de Schiff, entre outros.

1.5 Ferro (Fe)

A seleção do ferro como íon metálico central dos ligantes foi diretamente influenciada pelo seu crescente destaque na área de fotocatalise, notadamente em pesquisas como aquela conduzida por Sofia Telitel, Jacques Lalevée e colaboradores em 2015. ^[19] Os complexos de ferro demonstraram resultados altamente promissores em fotopolimerização, particularmente na técnica de Polimerização Radicalar Controlada (CRP2). Isso se deve à sua ampla disponibilidade e custo acessível, uma vez que o ferro é o metal mais abundante em massa na Terra, além de apresentar baixa toxicidade. O ferro tem sido incorporado tanto de forma isolada quanto em sistemas fotoiniciadores para induzir a polimerização radicalar livre por meio da luz, como documentado nas referências 20, 21 e 22, evidenciando sua versatilidade e relevância na área de fotocatalise.

Considerando as características do ferro, este elemento pertence ao grupo 8 da Tabela Periódica de Elementos e à primeira série dos metais de transição. O ferro possui um número atômico de 26 e uma massa atômica de aproximadamente 55,85 unidades de massa atômica (u). Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, o que reflete sua localização na Tabela Periódica.

Quanto ao seu estado de oxidação, o ferro pode variar de -4 a $+7$, embora seja mais comum encontra-lo nos estados Fe(II) e Fe(III). Esses estados de oxidação variados contribuem para a versatilidade do ferro em reações químicas e em sua aplicação em diferentes contextos, como na fotocatalise mencionada anteriormente. ^[23] As principais fontes de ferro incluem os óxidos de Ferro(III) (Fe_2O_3) e Ferro(II) (FeO). Esses compostos são amplamente utilizados na indústria e na pesquisa devido à abundância do ferro na crosta terrestre e à sua importância em diversas aplicações, como na produção de aço, na catálise e em processos de fotopolimerização, como discutido anteriormente. ^[23]

Os complexos com íon Fe(II) no centro metálico, devido à sua distribuição eletrônica d^6 , podem adotar diferentes arranjos dependendo do tipo de ligantes utilizados, o que

leva a configurações de campo forte (spin baixo) ou campo fraco (spin alto). Como evidenciado na **Figura 8**, na configuração de campo fraco (spin alto), observa-se a presença de pares de elétrons emparelhados no orbital t_{2g} . No entanto, esse estado é relativamente instável devido à repulsão entre os elétrons emparelhados, o que significa que energeticamente é mais favorável perder um elétron do que manter essa configuração de campo fraco e spin alto. [23]

É importante notar que o uso de ligantes quelantes contendo átomos de nitrogênio como coordenadores favorece a estabilização do complexo no estado Fe(II). Isso ocorre porque esses ligantes promovem o emparelhamento dos elétrons, ou seja, favorecem a formação da estrutura de campo forte (spin baixo). [23],[24] A distribuição da configuração d^6 está representada na **Figura 8** para uma melhor compreensão desse fenômeno.

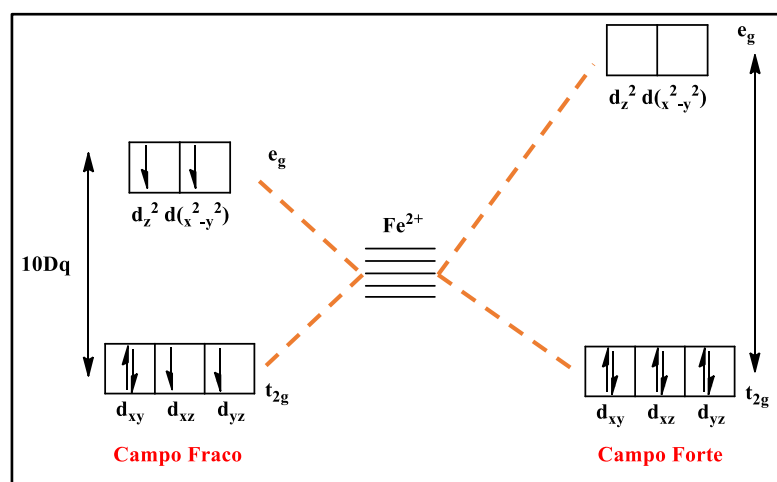


Figura 8. Configuração d^6 em campo octaédrico forte e fraco.

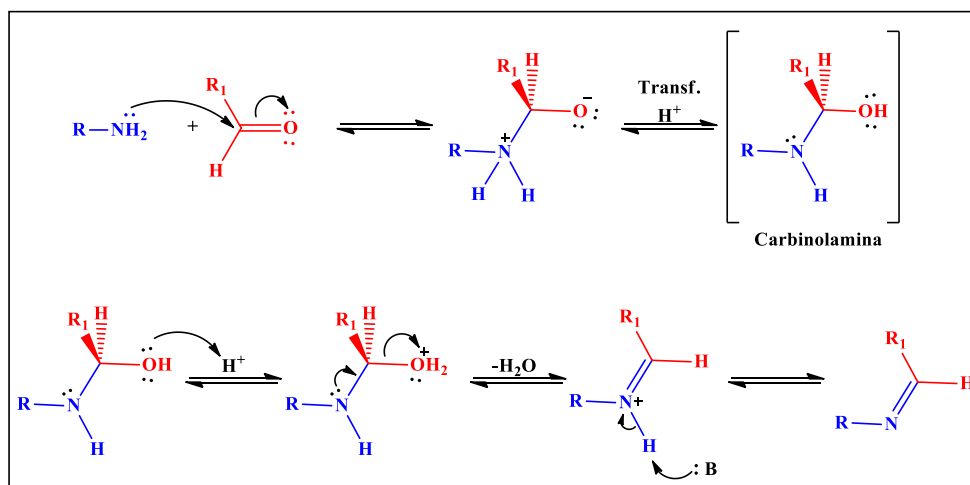
Fonte: Adaptado de Lee, 1999. [23]

1.6 Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos orgânicos formados a partir da condensação entre um aldeído/cetona e uma amina primária. A partir dessa condensação forma-se uma ligação $C=N$, ou seja, uma imina ou azometina, compostos de extrema importância dentro da Química Orgânica. [25] Hugo Schiff químico alemão, não apenas investigou as propriedades e síntese desses compostos, mas também contribuiu para o desenvolvimento de métodos de síntese e caracterização. Por isso, as bases de Schiff receberam esse nome em reconhecimento ao seu trabalho pioneiro na área. [26]

A reação ocorre por meio do mecanismo de adição nucleofílica, em que a amina, com caráter nucleófilo, ataca diretamente o carbono eletrofílico ligado ao átomo de oxigênio da carbonila. Posteriormente, ocorre a transferência de um próton H^+ formando um intermediário

denominado carbinolamina. Finalmente, ocorre outra transferência de próton e a eliminação de uma molécula de água, resultando no produto final imínico (Esquema 1).^[27]



Esquema 1. Mecanismo de reação de formação de imina.

Fonte: Adaptado de J. Clayden, 2001.^[28]

Naturalmente, as bases de Schiff, ou iminas, são encontradas na natureza como grupos funcionais de bases nitrogenadas, fazendo parte da composição do RNA e do DNA. Além disso, essas bases são formadas como intermediários na biossíntese do porfobilinogênio, que por sua vez é precursor na produção de porfirinas, corrinas e outras moléculas. Todas essas espécies desempenham funções essenciais nos organismos vivos.^{[29],[30]}

Na Química de Coordenação, as bases de Schiff têm uma aplicação significativa, uma vez que os pares de elétrons não ligantes do nitrogênio imínico podem coordenar-se e estabilizar íons metálicos em vários estados de oxidação, formando complexos. Isso os torna valiosos na pesquisa e na compreensão de sistemas de coordenação de íons metálicos.^{[31],[32]} As pesquisas como a de Harvey e Clifford, 1950^[33] mostraram que as bases de Schiff bi-amínicas são agentes complexantes estabilizadores de metais, quando utilizadas com um ou mais átomos doadores de densidade eletrônica. A sua capacidade de formar macrociclos é muito eficaz na estabilização de uma ampla gama de estados de oxidação, tornando-as excelentes ligantes.

Atualmente, são poucas as pesquisas realizadas utilizando bases de Schiff não-simétricas como ligantes na síntese de complexos. As pesquisas se tornam ainda mais escassas quando esse tipo de complexo é aplicado a sistemas catalíticos.^[34]

1.7 Histórico do grupo

O grupo de pesquisa LaCOM (Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais) tem trabalhado com complexos coordenados a bases de Schiff e α -diiminas desde 2018 (**Figura 9**). O primeiro artigo publicado é intitulado “Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate”.^[35] Nesse trabalho foi descrito o uso de complexos α -diimina-cobalto como mediadores da Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP) utilizando o monômero acetato de vinila. Além disso, o artigo “*Organometallic-mediated radical polymerization using well-defined Schiff base cobalt(II) complexes*”^[36] também foi publicado em 2018 com intuito de avaliar novos complexos de Co(II) coordenados a ligantes de base de Schiff na CMRP do acetato de vinila. No ano de 2019, os complexos de Ni(II) de bases de Schiff derivados de cicloalquilaminas foram aplicados na OMRP (Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos) utilizando o acetato de vinila, esse trabalho publicado é intitulado “*Cycloalkyl-substituted salicylaldimine-nickel(II) complexes as mediators in controlled radical polymerization of vinyl acetate*”.^[37] Em 2020, no artigo intitulado “*Cobalt(II) complexes of α -diimine derived from cycloalkylamines as controlling agents for organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate*”^[38] foi descrito a aplicação dos complexos α -diimina-cobalto na CMRP avaliando o efeito estérico na reação de polimerização. No ano de 2021, o artigo “*Manganese(II) Schiff-base-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization of vinyl acetate*”^[39] foi o último trabalho publicado que envolveu a aplicação de complexos coordenados a base de Schiff na OMRP. Vale destacar que as polimerizações eram via térmica, utilizando o monômero acetato de vinila e o iniciador AIBN (Azobisisobutyronitrile).

A partir de 2021 os trabalhos publicados do grupo LaCOM envolveram a aplicação de complexos de Co(II) e Ni(II) na foto-OMRP, ou seja, utilizando LEDs em diferentes comprimentos de onda para clivar as ligações do fotoiniciador e do metal-carbono. Em vista disso, o primeiro artigo publicado é intitulado “*Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type CoII complexes*”.^[40] Nesse trabalho, os complexos de Co(II) coordenados a base de Schiff simétricas e não simétricas foram avaliados na foto-OMRP utilizando o monômero acrilato de butila e o fotoiniciador TPO (*diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide*). Além disso, o artigo intitulado “*Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by CoII complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands*”^[41] foi publicado em 2022. Nesse artigo, aplicou-se novos complexos de Co(II) de base de Schiff não simétricas na foto-

OMRP. Assim, os efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes com diferentes substituintes foram analisados na foto-OMRP do acrilato de metila. No ano de 2023, o artigo “*Visible light-induced radical polymerization of vinyl acetate mediated by organo-nickel N_2O_2 Schiff-base complexes*” foi publicado.^[42] Dessa forma, quatro complexos de Ni(II) foram avaliados na foto-OMRP do acetato de vinila demonstrando um bom controle nessa reação. Portanto, a reação de polimerização via fotoquímica trouxe bons resultados, sendo que foi possível realizar estudos “*on and off*” e copolimerização em bloco.

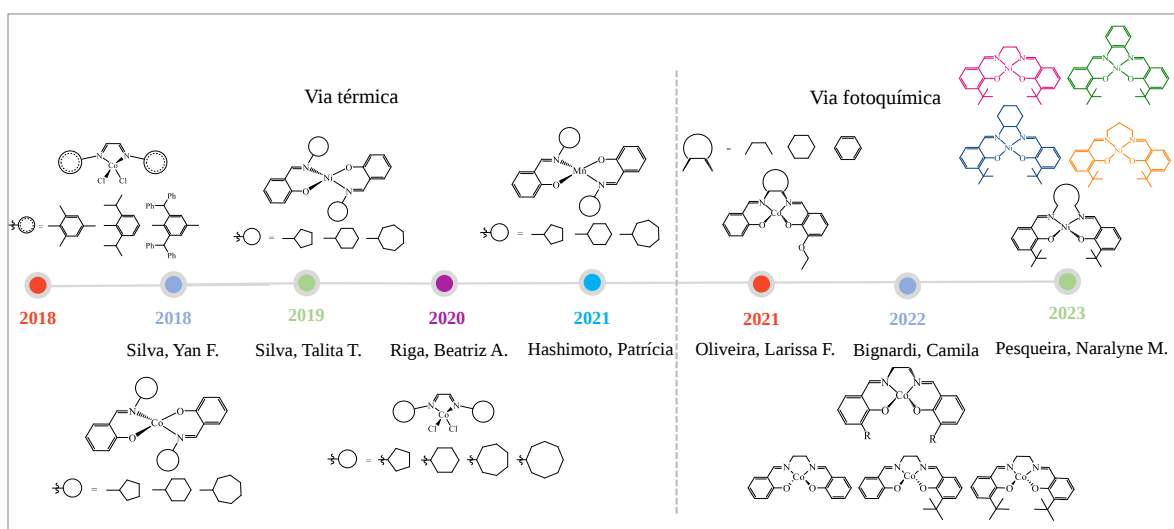


Figura 9. Linha do tempo dos artigos publicados pelo grupo de pesquisa LaCOM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

1.8 Proposta de trabalho

Nesta pesquisa, buscou-se estudar a atividade catalítica de complexos de Fe(II) coordenados a ligantes do tipo bases de Schiff em reações de Fotopolimerização Radicalar Controlada (CRP2). Além disto, abordou-se o estudo de moléculas ditas não-simétricas, ou seja, ao se aplicar um plano de simetria que corta verticalmente os átomos da ligação $-C-C-$ não ocorre a sobreposição completa dos pares sobreponíveis, por conta dos diferentes átomos em cada lado do plano da molécula. Ligantes não simétricos podem influenciar a energia dos orbitais do metal de transição, afetando assim as propriedades eletrônicas do complexo. Isso pode ser crucial em reações fotocatalíticas, onde a absorção de luz e a transferência de carga são processos fundamentais. A variação na energia dos orbitais pode otimizar a eficiência da absorção de luz na região do espectro desejada. Dessa forma, a não-simetria está relacionada com os substituintes etóxi (OCH_2CH_3) presentes em apenas um lado da molécula, como representado na Figura 10.^[43]

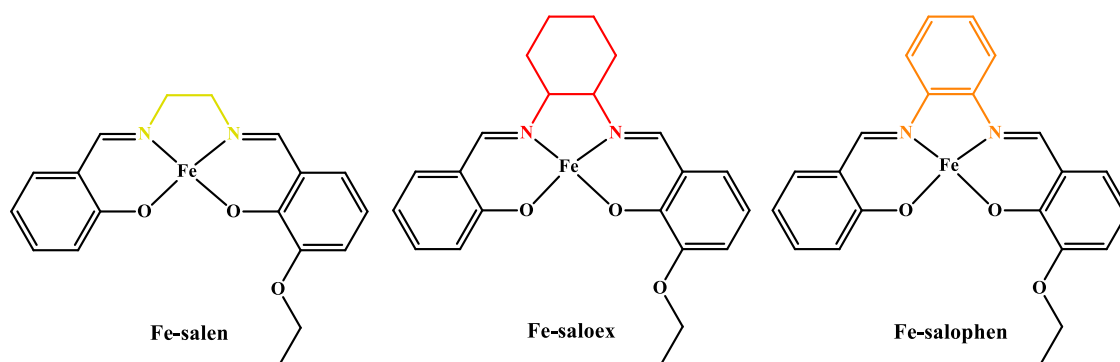


Figura 10. Complexos Fe-salen, Fe-saloex e Fe-salophen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os complexos ilustrados na Figura 10 foram empregados como fotocatalisadores na reação de fotopolimerização radicalar controlada ou CRP2. O sistema reacional utilizado inclui dois aditivos, sendo eles, α -bromofenilacetato e trietilamina, apresentados na Figura 11. Esses aditivos já haviam sido previamente adotados pelo grupo de pesquisa, evidenciando resultados promissores na área de fotocatalise.

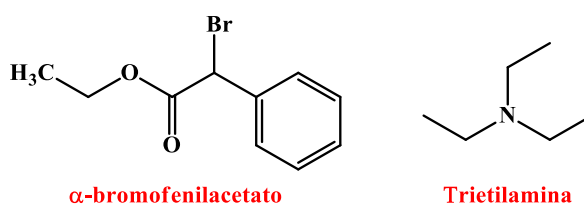


Figura 11. Aditivos utilizados na fotopolimerização CRP2.

Fonte: Elabora pelo autor.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a habilidade dos complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** como fotocatalisadores na polimerização CRP2.

Para alcançar o objetivo geral, serão cumpridos os seguintes objetivos específicos:

- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos de Fe(II) coordenados aos ligantes tetradentados bases de Schiff não-simétricas.
- ❖ Caracterizar os complexos sintetizados por técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN, MALDI-TOF e Voltametria cíclica)
- ❖ Identificar e otimizar as condições experimentais, como concentração do complexo, concentração dos aditivos, irradiação de luz e tempo de reação, para maximizar a eficiência fotocatalítica na polimerização CRP2
- ❖ Avaliar a atividade fotocatalítica dos complexos de Fe(II) sintetizados em sistemas compostos por: Monômero/Complexo/Aditivos, sendo eles respectivamente (acrilato de metila) /Complexo/EBPA (do inglês *Ethyl α -bromophenylacetate*)/Trietilamina.
- ❖ Caracterizar os produtos da fotopolimerização CRP2, utilizando a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), para avaliar a distribuição da massa molar e o índice de polidispersidade.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimentos gerais

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seguindo técnicas de Schlenk. Para as caracterizações dos ligantes foram empregadas principalmente espectroscopia de FTIR, UV-Vis, e RMN de ^1H . O diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco com sulfato de sódio (NaSO_4) e destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. O tetraidrofurano (THF) também foi seco em um sistema semelhante, porém com sódio metálico e benzofenona. Para análises de RMN de ^1H foi utilizado clorofórmio deuterado de procedência Aldrich e como padrão interno foi utilizado trimetilsilano (TMS). As propriedades dos reagentes utilizados estão descritas na Tabela 1.

3.2 Reagentes

Na Tabela 1 estão representados os reagentes utilizados.

Tabela 1. Reagentes utilizados.

Reagentes	Grau de Pureza	Procedência
Salicilaldeído	98%	Sigma-Aldrich
3-Etóxi-salicilaideído	$\geq 95\%$	Sigma-Aldrich
Etilenodiamina	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
1,2-diaminociclohexano	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
1,2-fenilenodiamina	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
Trietilamina (TEA)	99%	Sigma-Aldrich
Álcool Isopropílico	$\geq 99,5\%$	Synth
Álcool Etílico	$\geq 99,5\%$	Synth
Álcool Metílico	$\geq 99,5\%$	Vetec
Cloreto de Ferro Tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	98%	Sigma-Aldrich
Diclorometano	99,5%	Synth
Acrilato de Metila	99%	Sigma-Aldrich
EBPA	97%	Sigma-Aldrich

3.3 Instrumentação e análise

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região no infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR dos precursores, do ligante e do complexo bem como o acompanhamento cinético de CRP2 foram realizadas utilizando o espectrômetro PerkinElmer FTIR Spectrometer Frontier, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais - LaCOM - Laboratório de Catálise Organometálica. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (FTIR) 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:

$$\text{Equação 1: } \alpha = ((A_0 - A_t) \div A_0) \times 100$$

Em que A_0 é a absorbância inicial da frequência escolhida e A_t é o valor da absorbância no tempo t .

3.3.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H (operando na frequência de 400,13 e 162 MHz, respectivamente; foram obtidos usando um equipamento da marca Bruker DRX-400. Para as análises, as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1$ °C e transferidas via cânula para tubos de RMN. Este equipamento encontra-se na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

3.3.3 Espectroscopia de massas (MALDI–TOF MS)

Um espectrômetro Bruker Daltonics - Autoflex III smartbeam MALDI TOF/TOF MS acoplado a um medidor termogravimétrico modelo SDT-Q600TA utilizando um faixa temperatura de 30 a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar estático constante de 10 mL/min, foi utilizado para a obtenção dos espectros de massas. As medidas foram realizadas com fonte de ionização por dessorção a laser assistido por matriz e analisador de tempo de voo (MALDI-TOF – *Matrixassisted laser desorption/ionization-Time of Flight*).

Isto possibilita a análise de moléculas não voláteis e de elevada massa molar comparado aos métodos de ionização por elétrons (EI) e ionização química (CI).⁷⁴ Nesta técnica a amostra é ionizada com um ou mais prótons (H^+) gerando um íon molecular que sofre uma série de fragmentações. O espectro de massas apresenta a abundância relativa de cada íon (molecular e fragmentos) de razão massa/carga (m/z). As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Proteômica (LMProt) da Universidade de São Carlos (USP).

3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis)

O equipamento utilizado espectrofotômetro UV-Vis, Shimadzu, UV2600. Este encontra-se no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM – Departamento de Química e Bioquímica, FCT/UNESP. As análises foram realizadas em diclorometano (CH_2Cl_2), partindo de concentrações na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L para ligantes e $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L para complexos. As cubetas utilizadas eram de quartzo com 1 cm de caminho óptico e as análises foram realizadas na região espectral de 800 a 200 nm.

3.3.5 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 com módulo de impedância, operando no software Mestre Nova 2.1.3. Os experimentos foram realizados em CH_2Cl_2 como solvente e concentração dos complexos de $1,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 4 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platinaom diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução aquosa saturada de KCl, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n-Bu_4PF_6$) ($0,1$ mol·L⁻¹) foi utilizado como eletrólito suporte. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.3.6 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

As massas moleculares e a distribuição da massa molecular dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um sistema Shimadzu Prominence LC equipado com uma bomba LC-20AD, um degaseador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A a 40 °C e um detector RID-10A equipado com duas colunas Shimadzu (GPC-805: 30 cm, Ø = 8,0 mm). O tempo de retenção foi calibrado com poliestireno monodisperso padrão utilizando THF de grau HPLC como eluente a 40 °C

com um fluxo de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. As curvas de calibração utilizadas foram de poliMMA para os polímeros de poliMA obtidos. Para análises, as amostras dos polímeros retiradas diretamente da reação foram solubilizadas em THF e pré-filtradas em filtros descartáveis de teflon ($0,45 \mu\text{m}$) antes de serem injetadas para a análise. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.3.7 Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fotoluminescência foram realizados em um Espectrofotômetro Shimadzu, modelo RF-6000, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência com excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável e também uma fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante. As amostras foram analisadas em solução de CH_2Cl_2 . Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente, com dispersão de excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e dispersão da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento. As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm entre as velocidades de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão, com filtros de 48 interrupções em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

3.4 Procedimento experimental

3.4.1 Síntese das bases de Schiff não-simétricas

Os ligantes sintetizados do tipo base de Schiff não-simétricas, nomeados como Salen, Saloex e Salophen foram sintetizados em duas etapas consecutivas, como ilustradas na **Figura 12**. Inicialmente, realizou-se a reação entre salicilaldeído e a amina correspondente a cada ligante (etilenodiamina, ciclohexanodiamina e *orto*-fenilenodiamina) em banho de gelo para formação do intermediário tridentado. Posteriormente, o 3-etóxisalicilaldeído foi adicionado no meio racional para formação do produto tetradentado de interesse.

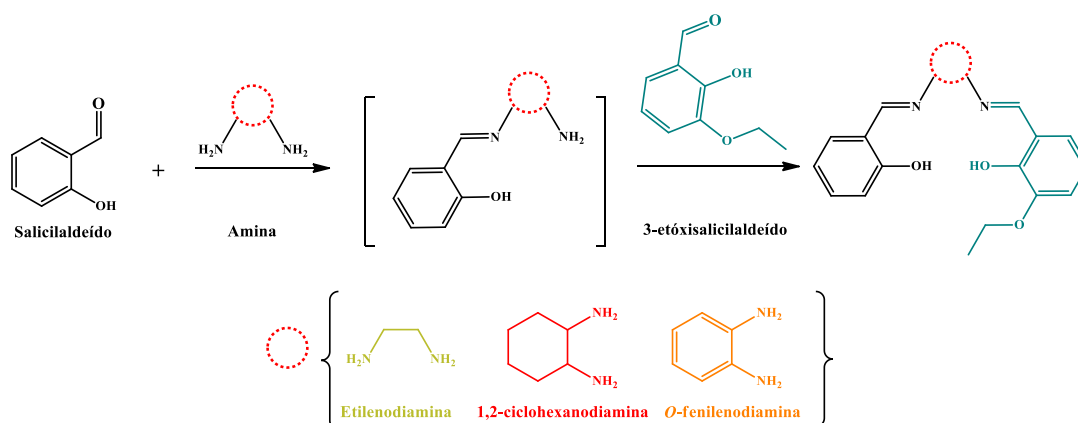


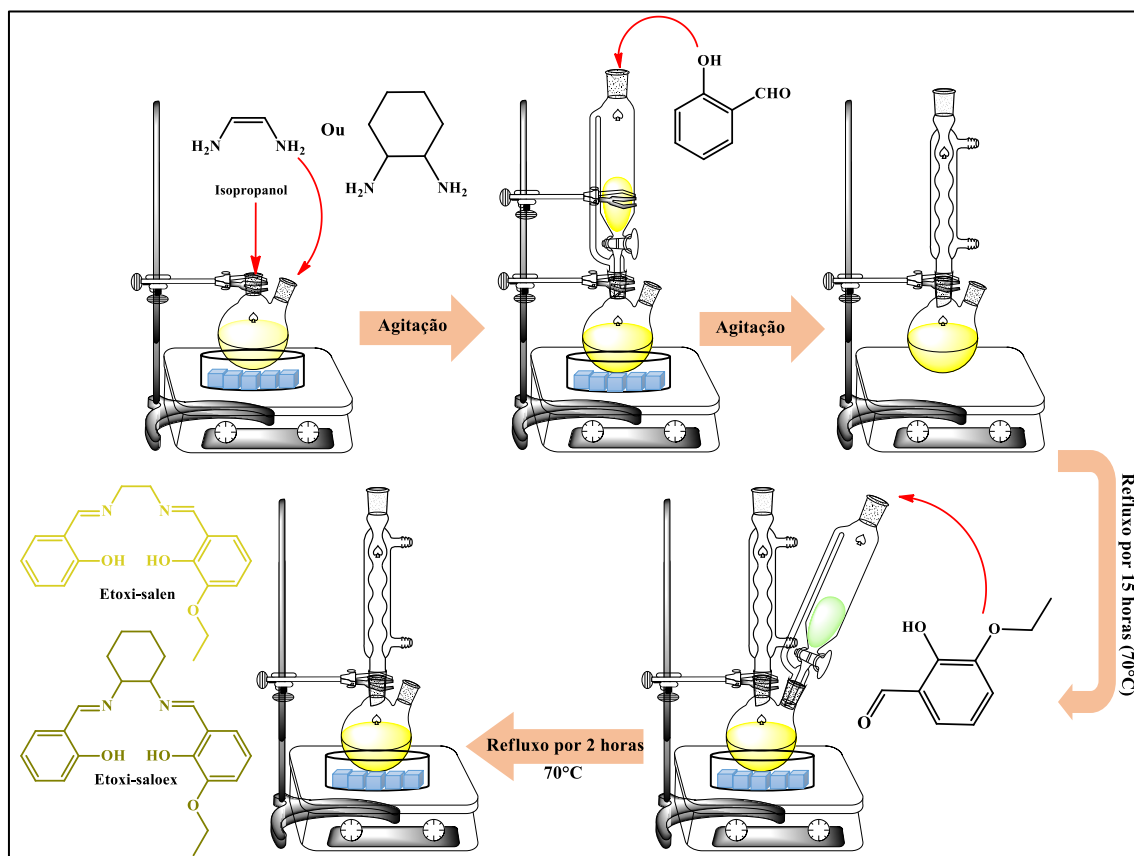
Figura 12. Rota sintética geral para os ligantes etóxi-salen, etóxi-saloex e etóxi-salophen.
Fonte: Elabora pelo Autor.

3.4.2 Síntese dos ligantes etóxi-salen e etóxi-saloex

Para a síntese tanto do etóxi-salen quanto do etóxi-saloex (Figura 12), utilizou-se uma proporção equimolar de 1:1:1 (amina, salicilaldeído e 3-etóxi-salicilaldeído). Inicialmente, preparou-se uma solução de 50 mL de etilenodiamina (0,16 mol/L) em isopropanol, a qual foi resfriada a 4 °C. Em seguida, uma segunda solução de salicilaldeído (0,16 mol/L) foi preparada em 50 mL de isopropanol e também resfriada a 4 °C. Posteriormente, manteve-se a solução de etilenodiamina em banho de gelo com agitação constante, e, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, gotejou-se lentamente a solução contendo salicilaldeído. Imediatamente, observou-se o aparecimento de uma coloração amarelada no balão reacional. Ao final da adição do salicilaldeído, a reação foi mantida em sistema de refluxo sob agitação e aquecimento (70 °C) por 15 horas.

Ao término do tempo de reação, preparou-se uma solução de 3-etóxi-salicilaldeído (0,16 mol L⁻¹) em 50 mL de metanol e gotejou-se na mistura anterior à temperatura ambiente. A mistura final foi novamente levada para refluxo sob agitação e aquecimento (70 °C) por um período de 2 horas. Ao final da síntese, o composto foi rotaevaporado (2/3 da solução), resultando na formação de um precipitado de coloração amarelada, que foi filtrado e posteriormente lavado com metanol gelado. [40],[44],[45]

O ligante etóxi-salen apresentou um rendimento de 79% e apresentou-se na forma de um pó amarelado, enquanto para o ligante etóxi-saloex, obteve-se um rendimento de 85%, com um aspecto mais oleoso de coloração amarelo escuro. A rota sintética para ambos ligantes está representada no Esquema 2.



Esquema 2. Rota de síntese geral para etóxi-salen e etóxi-saloex.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Etóxi-salen: Rendimento 79% (1,97 g). a) UV-Vis, CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}}(\text{n})$ (nm): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (256); $\lambda_{\text{max}}(2)$ (317); b) FTIR (cm^{-1}): 2970 a 3020 ν (aromático C-H), 2875 ν (O-H), 1633 ν (C=N), 1456 ν (C=C), 1250 ν (C-O-C), 1458 ν (C-N); c) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1.47 (t, 3H, $J = 5.29$ Hz, $-\text{CH}_3$ etóxi), 3.94 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.10 (q, 2H, $J = 5.24$ Hz, $-(\text{CH}_2 \text{ etóxi})$), 6.73 a 9.95 (m, 1H, (Ar-H)), 7.20 a 7.30 (m, 1H (Ar-H)), 8.31 (s, 1H, $(-\text{CH}=\text{N})$), 8.36 (s, 1H, $(-\text{CH}=\text{N})$), 13.2 (s, 1H, -OH), 13.6 (s, 1H, -OH etóxi).

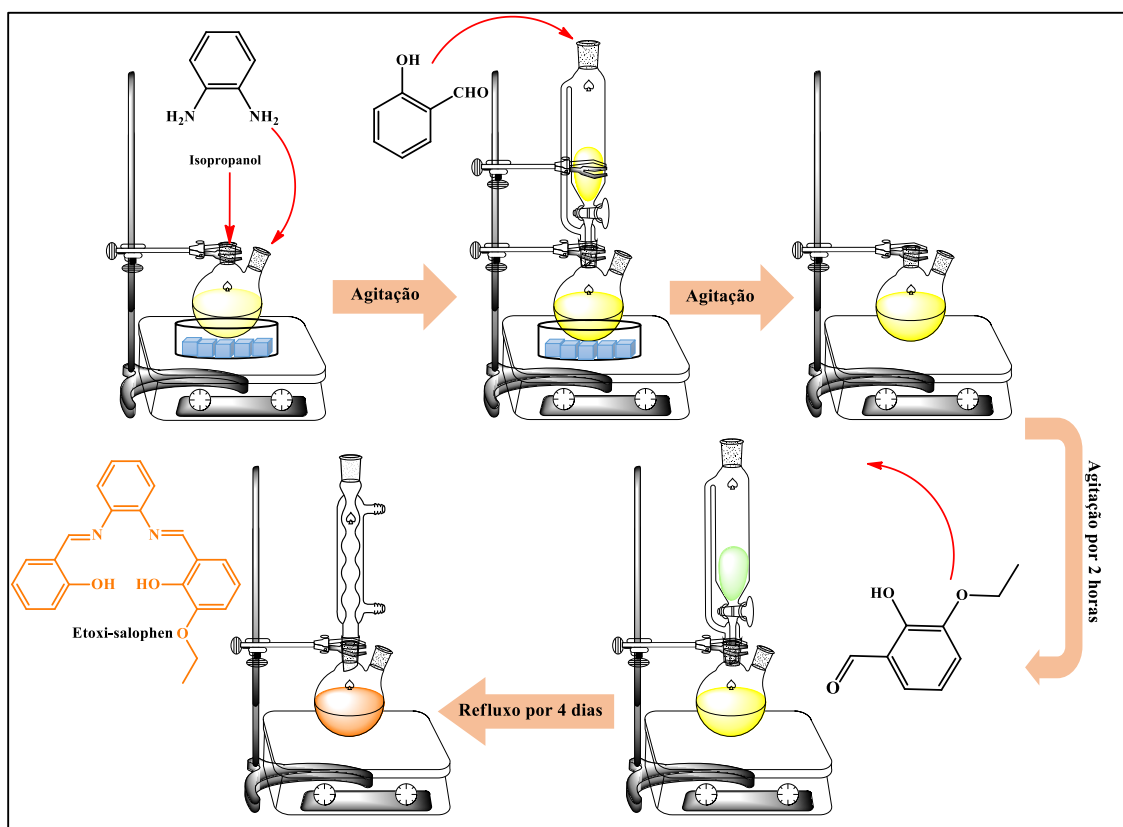
Etóxi-saloex: Rendimento 85% (2,50 g). a) UV-Vis, CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}}(\text{n})$ (nm): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (274); $\lambda_{\text{max}}(2)$ (331); b) FTIR (cm^{-1}): 2980 a 3040 ν (aromático C-H), 2857 ν (O-H), 1623 ν (C=N), 1456 ν (C=C), 1252 ν (C-O-C), 1465 ν (C-N); c) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1.48 (m, 3H, $-\text{CH}_3$ etóxi), 1.92 (m, 2H, cicli-H), 3.46 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 4.07 (m, 2H, $-\text{CH}_2$ etóxi), 6.73 a 9.95 (m, 1H, (Ar-H)), 13.2 (s, 1H, -OH), 13.6 (s, 1H, -OH etóxi).

3.4.3 Síntese do ligante etóxi-salophen

Inicialmente, foram preparadas soluções etanólicas de *orto*-fenilenodiamina (75 mL a 0,16 mol/L) e salicilaldeído (75 mL a 0,16 mol/L). Estas soluções foram refrigeradas a 4 °C

por 15 minutos. Em seguida, a solução da amina foi mantida em banho de gelo e agitação, e, gota a gota, a solução de salicilaldeído foi adicionada. A reação foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 2 horas.

Ao final deste período, foram adicionados gota a gota 75 mL de uma solução etanólica de 3-etóxi-salicilaldeído (0,16 mol/L). A reação foi mantida sob agitação e temperatura ambiente por 4 dias. O esquema de síntese está ilustrado no Esquema 3. Durante este período, observou-se a formação de um precipitado de coloração alaranjada, que posteriormente foi filtrado e lavado com etanol gelado para purificação, resultando em um rendimento de 96%.^[46]



Esquema 3. Rota de síntese para o ligante etóxi-salophen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Etóxi-salophen: Rendimento 96% (4,15 g). a) UV-Vis, CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}}(\text{n})$ (nm): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (275); $\lambda_{\text{max}}(2)$ (331); b) FTIR (cm^{-1}): 2978 a 3050 $\nu(\text{aromático C-H})$, 2879 $\nu(\text{O-H})$, 1630 $\nu(\text{C=N})$, 1608 $\nu(\text{C=C})$, 1254 $\nu(\text{C-O-C})$, 1465 $\nu(\text{C-N})$; c) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1.47 (t, 3H, $J = 7.15$ Hz, $-\text{CH}_3$ etóxi), 4.10 (q, 2H, $J = 7.06$ Hz, $-(\text{CH}_2 \text{ etóxi})$), 6.73 a 7.4 (m, 1H, (Ar-H)), 8.61 (d, 1H, 1.47 Hz ($-\text{CH=N}$)), 12.95 (s, 1H, $-\text{OH}$), 13.2 (s, 1H, $-\text{OH}$ etóxi).

3.4.4 Síntese dos complexos *Fe-salen*, *Fe-saloex* e *Fe-salophen*

Para a síntese dos três complexos empregou-se a mesma rota sintética ilustrada na Figura 13.

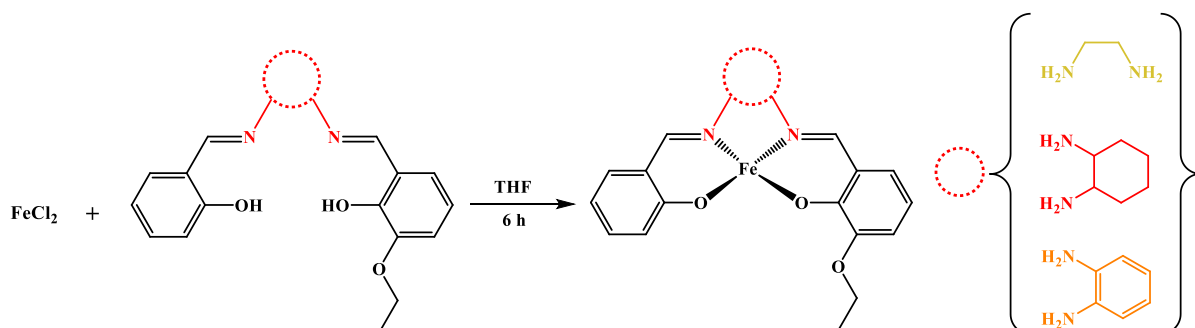
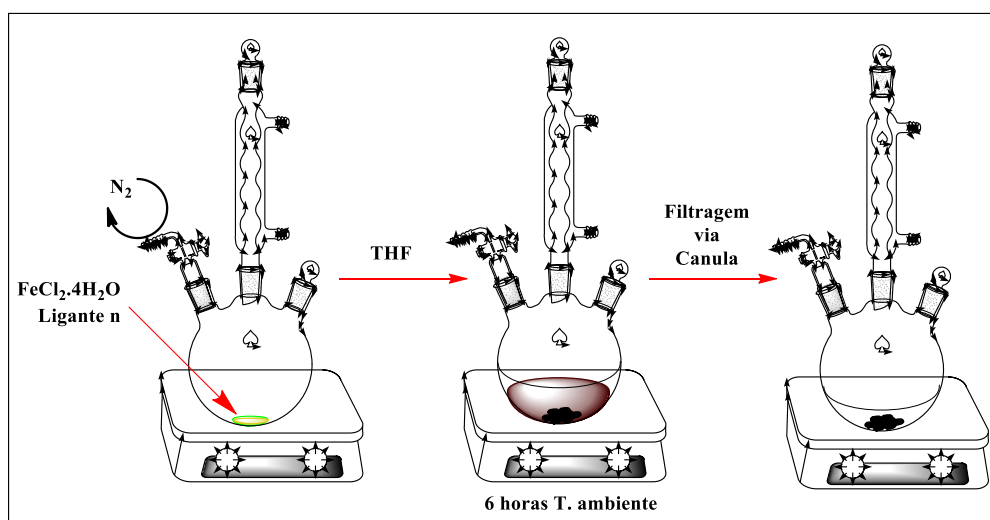


Figura 13. Rota sintética geral para os complexos *Fe-salen*, *Fe-saloex* e *Fe-salophen*.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, um sistema utilizando um Schlenk de duas bocas e um condensador foi preparado. Neste Schlenk, adicionaram-se o cloreto de ferro (FeCl_2) e a base de Schiff em quantidades equimolares (1:1). Em seguida, realizaram-se três ciclos de vácuo/gás para garantir a remoção total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional, prevenindo a oxidação do cloreto de ferro e seus potenciais complexos.

Com o sistema pronto, 3 mL de THF foram desaerados, borbulhando nitrogênio diretamente no solvente. Posteriormente, o solvente desaerado foi transferido via cânula para o Schlenk, resultando imediatamente em uma solução de coloração vermelho escuro. O sistema foi então colocado sob agitação por 6 horas a temperatura ambiente. O procedimento geral para a síntese dos complexos está representado no Esquema 4.



Esquema 4. Rota de síntese geral para os complexos.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao fim da reação, a solução ainda vermelha foi resfriada até a temperatura ambiente e seu volume foi reduzido sob vácuo, para um terço do inicial. Em seguida, o complexo foi precipitado e lavado com éter etílico. Os precipitados obtidos, todos de coloração preta, foram secos a vácuo e armazenados em dessecadoras, para o complexo **Fe-salen** obteve-se um rendimento de 79%, para o complexo **Fe-saloex** 85% e para o complexo **Fe-salophen** 92%.

Fe-salen: (MM = 366,19 g mol⁻¹). Rendimento: 79% (92,6 mg). a) UV-Vis, CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{max}}(n)$ (nm), $\epsilon_{\text{max}}(n)$ (mol L⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (357), $\epsilon_{\text{max}}(1)$ [436]; $\lambda_{\text{max}}(2)$ (455), $\epsilon_{\text{max}}(2)$ [232]; $\lambda_{\text{max}}(3)$ (512), $\epsilon_{\text{max}}(3)$ [212]; b) FTIR (cm⁻¹): 2980 a 3008 ν (aromatic C-H), 1610 ν (C=N), 1445 ν (C=C), 1236 ν (C-O-C), 1461 ν (C-N), 452 ν (O-Fe), 348 ν (N-Fe); c) RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 1.47 (t, 3H, J = 5.27, -CH₃ etóxi), 4.08 (s, 2H, -CH₂-N), 2.30 (q, 2H, J = 5.29, -CH₂-etóxi), 6.73 a 7.32 (m, Ar-H), 8.90 (s, -CH=N), 8.94 (s, -CH=N); d) MALDI-TOF: (m/z) 366.1549 e 367.1499.

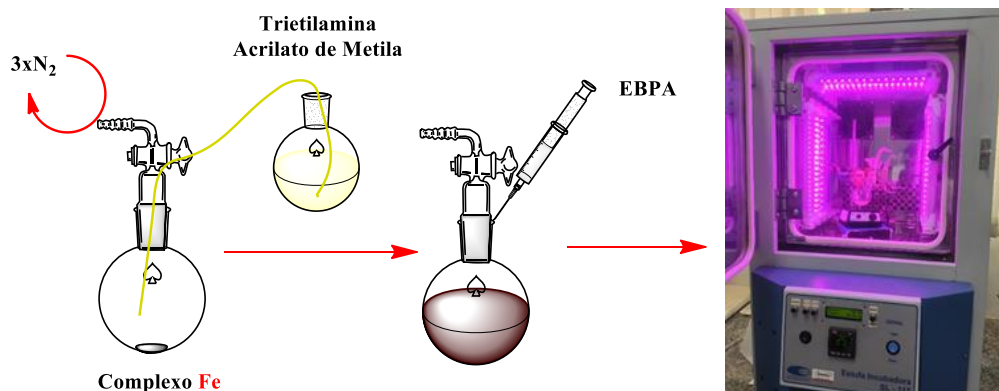
Fe-saloex: (MM = 420,28 g mol⁻¹). Rendimento: 85% (97,5 mg). a) UV-Vis, CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{max}}(n)$ (nm), $\epsilon_{\text{max}}(n)$ (mol L⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (357), $\epsilon_{\text{max}}(1)$ [666]; $\lambda_{\text{max}}(2)$ (455), $\epsilon_{\text{max}}(2)$ [328]; $\lambda_{\text{max}}(3)$ (509), $\epsilon_{\text{max}}(3)$ [304]; b) FTIR (cm⁻¹): 2978 a 3040 ν (aromatic C-H), 1616 ν (C=N), 1439 ν (C=C), 1218 ν (C-O-C), 370 ν (O-Fe), 377 ν (N-Fe); c) MALDI-TOF: (m/z) 420.0101 e 421.0261.

Fe-salophen: (MM = 414,23 g mol⁻¹). Rendimento: 92% (105,8 mg). a) UV-Vis, CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{max}}(n)$ (nm), $\epsilon_{\text{max}}(n)$ (mol L⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(1)$ (360), $\epsilon_{\text{max}}(1)$ [671]; $\lambda_{\text{max}}(2)$ (415), $\epsilon_{\text{max}}(2)$ [306]; $\lambda_{\text{max}}(3)$ (500), $\epsilon_{\text{max}}(3)$ [144]; b) FTIR (cm⁻¹): 2980 a 3009 ν (aromaticos C-H), 1606 ν (C=N), 1391 ν (C=C), 1244 ν (C-O-C), 373 ν (O-Fe), 330 ν (N-Fe); c) NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 1.45 (t, 3H, J = 3.58, -CH₃ etóxi), 4.10 (q, 2H, -CH₂ etóxi), 6.77 a 7.40 (m, aromaticos C-H), 8.59 (d, H, J = 1.81, -CH=N); d) MALDI-TOF: (m/z) 414.0604 e 415.0415.

3.4.5 Procedimento geral para CRP2

Para as reações de CRP2, foram realizados ensaios de foto polimerização em diferentes proporções entre Monômero/Fe/Iniciador/Trietilamina. Com o intuito de estudar qual a melhor proporção estequiométrica apresentaria um melhor desempenho catalítico na reação de polimerização.

As reações foram realizadas em frascos do tipo Schlenk. Inicialmente, o Schlenk já contendo uma barra magnética e o complexo foi vedado com uma rolha de vidro e tratado realizando-se três ciclos de vácuo/ N_2 , para garantir a retirada total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional. Na sequência, adicionou-se o monômero Acrilato de Metila (MA), trietilamina (TEA) e EBPA (α -etilbromofenilacetato) que foram previamente desoxigenados. O frasco foi, então, vedado novamente e colocado no fotoreator. Os ensaios de fotopolimerizações foram realizados a temperatura ambiente, em fotoreator usando LEDs de 390 nm e 365 nm individualmente bem como em conjunto na faixa de 400 à 840 nm. Para a realização dos estudos cinéticos, foram empregados os LEDs de 365 nm, os quais demonstraram os melhores resultados durante os ensaios. O procedimento cinético foi realizado a temperatura ambiente ($25^\circ C$), as alíquotas de 0,1 mL foram retiradas do meio reacional no tempo inicial (T_0) e a cada 30 minutos de reação sob fluxo positivo de gás, em seguida foram diluídas em 1 mL de THF e posteriormente analisadas por FTIR, para os cálculos das conversões e GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), a fim de determinar suas massas molares e índices de polidispersidade. O esquema geral de CRP2 do MA, utilizando como aditivos o EBPA, a TEA e como fotocatalisador o complexo está representado no Esquema 5:



Esquema 5. Procedimento geral para CRP2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.6 Procedimento do estudo on/off

Primeiramente, realizou-se a cinética com o monômero MA (acrilato de metila), separou-se os aditivos EBPA e TEA e em seguida o respectivo complexo $[Fe^{II}]$, transferindo-os para um tubo de Schlenk contendo a barra magnética. Na mistura realizou-se os ciclos de vácuo/ N_2 e, em seguida transferiu-se 3mL de monômero previamente desairado, em seguida colocada sob agitação. Retirou-se uma alíquota, referente ao T_0 (tempo inicial) e depois o Schlenk foi colocado no fotoreator. Após 30 minutos retirou-se outra alíquota e deixou-se o

sistema no escuro, depois de 30 minutos retirou-se outra alíquota e então o sistema voltou a ser irradiado. Assim, o estudo *on/off* foi sendo realizado em um intervalo de 3h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização dos ligantes etóxi-(salen, saloex e salophen)

Neste estudo, as bases de Schiff foram sintetizadas por meio da condensação dos respectivos aldeídos e aminas em soluções alcoólicas. A baixa temperatura empregada durante a adição gradual do salicilaldeído teve o propósito de reduzir a cinética da reação, promovendo a formação do composto tridentado, para posterior formação do composto tetradentado com a adição do 3-etóxi-salicilaldeído. Os ligantes das bases de Schiff (etóxi-salen, etóxi-saloex e etóxi-salophen) foram caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas, incluindo FTIR, UV-Vis e RMN de ^1H .

Os espectros no FTIR foram realizados para corroborar na confirmação estrutural dos compostos obtidos. As análises foram realizadas utilizando um intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} . Inicialmente, realizou-se a análise dos precursores dos ligantes para comparação e averiguação da formação dos ligantes, seus espectros estão ilustrados na Figura 14. Como esperado, os perfis dos espectros dos três ligantes apresentaram similaridades. Notavelmente, exibiram bandas na faixa de $1660\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, característica do estiramento $\text{C}=\text{O}$ dos aldeídos; $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\text{O}-\text{H}$ dos grupos fenóis; $2840\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos $\text{C}-\text{H}$ dos grupos CH , CH_2 e CH_3 alifáticos e CH aromáticos; $1275\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ do grupo etóxi. ^{[47],[48]} Os valores relacionados às características vibracionais dessas moléculas estão apresentados na Tabela 2, onde as bandas estão identificadas.

A região entre $1310\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$ exibe bandas ($\nu(\text{C}-\text{O})$), enquanto as bandas relacionadas ao estiramento ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$) aparecem na região de $1090\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$, referentes aos substituintes etóxi. Entre 735 e 540 cm^{-1} , foram identificadas diversas bandas atribuídas aos estiramentos ($\nu(\text{C}-\text{H})$) e às deformações angulares $\delta(\text{C}-\text{H})$ das ligações alifáticas, enquanto a região de $490\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ é associada às deformações angulares fora do plano das ligações $\text{C}-\text{H}$ aromáticas.

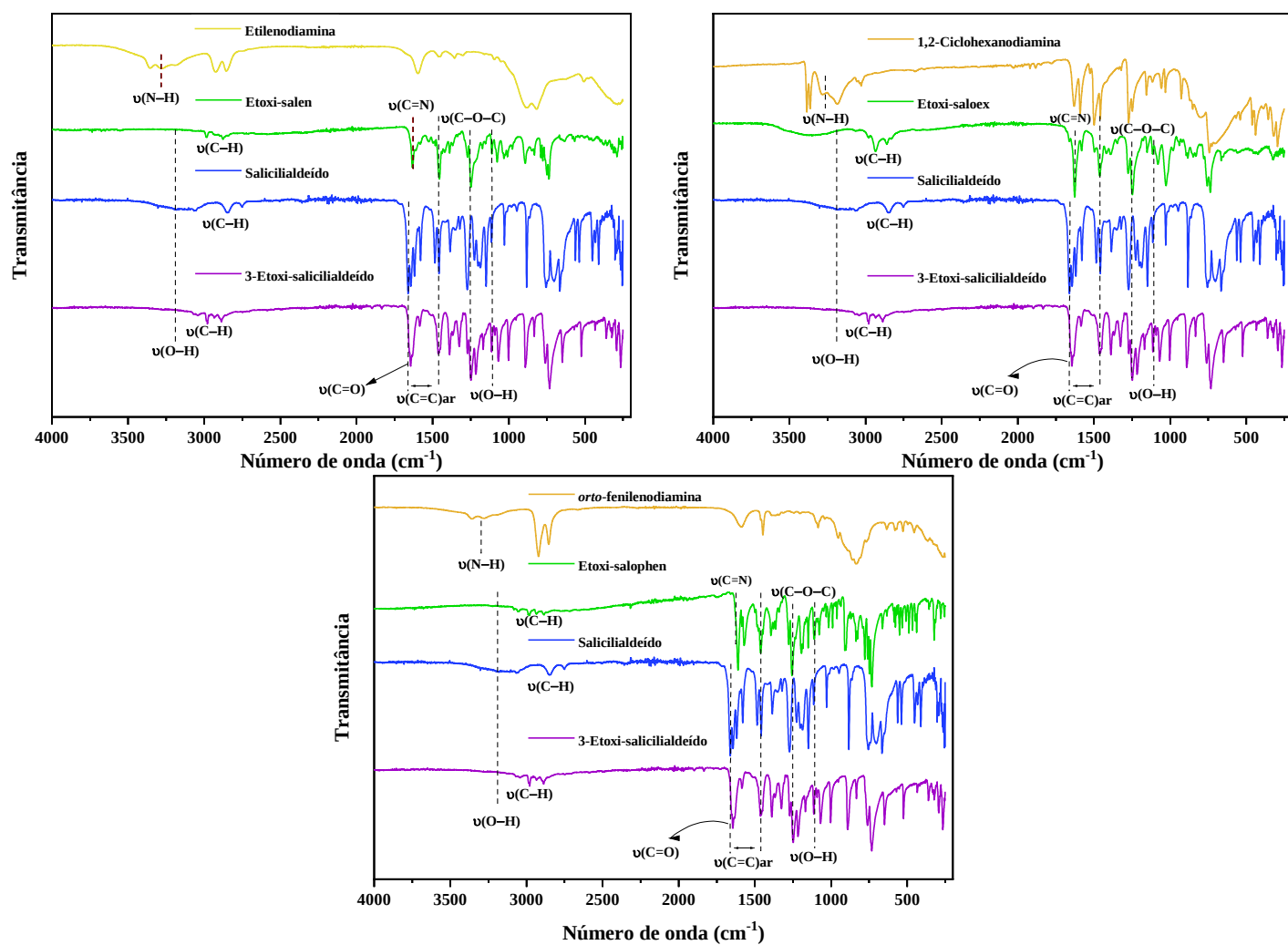


Figura 14. Espectros de FTIR dos ligantes etóxi-(salen, saloex e salophen).

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 2. Principais bandas referentes as ligações dos ligantes – FTIR. ^{[46],[49]}

Composto	Salen	Saloex	Salophen
$\nu(\text{C-O})$	1033	1027	1023
$\nu(\text{C-N})$	1458	1465	1465
$\nu(\text{C-H})$	2970–3020	2969–3040	2978–3050
$\nu(\text{C=N})$	1633	1623	1608
$\nu(\text{O-H})$	2875	2857	2879
$\nu(\text{C-O-C})$	1250	1252	1254

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de RMN de ^1H das bases de Schiff não simétricas foram registrados em CDCl_3 (Figuras 15, Figura 16 e Figura 17). Os espectros exibiram dois singletos na faixa de 13,6 a 13,2 ppm, correspondendo a os prótons do grupo hidroxila ($-\text{OH}$). Os dois sinais dos hidrogênios azometínicos ($-\text{CH}=\text{N}$) foram registrados como singletos em torno de 8,36–8,32 ppm, como esperado. Os prótons dos anéis aromáticos apareceram na região de 7,32–6,73 ppm, enquanto os prótons alifáticos $-\text{CH}_2$ aparecem na faixa de 2,10–3,93 ppm. Além disso, os sinais relacionados aos grupos e etóxi foram exibidos em torno de 1,43–4,12 ppm. Os espectros de RMN de ^1H exibiram o número esperado de sinais consistentes com os ligantes alvo. ^{[50],[51]}

As Figura 15, Figura 16 e Figura 17 ilustram os espectros dos ligantes etóxi-salen, etóxi-saloex e etóxi-salophen, respectivamente. Os valores dos deslocamentos químicos dos sinais atribuídos estão apresentados nas Tabelas Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5.

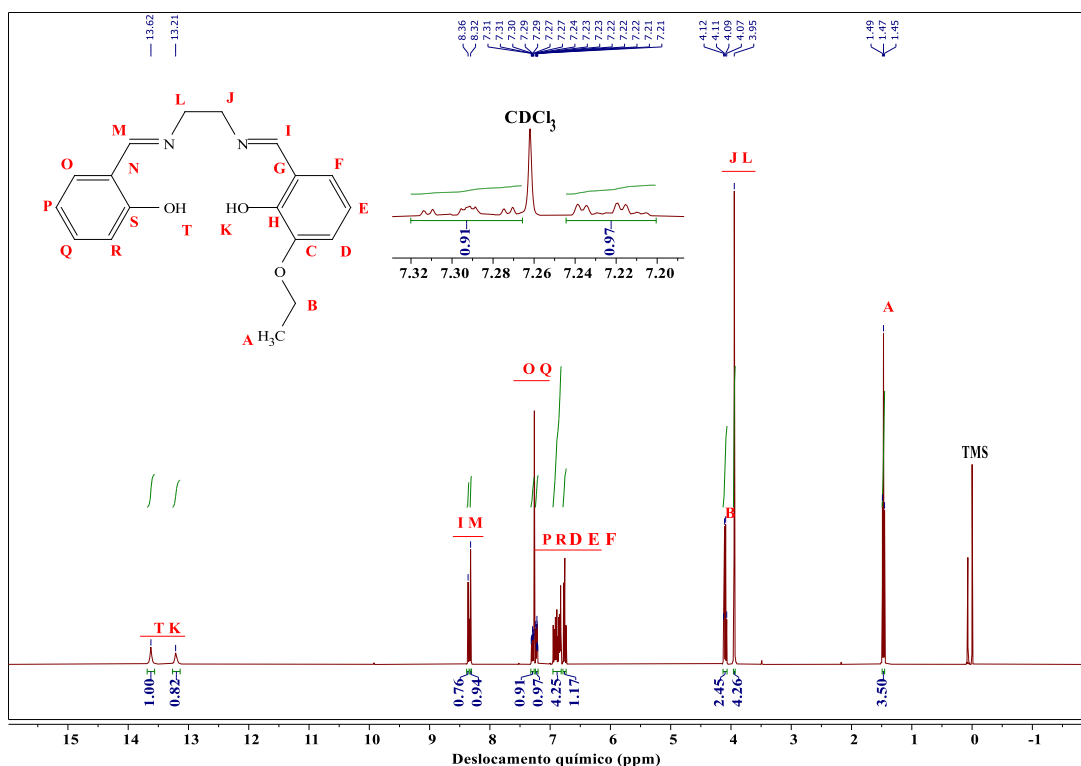


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-salen.
Fonte: Dados da pesquisa.

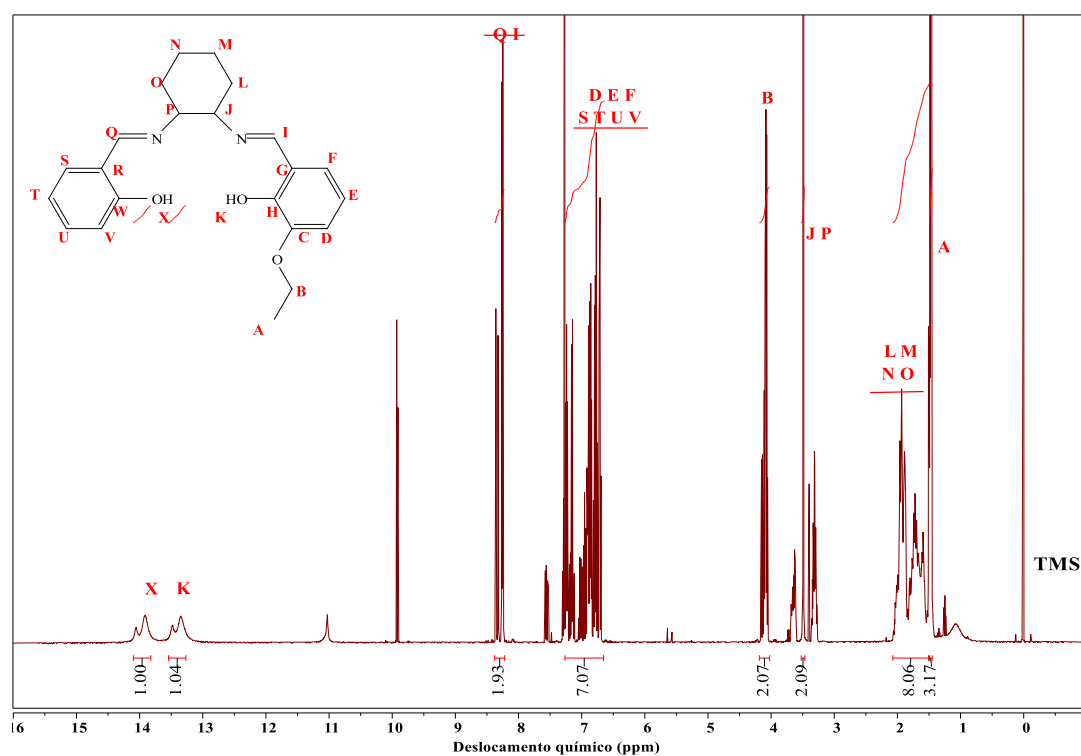


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-saloex.
Fonte: Dados da pesquisa.

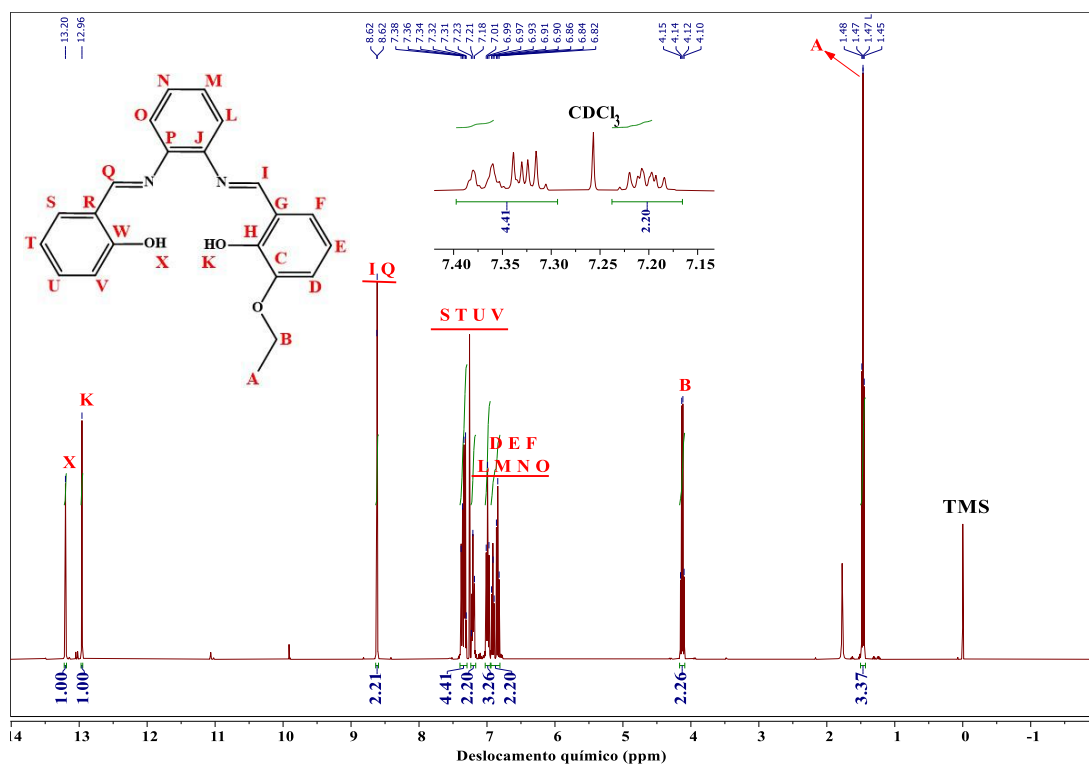


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H referente ao ligante etóxi-salophen.
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 3. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante etóxi-salen.

Composto	Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm) (átomo)
Etóxi-salen	A. CH_3	1,47
	B. CH_2	4,10
	C	—
	D, E, F.	6,70 $\simeq$ 7,00
	I. $\text{C}=\text{N}(\text{EtO})$	8,32
	J, L. $\text{C}-\text{N}$	3,95
	K. $\text{OH}(\text{EtO})$	13,62
	M. $\text{C} = \text{N}$	8,36
	O, P, Q, R. Ar	7,00 $\simeq$ 7,30
	T. OH	13,20
	K. OH	13,62

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante etóxi-saloex.

<i>Composto</i>	<i>Grupo</i>	<i>Sinal/δ ^1H (ppm) (átomo)</i>
Etóxi-saloex	A. CH_3	1,50
	B. CH_2	4,08
	D, E, F, G, H	6,70 $\simeq$ 7,00
	I. $\text{C}=\text{N}(\text{EtO})$	8,32
	J. $\text{C}-\text{N}(\text{EtO})$	3,95
	K. $\text{OH}(\text{EtO})$	13,91
	Q. $\text{C} = \text{N}$	8,24
	N	---
	L, M, N, O.	7,00 $\simeq$ 7,22
	P, J.	6,82
	R. Ar	6,92
	S, T, U, V	6,70 $\simeq$ 7,00
	X. OH	13,34

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 5. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H para o ligante etóxi-salophen.

<i>Composto</i>	<i>Grupo</i>	<i>Sinal/δ ^1H (ppm) (átomo)</i>
Etóxi-salophen	A. CH_3	1,50
	B. CH_2	4,08
	D, E, F, G, H	$6,70 \simeq 7,00$
	I. $\text{C}=\text{N}(\text{EtO})$	8,32
	J. $\text{C}-\text{N}(\text{EtO})$	3,95
	K. $\text{OH}(\text{EtO})$	13,91
	Q. $\text{C} = \text{N}$	8,24
	N	—
	L, M, N, O.	$7,00 \simeq 7,22$
	P, J.	6,82
	R. Ar	6,92
	S, T, U, V	$6,70 \simeq 7,00$
	X. OH	13,34

Fonte: Dados da pesquisa.

Por fim, os espectros de absorção para as bases de Schiff foram registrados em uma solução de CH_2Cl_2 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e estão ilustrados na Figura 18. Estes tipos de ligantes apresentam anéis aromáticos benzênicos, grupo característico por apresentar bandas na região entre 184–256 nm atribuídas às transições tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ das interações $\text{C}=\text{C}$.^[52] Outro grupo que também se encontra ligado ao anel aromático é o $\text{C}-\text{N}$, esse grupo não possui absorção no ultravioleta próximo, exceto em casos de conjugação.^{[53], [54]}

Os espectros dos ligantes etóxi-(salen e saloex) apresentaram perfis similares, com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nas regiões de 256, 274 nm envolvendo as transições aromáticas ($\text{C}=\text{C}$) e 318, 331 nm referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$). Essas transições são facilitadas devido à presença de grupos auxocromos na molécula, como por exemplo o grupo OH. A disponibilidade de pares de elétrons livre e a possibilidade de compartilhamento com o sistema π conjugado ao

anel aromático facilita as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, alterando as propriedades de absorção da molécula e facilitando as transições. (PAVIA et al., 2012) [55]

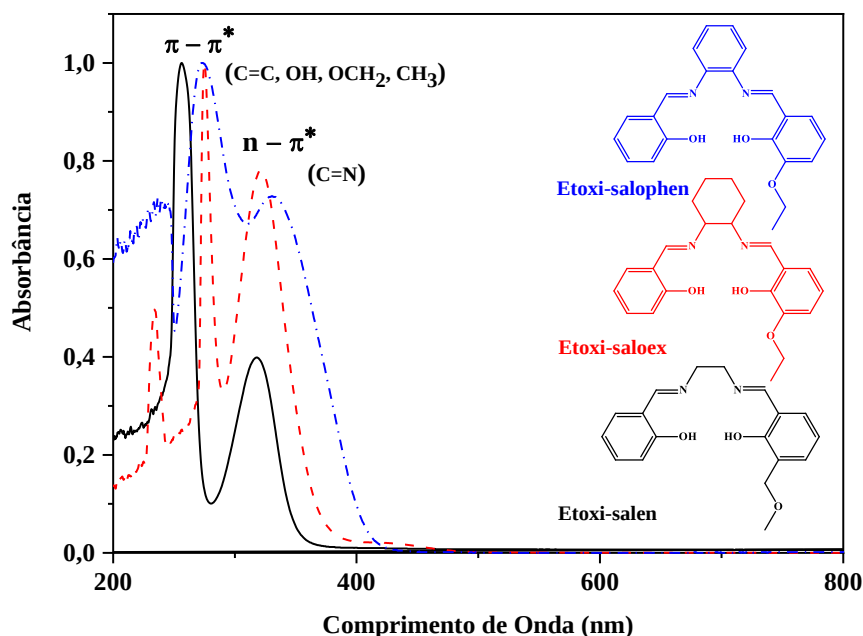


Figura 18. Espectro de absorção no UV-Vis para os ligantes etóxi-salen, etóxi saloex e etóxi-salphen.
Fonte: Dados da pesquisa.

O perfil do ligante etóxi-salophen (Figura 18), foi o mais diferenciado entre os três, isso se deve ao fato de que, di-aminas aromáticas tem influência direta sobre os grupos auxocromos. Ainda assim foi possível atribuir as bandas da mesma forma que para os outros ligantes, em 274 nm transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) e 321 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N).

4.2 Síntese e caracterização dos complexos de Fe(II)-Base Schiff

Os três complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** foram sintetizados ao solubilizar cloreto de ferro ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e as bases de Schiff em razão equimolar (1:1), em cerca de THF (cerca de 3 mL). A reação foi mantida a temperatura ambiente por 5 horas, resultando em precipitados de coloração vermelho escuro para os três complexos. Esses precipitados foram posteriormente filtrados e lavados com éter etílico. Os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** foram caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas, incluindo FTIR, MALDI-TOF, RMN de ^1H , UV-Vis e voltametria cíclica.

Os espectros de FTIR dos complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** (Figura 19) apresentam similaridades notáveis, indicando padrões consistentes nas ligações entre o ligante e o íon metálico. Para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**, notou-se que as bandas associadas ao grupo azometina sofreram deslocamentos em direção a menores

comprimentos de onda de 23 cm^{-1} , 11 cm^{-1} e 9 cm^{-1} , quando comparado aos ligantes etóxi-salen, etóxi-saloex e etóxi-salophen, respectivamente. Esse deslocamento para menores números de onda é um indício da coordenação do nitrogênio imínico ao centro metálico do Fe(II). Isso ocorre devido ao efeito de retrodoação do orbital $d\pi$ do ferro para os orbitais π^* do ligante, causando o enfraquecimento da ligação do grupo imínico, deslocando o estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ para valores de menores energias. ^[47] De forma geral, este deslocamento da indícios da coordenação do grupo azometina ao íon metálico de ferro. Além disso, em todos os complexos, há a evidência de um novo estiramento em menores número de onda, os estiramentos em torno de 450 cm^{-1} e 350 cm^{-1} , correspondem respectivamente as ligações O-Fe e N-Fe.

Essas similaridades nos deslocamentos das bandas e na formação de novas ligações proporcionam uma compreensão mais robusta das ligações nos complexos estudados. Essa análise conjunta dos espectros reforça a consistência nas respostas espectroscópicas dos complexos, contribuindo para a caracterização confiável das mudanças nas ligações químicas durante a complexação com o íon metálico de ferro. ^[48]

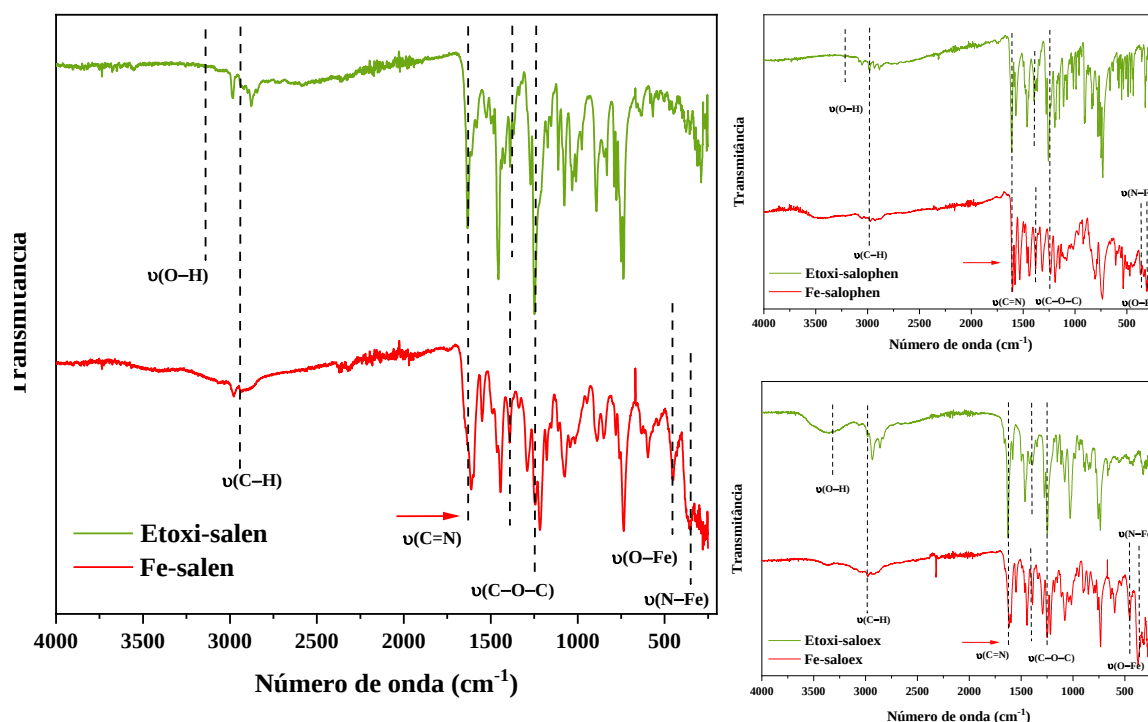


Figura 19. Espectro de FTIR para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores referentes aos estiramentos dos complexos apresentados estão presentes

Tabela 6. ^{[12],[48]}

Tabela 6. Principais bandas referentes as ligações dos complexos – FTIR.

Composto	Fe-salen	Fe-saloex	Fe-salophen
$\nu(\text{C-O})$	1033	1027	1023
$\nu(\text{C-N})$	1461	1445	1443
$\nu(\text{C-H})$	2980–3008	2978–3040	2980–3009
$\nu(\text{C=N})$	1610	1616	1606
$\nu(\text{C=N})$	1633	1623	1608
ligante			
$\nu(\text{C-O-C})$	1217	1218	1200
$\nu(\text{O-Fe})$	456	370	370
$\nu(\text{O-Fe})$	348	377	330

Fonte: Dados da pesquisa.

Nas análises de RMN de ^1H dos complexos, a expectativa era que os espectros apresentassem semelhanças com os dos ligantes, com a principal diferença sendo a ausência dos sinais correspondentes aos hidrogênios das hidroxilas e o deslocamento dos demais sinais. Como ilustrado na Figura 20, para o complexo **Fe-salen**, verifica-se a ausência dos singletos em 13,20 ppm e 13,62 ppm, os quais eram presentes no espectro do respectivo ligante. Além disso, observou-se um deslocamento de 0,6 ppm nos dois singletos L e I, referentes as ligações azometina.

De maneira similar, no caso do complexo **Fe-salophen**, também é notável o desaparecimento dos singletos referentes aos hidrogênios das hidroxilas, conforme apresentado na Figura 21. Essa mudança é consistente com a formação do complexo, e a comparação direta com o espectro do ligante **Fe-salophen** reforça essa observação.

No entanto, para o complexo **Fe-saloex**, não foi possível obter o espectro de RMN até o momento, uma vez que os sinais no espectro se apresentaram alargados e com muito ruído. Essa limitação pode ser decorrente de características específicas desse complexo ou de condições experimentais que podem exigir ajustes para melhorar a qualidade do espectro de RMN.

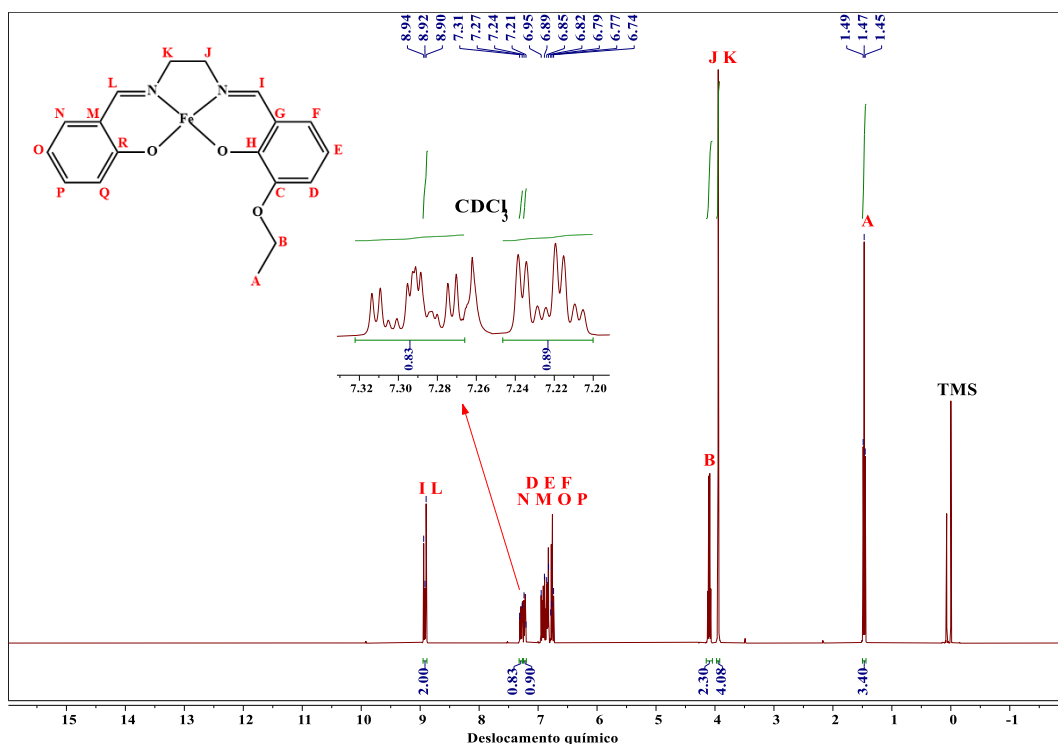


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H referente ao complexo **Fe-salen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

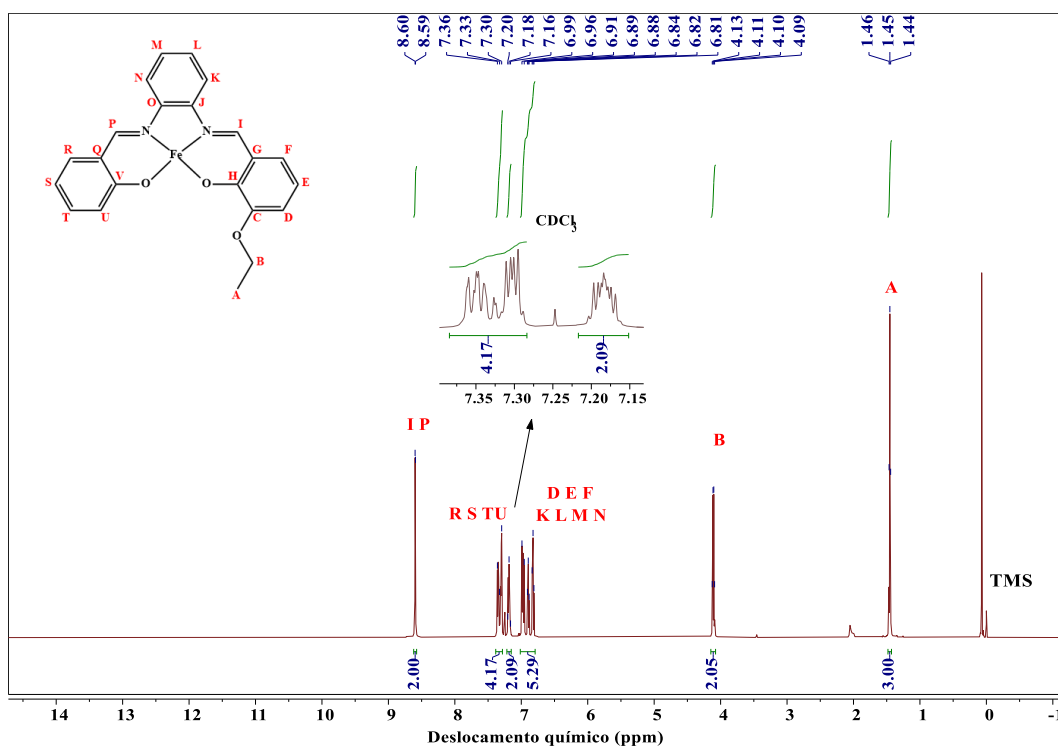


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H referente ao complexo **Fe-salophen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

A caracterização dos complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** foi realizada por meio de espectroscopia de massas utilizando a técnica de dessorção a laser assistido por matriz e analisador de tempo de voo (MALDI-TOF – Matrix – assisted laser

desorption/ionization-Time of Flight). Esse método oferece a vantagem de possibilitar a análise de moléculas não voláteis e de elevada massa molecular, em comparação com os métodos de ionização por elétrons (EI) e ionização química (CI).^[18]

A análise de espectro de massas dos complexos foi realizada na matrix alfa-ciano. Para o complexo **Fe-salen** dentre os sinais obtidos, dois picos foram destacados devido a sua relevância. O primeiro pico, situado em m/z : 366,1549, correspondente à massa molar do complexo, e 367,1499, relacionado ao íon molecular do complexo + $[H^+]$, indicando a presença de um próton adicional. A Figura 22 ilustra essa representação, evidenciando a precisão e a resolução alcançadas por meio da técnica MALDI-TOF.

No caso do complexo **Fe-saloex**, também foram identificados dois picos referentes ao complexo e ao seu íon molecular: 420,0101 m/z representa a massa molar do complexo, enquanto 421,0261 m/z se refere ao íon molecular do complexo + $[H^+]$. Além disso, foram observados dois fragmentos adicionais: (I) relacionado ao ligante sem o grupo etóxi e (II) associado ao complexo sem o grupo etóxi. A Figura 23 destaca essa análise detalhada proporcionada pelo espectro de MALDI-TOF.

Para o complexo **Fe-salophen**, também foram identificados dois picos significativos: 414,0604 m/z , referente à massa molar do complexo, e 415,0415 m/z , associado ao íon molecular do complexo + $[H^+]$. Também se identificou um fragmento referente ao ligante livre (fragmento (I)). A Figura 24 apresenta de maneira clara esses resultados, confirmando a eficácia da técnica MALDI-TOF na caracterização precisa de complexos não simétricos de ferro.

Em resumo, a análise por MALDI-TOF proporcionou uma caracterização eficaz e detalhada dos complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**, destacando a massa molar dos complexos e fornecendo informações sobre íons moleculares e fragmentos adicionais. Apesar dos espectros apresentarem mais picos do que o esperado, o que pode ser devido a interação dos complexos com a matriz, os resultados robustos fortalecem a compreensão da estrutura molecular dos complexos estudados.

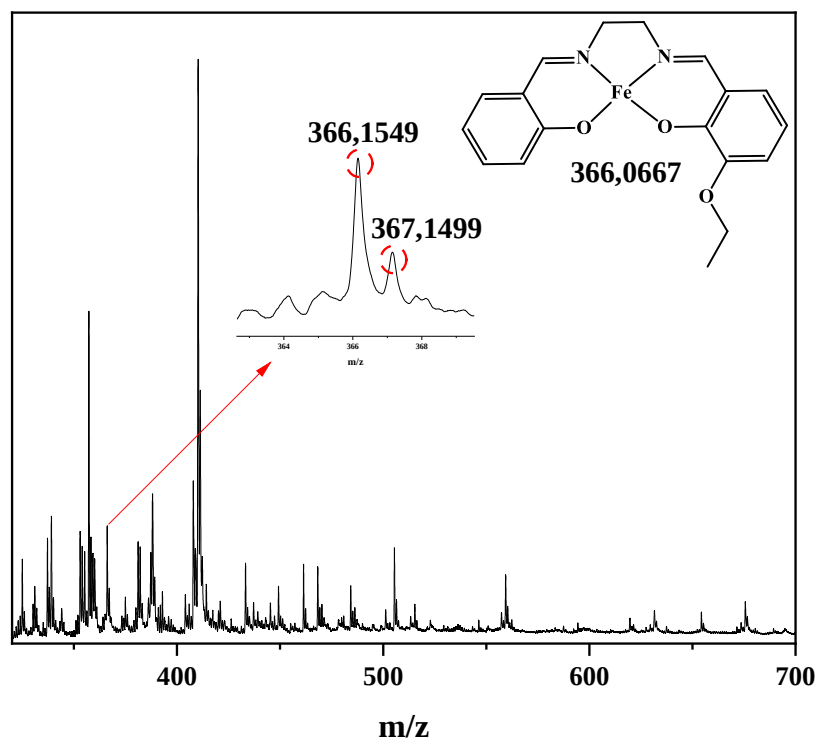


Figura 22. Espectro de MALDI-TOF para o complexo Fe-salen.
Fonte: Dados da pesquisa.

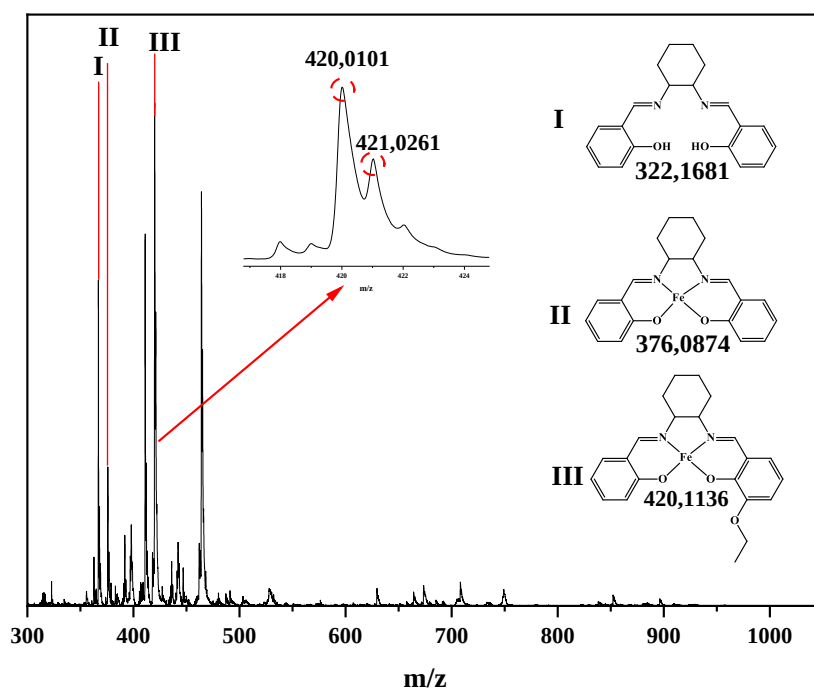


Figura 23. Espectro de MALDI-TOF para o complexo Fe-saloex.
Fonte: Dados da pesquisa

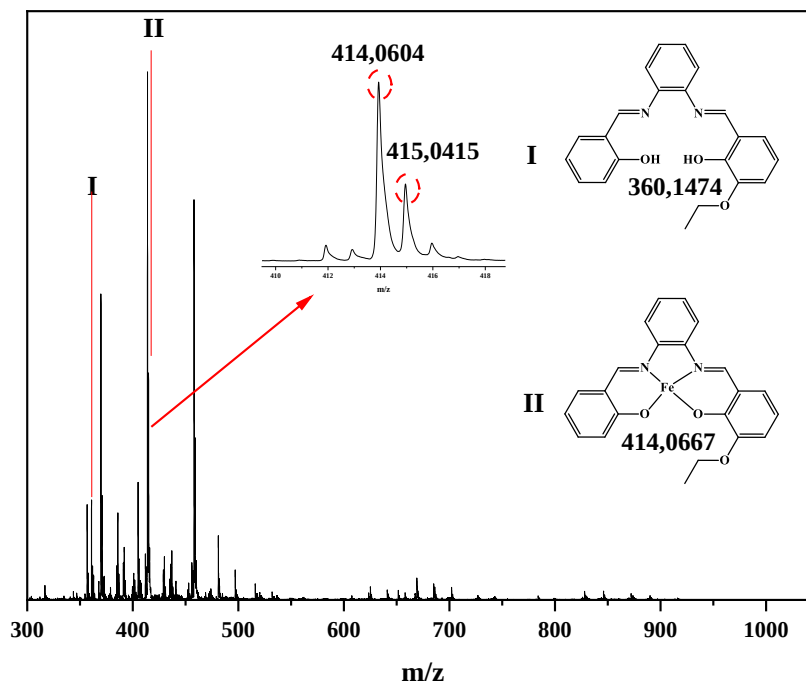


Figura 24. Espectro de MALDI-TOF para o **Fe-salophen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

Para caracterização das propriedades de absorbância dos complexos, realizou-se medidas variando as concentrações a fim de se determinar o Coeficiente de Extinção Molar (ϵ) ou Absortividade Molar, para cada uma das bandas. [56]

Absortividade molar (ϵ), é a capacidade de atenuar a luz que um mol de uma substância, em outras palavras, o quão fortemente uma substância absorve radiação de uma determinada frequência. O mesmo foi determinado com base no coeficiente angular do ajuste linear realizado no gráfico de Absorção da solução em 800 nm (ponto de máxima absorção do espectro) versus concentração, utilizando como base a Lei de Beer, descrita pela Equação (2). [55]

$$\text{Equação 2: } Abs = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Onde *Abs* representa o valor da absorção da solução em um dado comprimento de onda, o coeficiente *b* representa o caminho óptico (largura da cubeta que contém a solução, no nosso caso de 10mm), e o termo *c* representa a concentração da espécie absorvedora (neste caso os complexos de Fe) dado em mol/mL. Os valores obtidos para os ϵ estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Bandas utilizadas para determinar os Coeficiente de Extinção (ϵ).

Complexos	Região das Bandas (Comprimento de Onda nm)		
Fe-salen	357,0	455,0	512,0
ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	436	232	212
Fe-saloex	357,0	455,0	509,0
ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	666	328	304
Fe-salophen	360,0	415,0	500,0
ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	671	306	144

Fonte: Dados da pesquisa.

A demonstração do ajuste linear para os cálculos das ϵ dos Complexos salen, saloex e salophen, estão representados nas Figura 25, Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

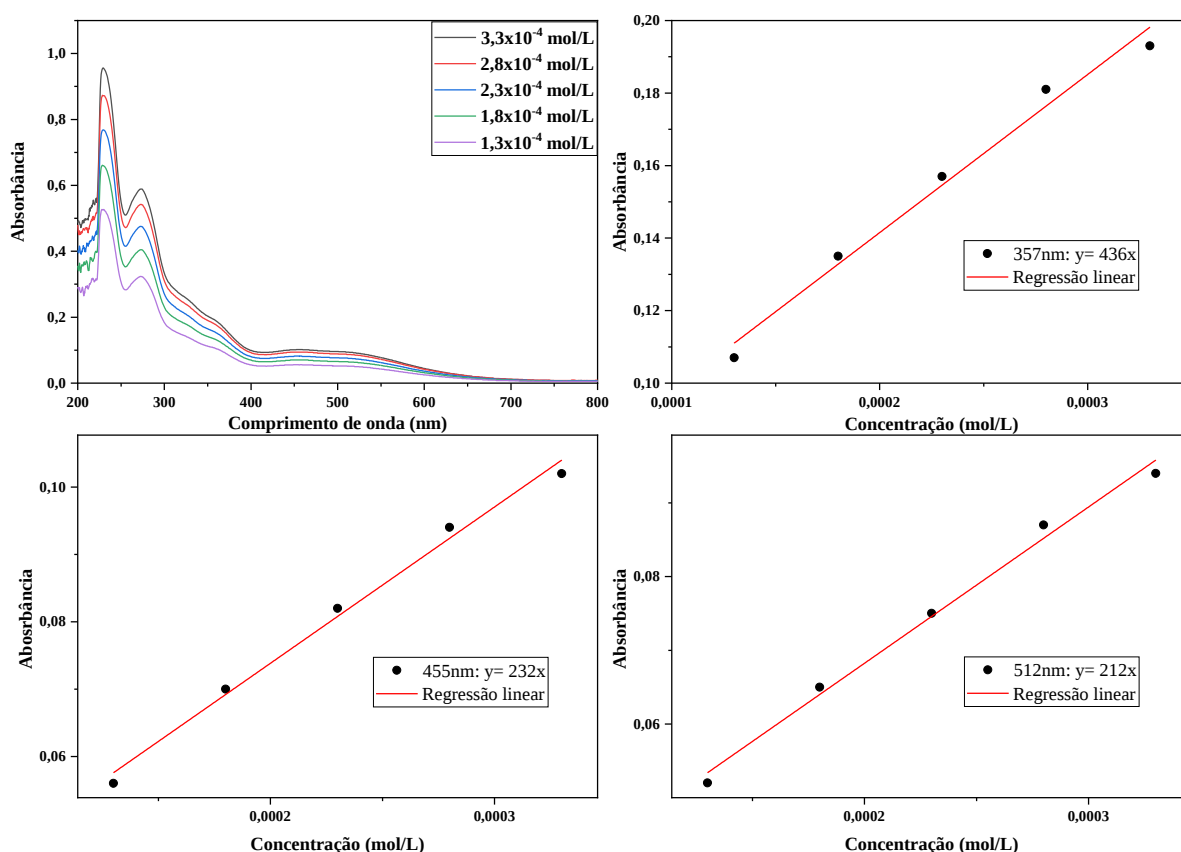


Figura 25. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo **Fe-salen** em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 357,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 455,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 512,0 nm.

Fonte: Dados da pesquisa.

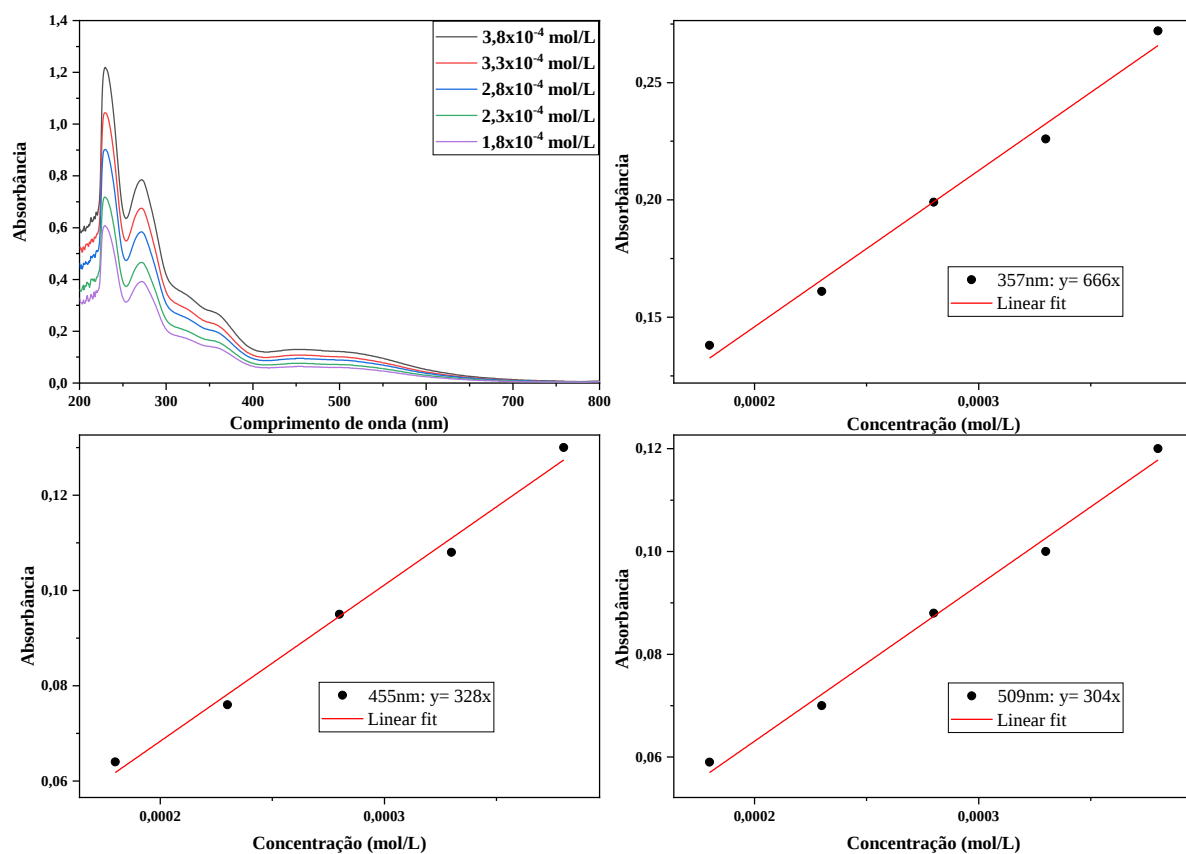


Figura 26. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo **Fe-saloex** em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 357,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 455,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 509,0 nm.
Fonte: Dados da pesquisa.

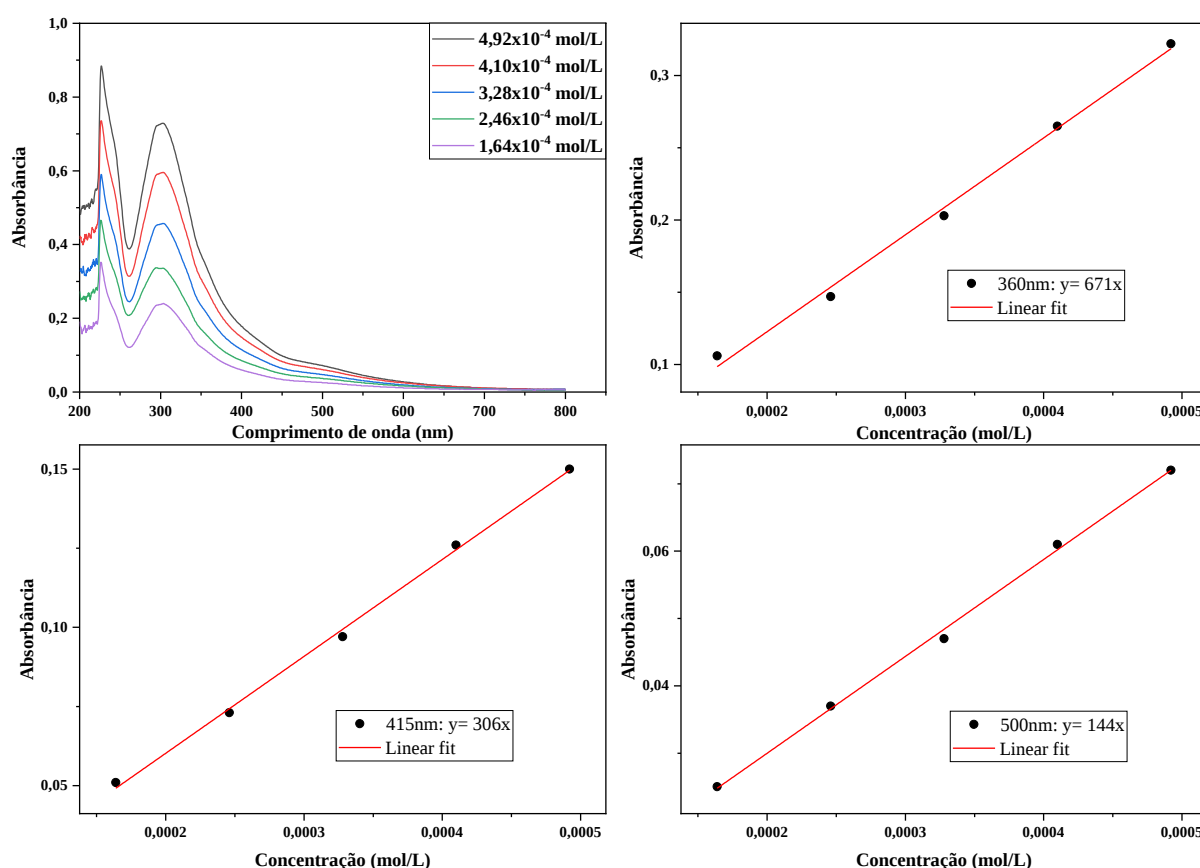


Figura 27. (a) Espectro de absorção no UV-Vis do complexo **Fe-salophen** em diferentes concentrações. (b) ϵ referente a banda em 360,0 nm. (c) ϵ referente a banda em 415,0 nm. (d) ϵ referente a banda em 5000,0 nm.
Fonte: Dados da pesquisa.

Com os valores de ϵ calculados mais o diagrama de Tanabe Sugano para complexos d^6 , foi possível realizar a atribuição das transições eletrônicas dos complexos. As transições podem ser classificadas de três em três classes, $d \rightarrow d$, MLCT e LMCT:

- Transições $d \rightarrow d$ – as transições $d \rightarrow d$ são transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais moleculares (OMs) preferencialmente de caráter metálico; especificamente os orbitais d de um complexo metálico da série de transição. Nos complexos octaédricos, transições $d \rightarrow d$ ocorrem entre o t_{2g} e e_g orbitais. Essas transições não podem ocorrer em complexos metálicos onde o orbital d está completamente vazio (d^0) ou completamente cheio (d^{10}). Em outras palavras, uma transição $d \rightarrow d$ só é possível em $d^1 \rightarrow d^9$ íons de metal. Em um espectro de absorção visível UV, as transições $d \rightarrow d$ aparecem como absorção relativamente fraca com coeficientes de extinção (ϵ), menos de 1.000. [35],[51]
- Transições de Transferência de Carga (TC) – estas ocorrem OMs de caráter metálicos e principalmente naqueles de caráter ligante. Este tipo de transição depende particularmente do ligante; se o metal está ligado a um p doador,

elétrons de baixa energia do OM de caráter ligante, podem ser excitados a orbitais de caráter metal. Estas são transições transferência de carga $L \rightarrow M$, ou seja, transições LMCT. No caso dos ligantes pi aceitadores, os elétrons do OMs são principalmente de caráter metálico e podem ser excitados a orbitais de maior energia de caráter ligante. Estas são transições de carga do metal para o ligante, ou seja, MLCT. ^{[43],[56]}

Em um espectro de absorção visível UV, as transições de TC aparecem como absorções relativamente intensas com coeficientes de extinção (ϵ), muito maior que 1.000. ^[51]

Como mencionado anteriormente o ϵ , foi utilizado para determinar as transições das bandas dos complexos de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Restrições para transições eletrônicas. ^[51]

$\epsilon (M^{-1}cm^{-1})$	Restrição
<1	Spin e Laporte
$1 \text{ a } 10$	Laporte
$10 \text{ a } 100$	Laporte
$100 \text{ a } 1000$	Laporte
>1000	Totalmente permitida

Fonte: Dados da pesquisa.

Com os resultados obtidos de ϵ e com base na literatura caracterizou-se que todas as bandas referentes a Tabela 7, as mesmas estão representadas nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30 para os complexos Fe-(salen, saloex e salophen) respectivamente, e seus ligantes.

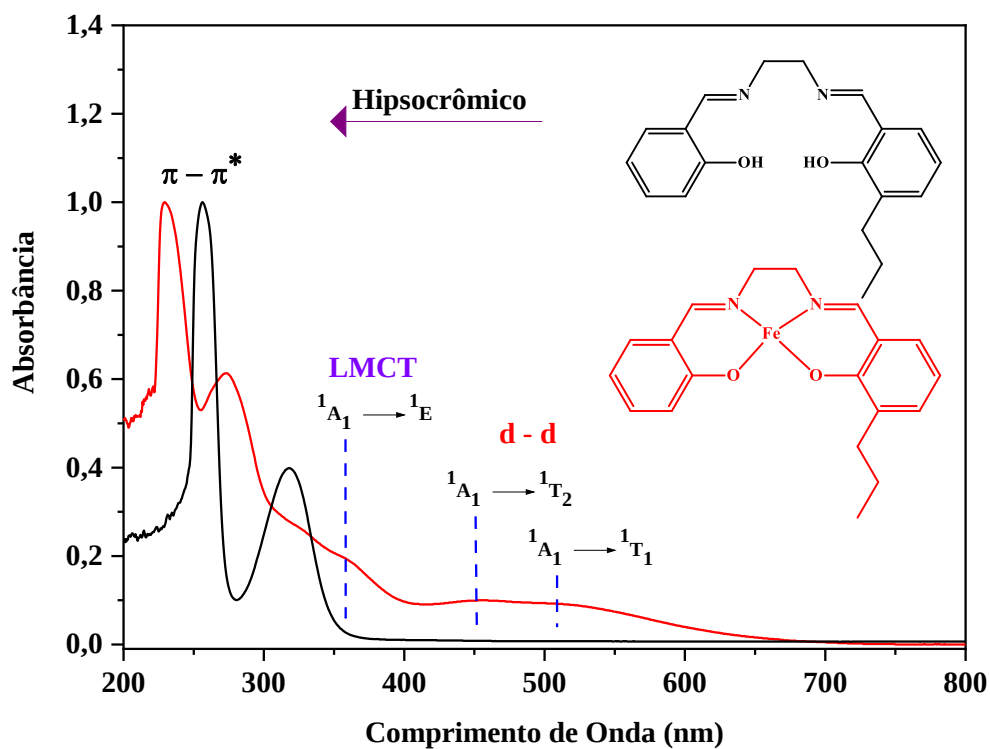


Figura 28. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-salen e complexo **Fe-salen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

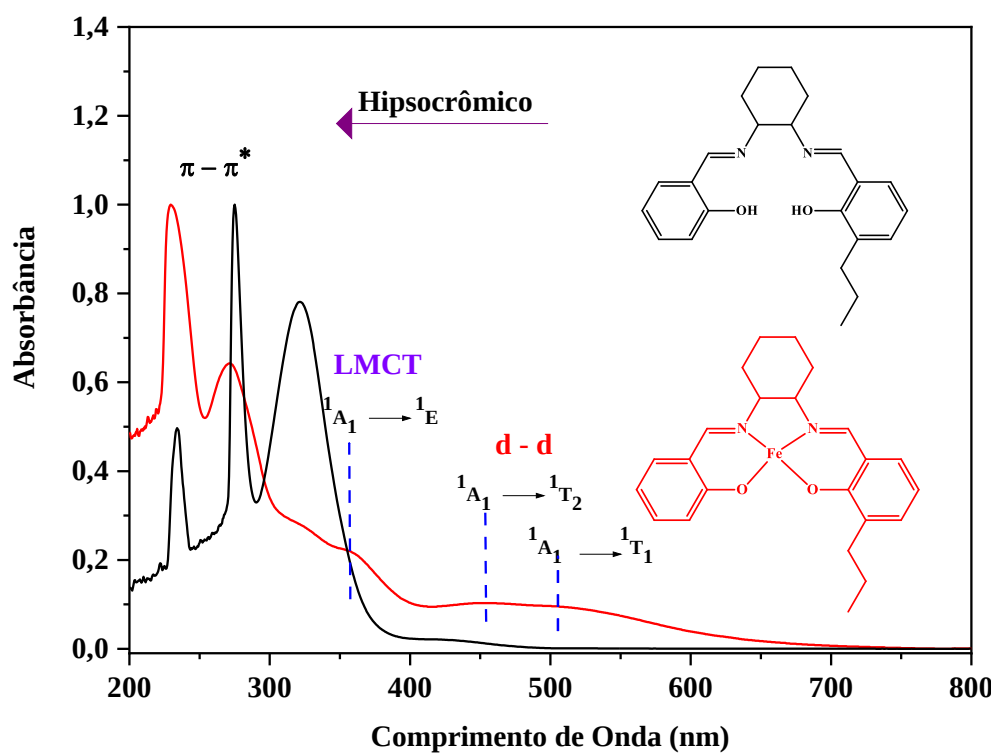


Figura 29. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-saloex e complexo **Fe-saloex**.
Fonte: Dados da pesquisa.

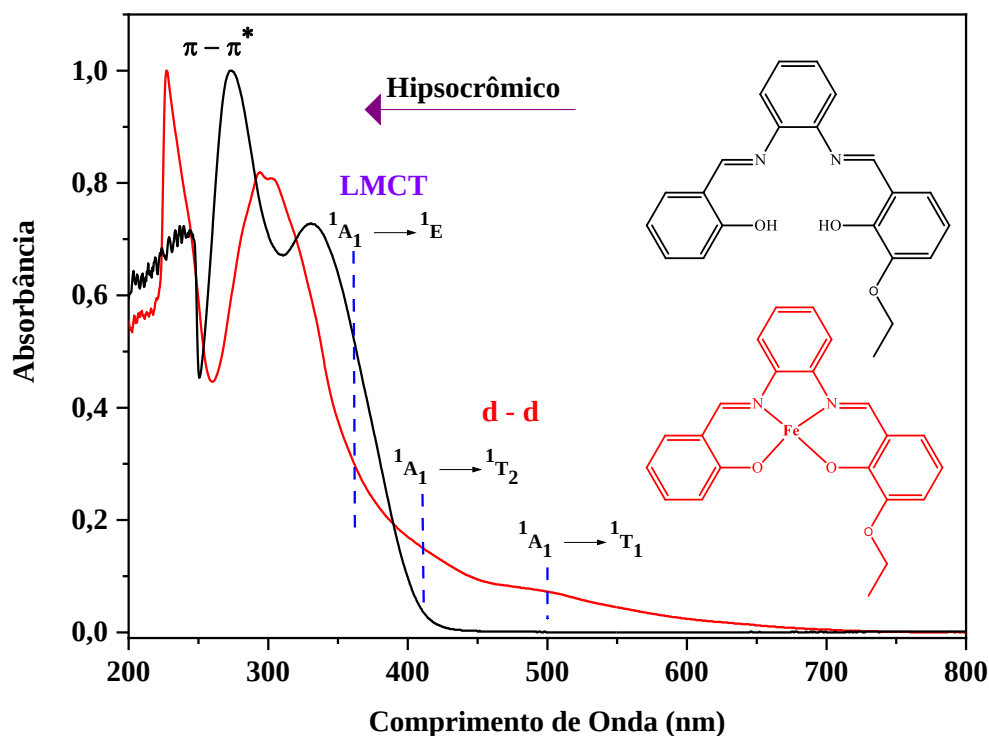


Figura 30. Espectros de absorção no UV-Vis do ligante etóxi-salophen e complexo **Fe-salophen**.
Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme pode ser observado nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30, foram identificadas três novas bandas nos espectros dos complexos quando comparadas aos ligantes. De acordo com a Tabela 9, as bandas com valores de ϵ (absorção molar) entre 100 e 1000 podem ser atribuídas a transições do tipo d-d. Todos os complexos apresentaram duas transições na faixa de comprimento de onda entre 400 e 500 nm. Essas transições podem ser associadas às transições $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$, que são as menos energéticas de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 31), para a banda com maior comprimento de onda, aproximadamente 500 nm, e $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ para as bandas na faixa de 400–500 nm. É importante observar que essas transições são restritas pela regra de seleção de Laporte, mas são permitidas pela regra de seleção de spin. O mesmo princípio se aplica à transição $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$, que é proibida pela regra de seleção de Laporte, mas permitida pelo spin. No que diz respeito às bandas em torno de 350 nm, estas possuem energia consideravelmente alta para serem classificadas como transições do tipo d-d e, portanto, são melhor classificadas como transições de transferência de carga do ligante para o metal. Embora sejam proibidas pela regra de seleção de Laporte, são permitidas pela regra de seleção de spin. [56]

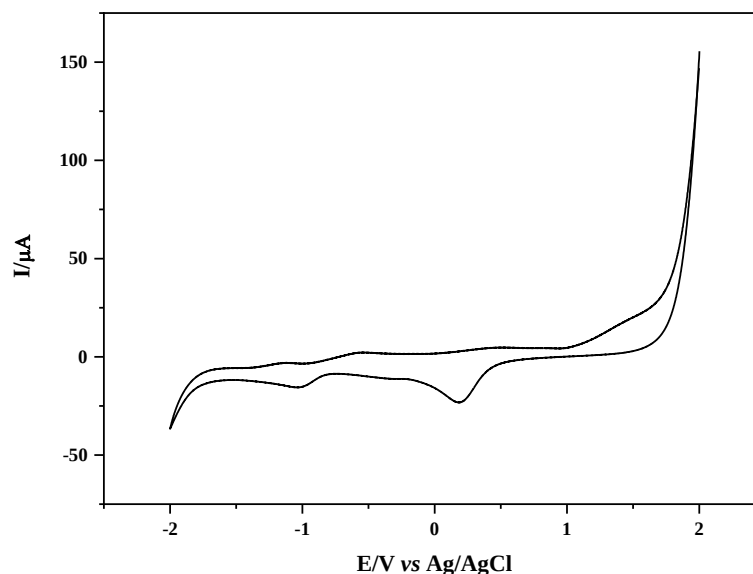


Figura 32. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF₆ na concentração de 0,1 mol L⁻¹, em um intervalo de potencial de 0 a 1,5 V vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Fonte: Dados da pesquisa.

O ligante etóxi-salophen e seu respectivo complexo foram caracterizados por voltametria cíclica em solução de dimetilformamida (DMF). A partir do voltamograma cíclico do ligante livre etóxi-salophen, apresentado na Figura 33, evidencia-se que o ligante é eletroativo no intervalo de potencial de -1,5 a +1,5 V vs Ag/AgCl em DMF. O voltamograma apresenta três processos de oxidação e um de redução. O processo de oxidação observado em $E_{pa(I)} = 0,25$ V pode ser atribuído à oxidação do grupo etóxi (OCH₂CH₃) presente na posição 3 do anel aromático, enquanto que os outros dois processos observados em $E_{pa(II)} = 1,0$ e $E_{pa(III)} = 1,32$ V, podem ser atribuídos à oxidação dos fenóis para semiquinona e também à oxidação do grupamento. Em potenciais acima de 1,0 V, estes processos ocorrem em duas etapas, sendo possível observar a desprotonação e a transferência eletrônica (Figura 33).^[57] Durante a varredura catódica, o processo de redução foi observado em $E_{pc(IV)} = -0,91$ vs Ag/AgCl, pode ser atribuído à redução do grupo etóxi.^[58] Os valores de potenciais obtidos estão sumarizados na Tabela 14.

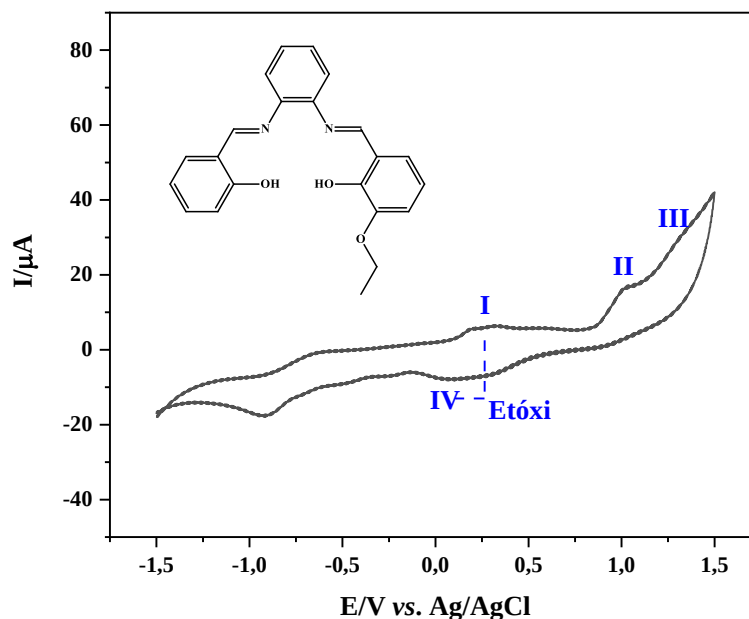


Figura 33. Voltamograma cíclico do ligante etóxi-salophen livre em solução de DMF, em eletrólito suporte TBAPF₆ na concentração de 0,1 mol L⁻¹, em um intervalo de potencial de -1,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹.
Fonte: Dados da pesquisa.

Houve uma grande dificuldade na obtenção dos resultados de voltametria cíclica dos complexos, devido à instabilidade dos mesmos. O único voltamograma onde foi possível observar processos de oxidação e redução foi obtido utilizando o complexo **Fe-salophen** (Figura 34). O estudo foi realizado no intervalo de potencial de -1,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, com a finalidade de se investigar os processos eletroquímicos envolvidos no ligante e no par redox referente ao centro metálico. Quando varrendo anodicamente, observa-se um processo com um valor de potencial de $E_{pa}(I) = 0,30$ V referente à oxidação do grupo etóxi. Pode-se notar um deslocamento do valor de potencial para o mesmo grupamento quando comparado ao ligante livre, indicando uma menor disponibilidade destes elétrons para oxidação, evidenciando a coordenação do ligante ao centro metálico. Ainda, um segundo pico foi observado no sentido anódico em $E_{pa}(II) = 1,15$ V, referente à formação dos cátions radicalares, que são característicos de ligantes do tipo salen e já foram observados para o ligante não coordenado. Um quarto processo foi observado no sentido catódico em $E_{pa}(IV) = 0,05$ V atribuído à redução do grupo etóxi. [59]

No caso dos processos IV e V, tentou-se atribuí-los ao par redox Fe^{II}/Fe^{III}. O pico no sentido anódico, com $E_{pa} = -0,46$ V, indica a oxidação do Fe^{II}/Fe^{III}, enquanto um segundo pico, relacionado à redução do Fe^{III}/Fe^{II}, ocorre no sentido catódico a um potencial $E_{pc} = -0,21$ V. [59] Ainda são observados mais processos, os quais também estão presentes no branco, porém mais intensificados voltamograma do complexo.

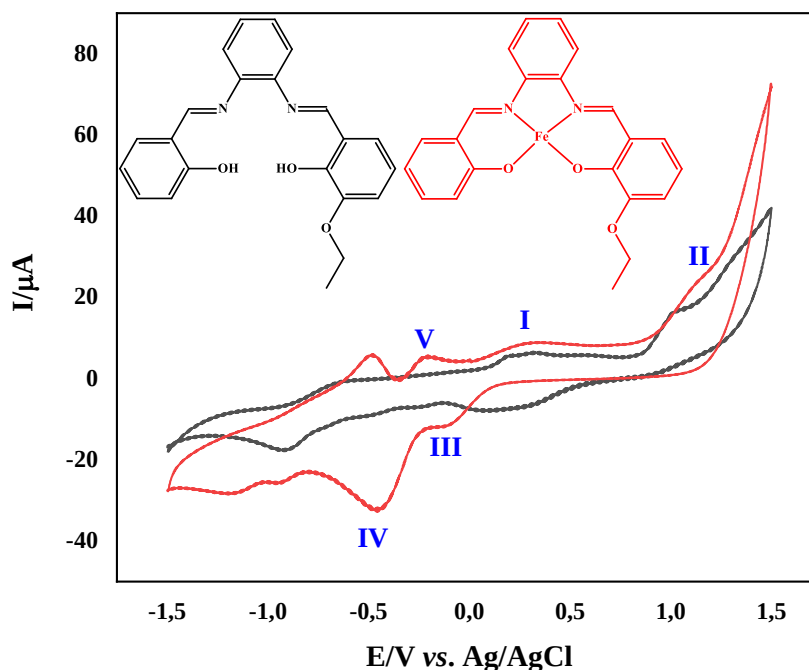


Figura 34. Voltamograma cíclico do complexo Fe-salophen em solução de DMF, em eletrólito suporte de TBAPF₆ na concentração de 0,1 mol L⁻¹, aplicando um intervalo de potencial de -1,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹.
Fonte: Dados da pesquisa.

4.3 Resultados da CRP2

Estudos cinéticos foram realizados variando-se as proporções entre Monômero/Iniciador/Complexo/Trietilamina, a fim de se encontrar a melhor condição para polimerização, ou seja, condição com os melhores resultados de conversão e $\bar{M}_n$. Ao total foram realizadas três condições para cada complexo representadas na Tabela 9, essas condições foram selecionadas com base na literatura, (Sofia Telitel et. al. 2015).^[60] Os resultados cinéticos obtidos indicam que o complexo **Fe-salen**, é o mais eficiente em termos de conversão e menos eficiente em controle. Quanto aos complexos **Fe-saloex** e **Fe-salophen** apresentaram resultados positivos em termos de conversão e controle.

Tabela 9. Resumo dos resultados da CRP2 utilizando os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** com diferentes concentrações molares.

Complexo	Entrada	[MA]/[EBPA]/[Fe ^{II}]/[TEA]	Conv. (%)	M _n GPC (x10 ³ g mol ⁻¹)	Đ
Fe^{II}(etóxi-salen)	1	[200]/[1]/[0]/[1]	----	----	----
	2	[200]/[1]/[0,02]/[1]	76	128	2,0
	3	[200]/[1]/[0,04]/[1]	86	174	2,0
	4	[200]/[1]/[0,02]/[0,5]	80	156	2,8
Fe^{II}(etóxi-saloex)	1	[200]/[1]/[0]/[1]	----	----	----
	2	[200]/[1]/[0,02]/[1]	61	605	1,30
	3	[200]/[1]/[0,04]/[1]	31	335	1,51
	4	[200]/[1]/[0,02]/[0,5]	51	780	1,26
Fe^{II}(etóxi-salophen)	1	[200]/[1]/[0]/[1]	----	----	----
	2	[200]/[1]/[0,02]/[1]	51	780	1,26
	3	[200]/[1]/[0,04]/[1]	----	----	----
	4	[200]/[1]/[0,02]/[0,5]	70	480	1,31

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.1 Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,02/1

4.3.1.1 Razão molar [MA]/[EBPA]/[Fe^{II}]/[TEA] (200/1/0,02/1)

A cinética foi conduzida através da coleta de alíquotas a cada 30 minutos até a completa geleificação do meio. Posteriormente, essas amostras foram submetidas a análises por FTIR e GPC, afim de estudar a cinética da reação e obter informações sobre as características do polímero, incluindo massas molares e polidispersidade. A Figura 35 mostra o gráfico da conversão em função do tempo para os três complexos sob as condições 200/1/0,02/1.

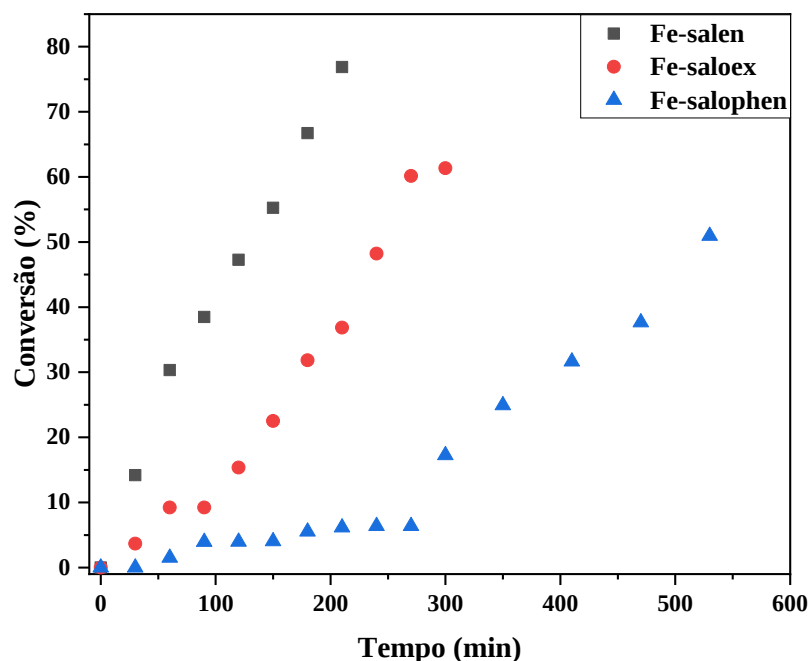


Figura 35. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.
Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 35 está ilustrado os valores de conversão em função do tempo de irradiação, observa-se que dentre os três apresentou aumento linear da conversão com o tempo para todos os complexos. Logo, plotou-se o gráfico de cinética visto que a reação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Observa-se para todos os complexos uma dependência linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização. Assim, a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais na reação, uma vez que a concentração de monômero, solvente da reação, torna-se constante. O valor da constante obtida foi de $1,09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-salen**; $7,29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-saloex**; $3,31 \times 10^{-5}$ para o complexo **Fe-salophen** (Figura 36).

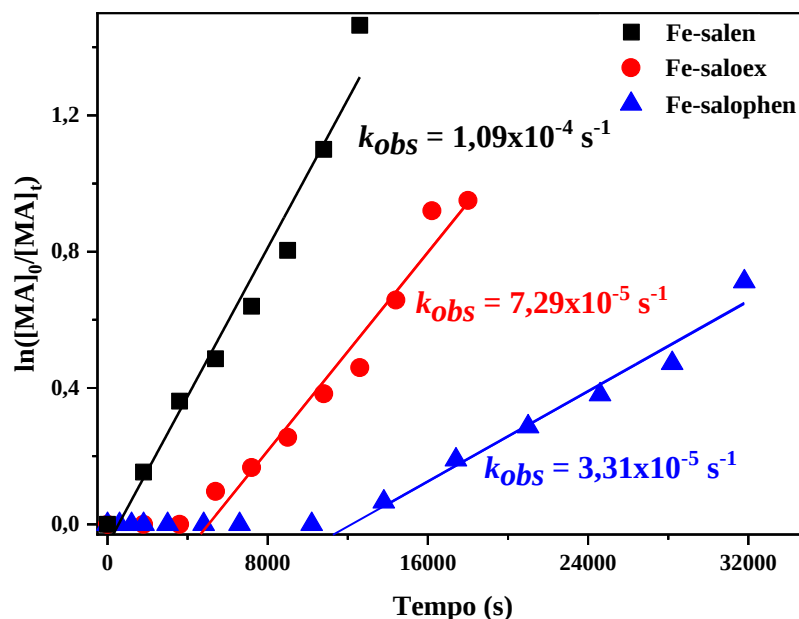


Figura 36. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para o complexo na proporção 200/1/0,02/1.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores de massas molares, índice de polidispersidade em função da conversão da reação de polimerização estão representados na Figura 37. Observa-se um aumento da massa molar em função da conversão, assim como a variação dos índices de polidispersidade indicando baixo controle na reação de polimerização no caso do complexo **Fe-salen**. Já no caso dos complexos **Fe-saloex** e **Fe-salophen** houve uma menor variação dos índices de polidispersidade.

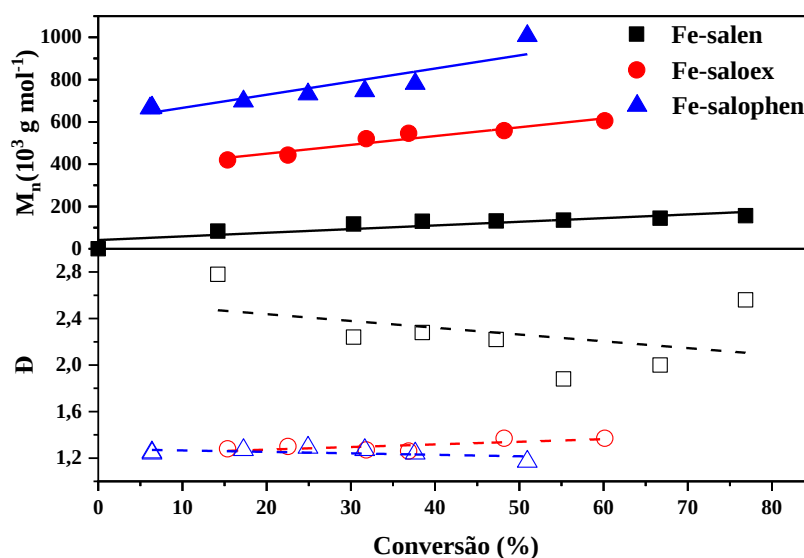


Figura 37. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,02/1 para o complexo.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 38, estão ilustradas as velocidades de polimerização da cinética 200/1/0,02:1. Com base nas curvas obtidas observa-se que, nos primeiros minutos, ocorreu um rápido aumento na velocidade de polimerização para os três complexos, devido às reações de terminação controladas por difusão, caracterizando o fenômeno de autoaceleração. No entanto, para o complexo **Fe-salen** (Figura 38), é possível observar o fenômeno de autodesaceleração, que é causado pelo controle por difusão das reações de terminação na etapa de propagação. Para os outros complexos, não foi possível observar esse fenômeno devido à gelificação do meio, o que levou ao término da reação. A alta viscosidade do polímero restringiu a movimentação dos macrorradicais, resultando na terminação e dificultando a retirada de alíquotas.

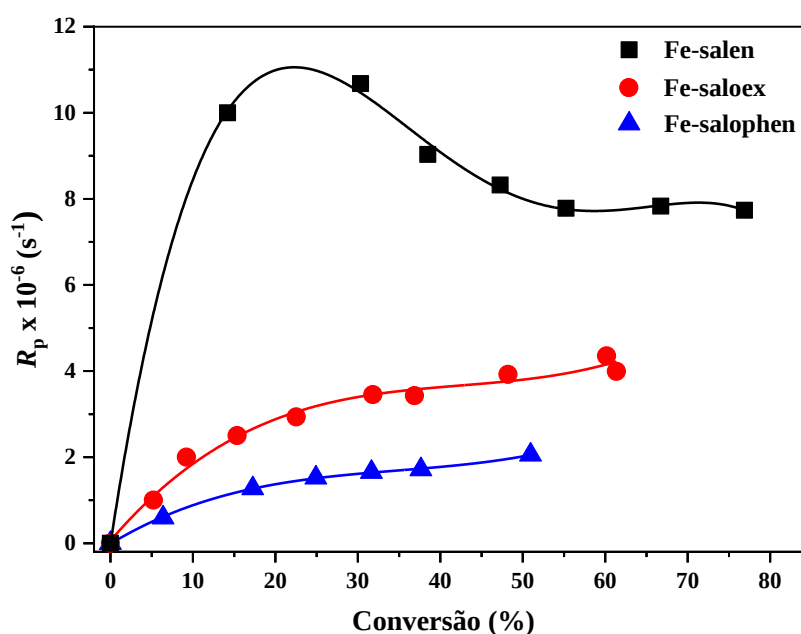


Figura 38. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nas análises realizadas, é evidente que a velocidade de polimerização e o máximo de conversão diminuem na sequência (salen < saloex < salophen). Adicionalmente, destaca-se que, entre os três os complexos, o **Fe-salophen** demonstrou o período de indução mais longo, com cerca de 230 minutos. As Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 exibem os dados obtidos a partir da cinética de cada complexo.

Tabela 10. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-salen** na condição 200/1/0,02/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	—	—	—
1	30	14	83	2,3
2	60	30	117	2,4
3	90	38	130	2,2
4	120	47	131	2,2
5	150	55	135	1,8
6	180	66	144	1,8
7	210	76	156	1,9

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 11. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-saloex** na condição 200/1/0,02/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	—	—	—
1	30	3,6	—	—
2	60	9,2	—	—
3	90	9,2	—	—
4	120	15	420	1,28
5	150	22	443	1,30
6	180	31	520	1,27
7	210	36	546	1,26
8	240	48	558	1,37
9	270	60	605	1,37
10	300	61	—	—

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 12. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-salophen** na condição 200/1/0,02/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	—	—	—	—
1	230	6,4	668	1,24
2	290	17	697	1,27
3	350	25	730	1,29
4	410	32	745	1,27
5	470	38	780	1,24
6	530	51	—	—

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.2 Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,04/1

4.3.2.1 Razão molar $[MA]/[EBPA]/[Fe^{II}]/[TEA]$ (200/1/0,04/1)

A Figura 39 mostra o gráfico da conversão em função do tempo para os dois complexos sob as condições 200/1/0,04/1.

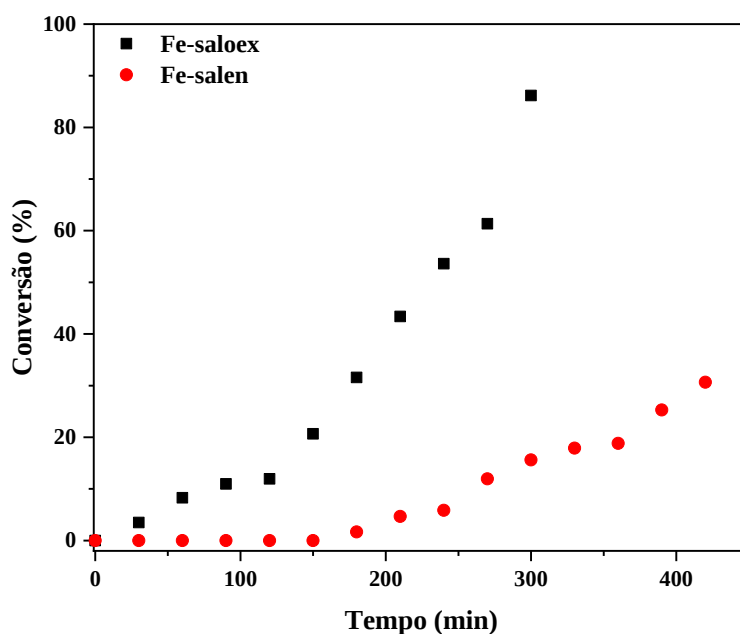


Figura 39. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 39, os valores de conversão em relação ao tempo de irradiação são apresentados. Todos os complexos exibem um aumento linear na conversão com o tempo,

indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, observa-se uma relação linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização para todos os complexos, indicando que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais, uma vez que a concentração de monômero permanece constante. As constantes obtidas foram $2,31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo salen e $8,99 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-saloex** (conforme na Figura 40).

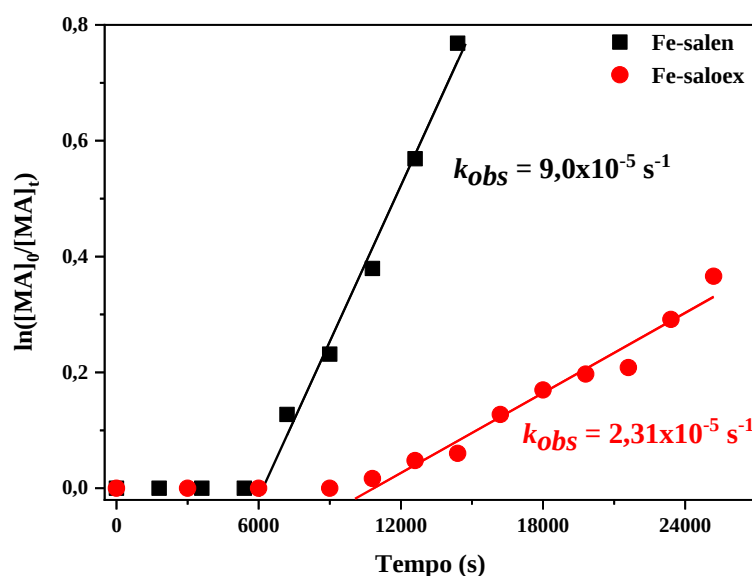


Figura 40. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para os complexos **Fe-salen** e **Fe-saloex** na proporção 200/1/0,04/1.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 41, podemos ver os valores das massas molares e dos índices de polidispersidade em relação à conversão da reação de polimerização. Nota-se um aumento na massa molar à medida que a conversão avança, juntamente com variações nos índices de polidispersidade. Essas variações sugerem um controle menos eficaz na reação de polimerização no caso do complexo **Fe-salen**. No entanto, no caso do complexo **Fe-saloex**, as variações nos índices de polidispersidade são menores, indicando um melhor controle da reação de polimerização.

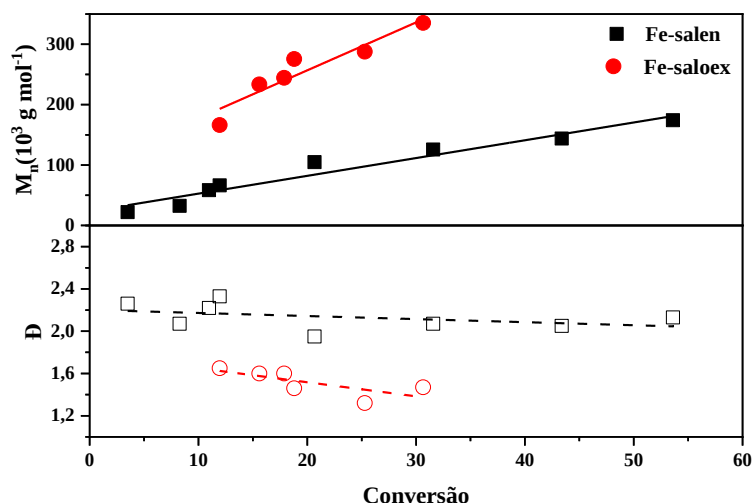


Figura 41. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,04/1 para os complexos **Fe-salen** e **Fe-saloex**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 42 está ilustrado as velocidades de polimerização da cinética de 200/1/0,04:1. Inicialmente, ocorreu um aumento da velocidade de polimerização devido ao processo de terminação ser controlado por difusão, caracterizando a auto-aceleração. A reação foi monitorada até completa geleificação do meio, para o complexo **Fe-saloex** ainda é possível notar uma leve desaceleração (Figura 42).

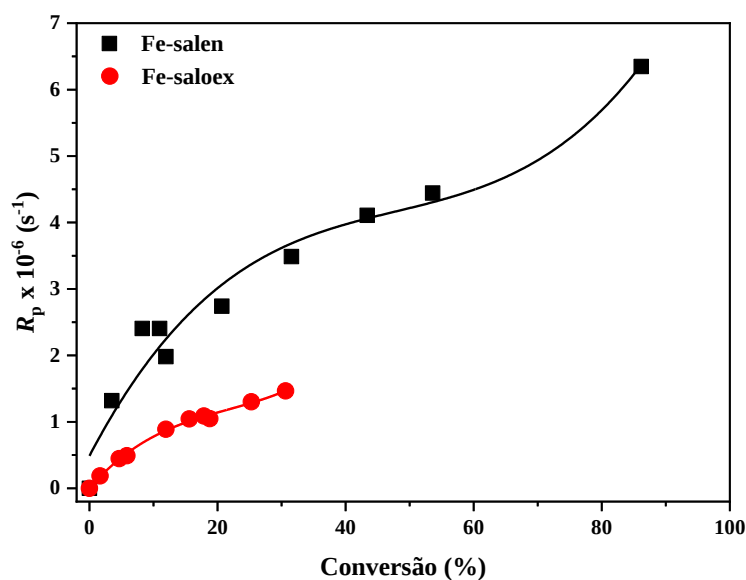


Figura 42. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos **Fe-salen** e **Fe-saloex**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nas análises realizadas, é evidente que a velocidade de polimerização e o máximo de conversão diminuem na sequência (salen < saloex). Adicionalmente, destaca-se que, entre os três os complexos, o **Fe-saloex** demonstrou o período de indução mais longo, com

cerca de 150 minutos. Nestas condições, o complexo **Fe-salophen** não se mostrou ativo, o que pode ser atribuído à elevada pigmentação do meio, uma vez que este complexo é o mais escuro dentre os três. ^[61] As Tabela 13 e Tabela 14 exibem os dados obtidos a partir da cinética de cada complexo.

Tabela 13. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-salen** na condição 200/1/0,04/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	—	—	—
1	30	3	22	2,2
2	60	8	32	1,8
3	90	10	58	2,2
4	120	11	66	2,3
5	150	20	104	1,8
6	180	31	125	2,1
7	210	43	143	1,8
8	240	53	174	2,1
9	270	86		

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 14. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-saloex** na condição 200/1/0,04/1 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	—	—	—
1	180	2	—	—
2	210	5	—	—
3	240	6	—	—
4	270	12	166	1,6
5	300	15	233	1,6
6	330	18	244	1,6
7	360	19	275	1,5
8	390	25	287	1,3
9	420	31	335	1,5

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.3 Acompanhamento cinético de CRP2 para a condição 200/1/0,02/0,05

4.3.3.1 Razão molar $[MA]/[EBPA]/[Fe^{II}]/[TEA]$ (200/1/0,02/0,05)

A Figura 43 mostra o gráfico da conversão em função do tempo para os três complexos sob as condições 200/1/0,04/1.

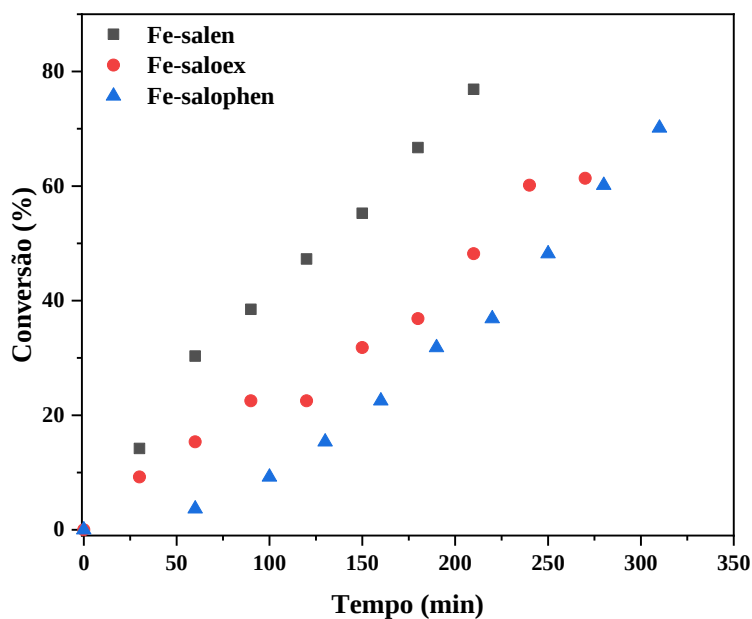


Figura 43. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 43, os valores de conversão em relação ao tempo de irradiação são apresentados. Todos os complexos exibem um aumento linear na conversão com o tempo, indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, observa-se uma relação linear entre $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ e o tempo de polimerização para todos os complexos, indicando que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais, uma vez que a concentração de monômero permanece constante. As constantes obtidas foram $1,97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-salen**, $7,85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-saloex** e $8,49 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo **Fe-salophen** (conforme na Figura 44).

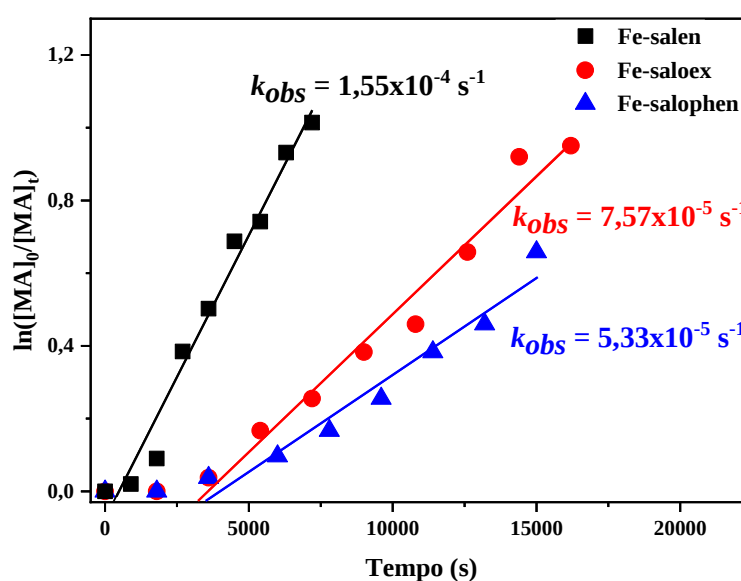


Figura 44. Dependência do $\ln([MA]_0/[MA]_t)$ com a variação do tempo para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen** na proporção 200/1/0,04/1.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 45, podemos ver os valores das massas molares e dos índices de polidispersidade em relação à conversão da reação de polimerização. Nota-se um aumento na massa molar à medida que a conversão avança, juntamente com variações nos índices de polidispersidade. Essas variações sugerem um controle menos eficaz na reação de polimerização no caso do complexo **Fe-salen**. No entanto, no caso do complexo **Fe-saloex**, as variações nos índices de polidispersidade são menores, indicando um melhor controle da reação de polimerização.

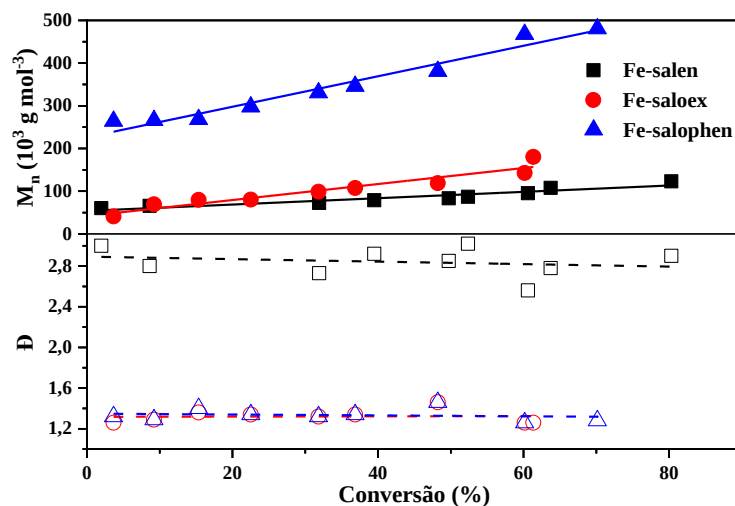


Figura 45. Massa molar e índice de polidispersidade em função da conversão na proporção 200/1/0,04/1 para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 46 está ilustrado as velocidades de polimerização da cinética de 200/1/0,04:1. Inicialmente, ocorreu um aumento da velocidade de polimerização (R_p) devido ao processo de terminação ser controlado por difusão, caracterizando a auto-aceleração. A alta viscosidade do polímero faz com que a movimentação pelos macrorradicais torna-se restrita ocorrendo a terminação.

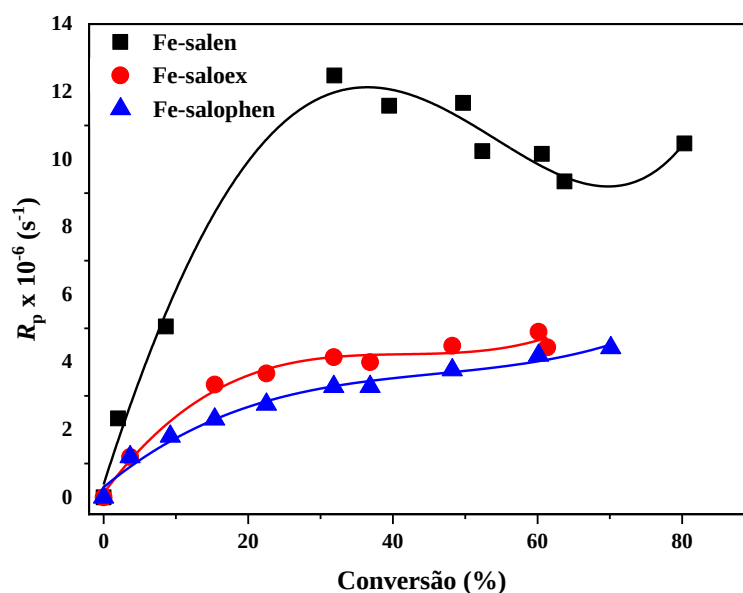


Figura 46. Velocidade de polimerização em função da conversão para os complexos **Fe-salen**, **Fe-saloex** e **Fe-salophen**.

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base nos dados obtidos, é evidente que a velocidade da reação polimerização aumentou para todos os complexos e como consequência o controle diminuiu, refletindo no $\bar{D}$.

O máximo de conversão ainda se mantém na sequência (salen < saloex < salophen). Adicionalmente, destaca-se que, entre os três os complexos, o **Fe-salen** demonstrou ter a maior velocidade de polimerização, porém o menor controle. As Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 exibem os dados obtidos a partir da cinética de cada complexo.

Tabela 15. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-salen** na condição 200/1/0,02/0,05 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	0	—	—
1	15	2,0	60	3,0
2	30	8,6	65	2,8
3	45	32,0	72	2,7
4	60	39,5	78	2,9
5	75	49,7	83	2,8
6	90	52,3	87	3,0
7	105	60,6	95	2,5
8	120	63,8	107	2,7
9	135	80,3	123	2,9

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 16. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-saloex** na condição 200/1/0,02/0,05 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	0	—	—
1	30	9,2	41	1,2
2	60	3,6	69	1,2
3	90	15,3	79	1,3
4	120	22,5	80	1,3
5	150	31,8	98	1,3
6	180	36,8	107	1,3
7	210	48,2	118	1,4
8	240	60,1	142	1,2
9	270	61,3	180	1,2

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 17. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na CRP2 do acrilato de butila para o complexo **Fe-salophen** na condição 200/1/0,02/0,05 a 25°C.

Entrada	Tempo (min)	Conversão (%)	$M_{n, GPC} - 10^3$	$\bar{D}$
0	0	0	—	—
1	60	3,6	264	1,3
2	100	9,2	265	1,3
3	130	15,3	268	1,4
4	160	22,5	297	1,3
5	190	31,8	330	1,3
6	220	36,8	345	1,3
7	250	48,2	380	1,4
8	280	60,1	467	1,2
9	310	70,1	480	1,3

Fonte: Dados da pesquisa.

4.4 Estudo “on / off”

O efeito da luz na CRP2 do acrilato de metila foi investigado pelo estudo *on/off*. Conforme mostrado nas Figura 47 e Figura 48, não houve período de indução para nenhum dos complexos. No caso do complexo **Fe-salen** a conversão diminuiu significativamente enquanto a lâmpada estava desligada. Já para o complexo **Fe-saloex** a conversão não aumentou quando a lâmpada foi desligada, pois o sistema foi imediatamente “desligado” e nenhuma polimerização ocorreu no escuro. Quando a mistura foi exposta à luz novamente a conversão aumentou continuamente. A polimerização recomeçou em todos os ciclos de cada 30 minutos. Indicou ainda que as fragmentações de radicais intermediários foram significativamente ativadas pela luz para motivar um rápido processo de fotopolimerização do acrilato de metila usando os complexos na presença de EBPA e TEA.

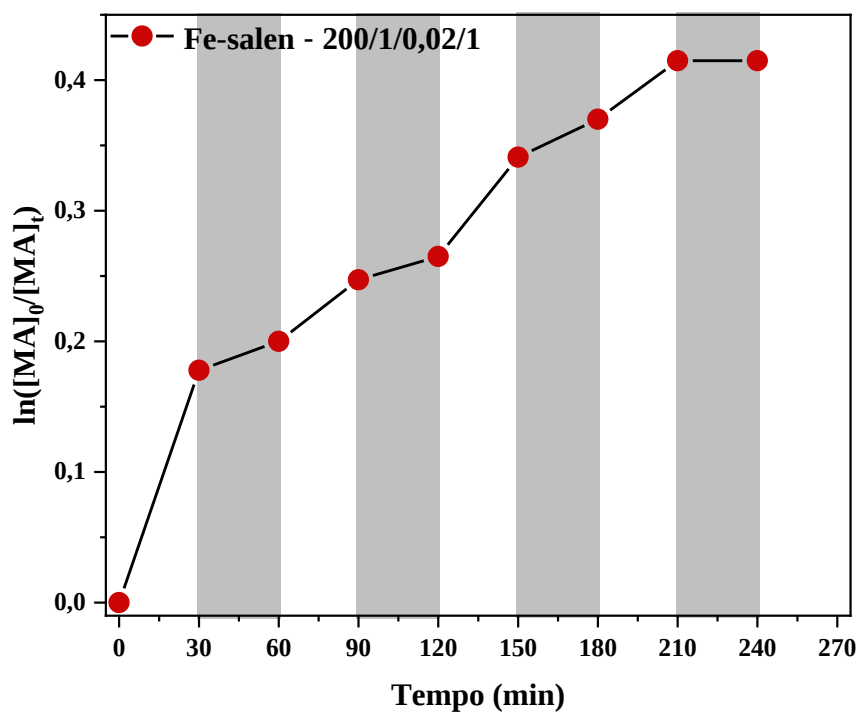


Figura 47. Experimento *On/off* de CRP2 usando o complexo **Fe-salen** na razão molar $[MA]/[I]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0,02/1$ à 25° C.

Fonte: Dados da pesquisa.

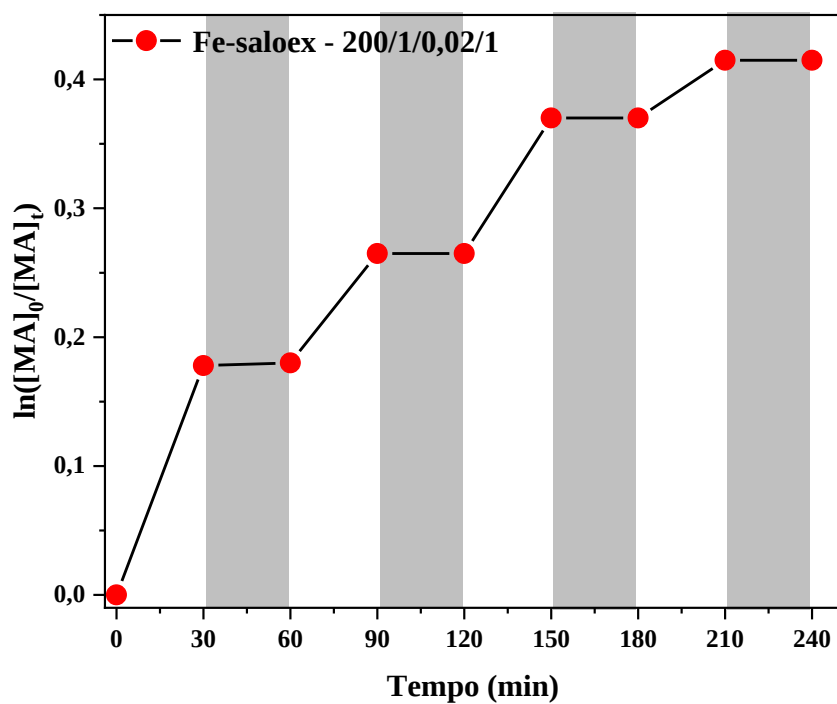


Figura 48. Experimento *On/off* de CRP2 usando o complexo **Fe-saloex** na razão molar $[MA]/[I]/[Fe]/[TEA] = 200/1/0,02/1$ à 25° C.

Fonte: Dados da pesquisa.

4.5 Determinação da via de fotopolimerização

Para determinação da via polimerica foi necessário combinar estudos de luminescência e voltametria cíclica, a fim de determinar a energia do estado excitado dos complexos de ferro.

Os resultados de espectroscopia de luminescência estão apresentados na Figura 49, em que se pode observar o espectro de emissão e excitação em 300 e 365 nm para o complexo **Fe-salophen** em acetonitrila. Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que o complexo sintetizado apresentou uma banda de emissão na faixa de 320 a 400 nm com intensidade máxima de 5700 u.a. Para a excitação a banda apresentada na faixa de 250 a 320 nm com intensidade de 12510 u.a.

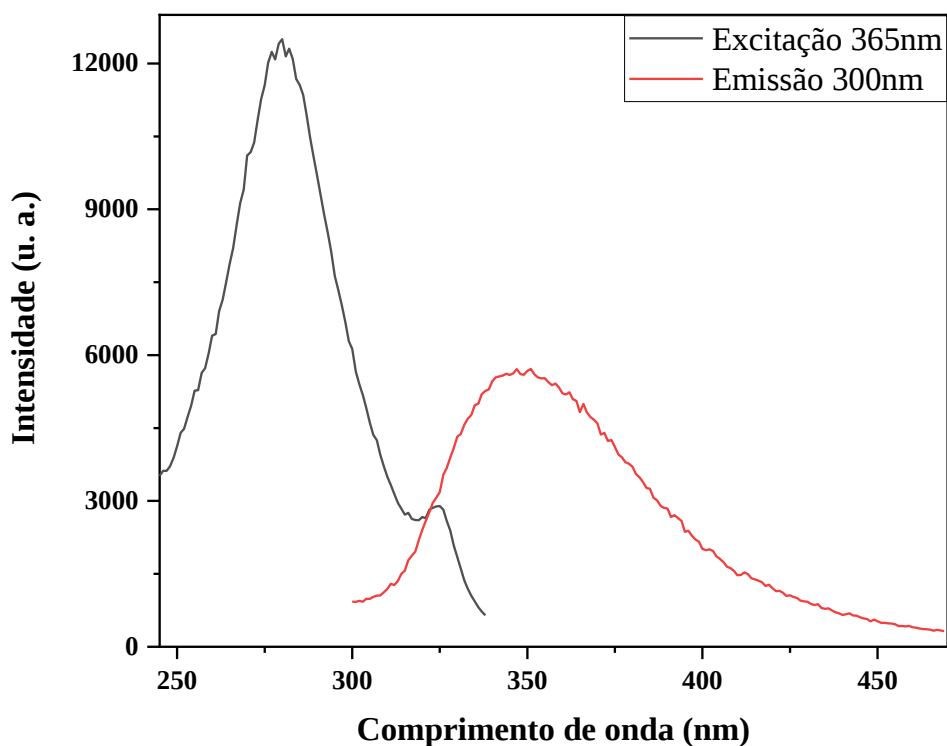


Figura 49. Espectro de emissão e excitação do para o complexo Fe-salophen em 300 e 365 nm.
Fonte: Dados da pesquisa.

Com a intenção de melhor avaliar o comportamento luminescente do complexo **Fe-salophen** frente a solventes de diferentes polaridades, foram feitas cinco medidas de fluorescência, conforme apresentado na Figura 50.

O estudo de solvatocromismo foi realizado em cinco solventes distintos, THF, acetato de etila, metanol, DMSO e acetonitrila. Pode-se observar que os espectros de emissão obtiveram perfis semelhantes, diferindo em seus máximos de emissão. Essas diferenças nos espectros estão atreladas a polaridade dos solventes, e também com a capacidade coordenante

da acetonitrila.^[55] Além disso, pode-se observar ainda que os solventes como acetonitrila são polares aproticos. A ordem das constantes dielétricas organizadas de maneira crescente é:

DMSO > acetonitrila > metanol > THF > acetato de etila

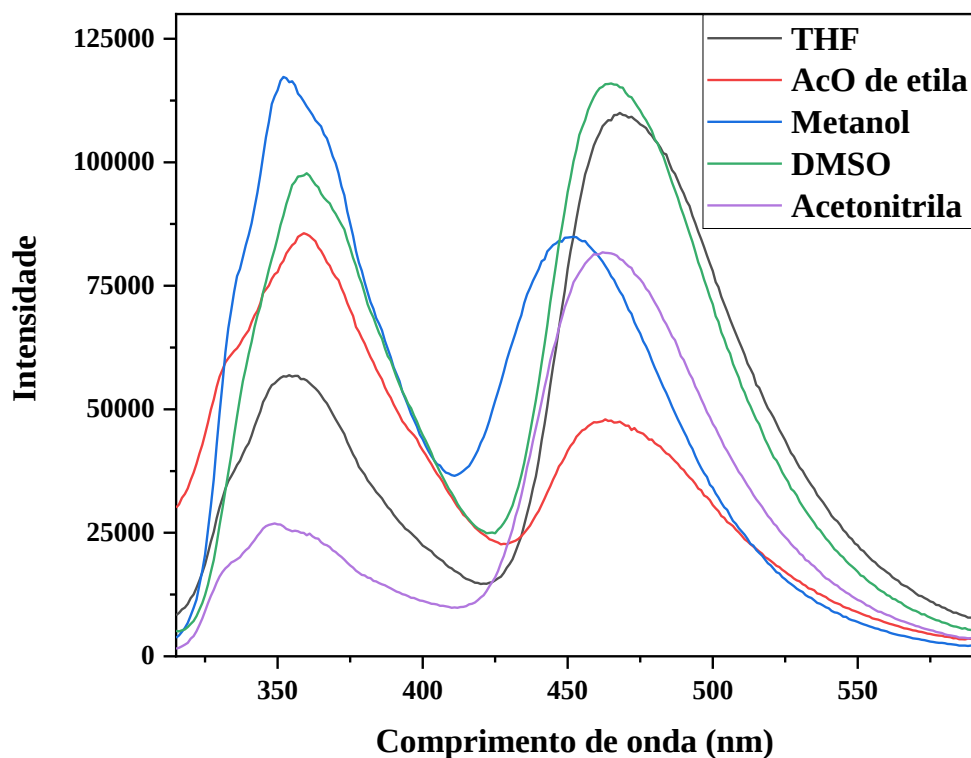


Figura 50. Espectro de emissão para o complexo Fe-salophen em diferentes solventes em 320 nm.
Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar (Figura 50) que os solventes apróticos polares, como THF, DMSO e acetonitrila apresentaram maiores emissões na região de 450 nm. Já no segundo pico na região de 360 nm, o solvente com maior emissão foi o metanol.

Para estudar melhor o comportamento do complexo frente à polimerização, foram feitos estudos de fluorescência com os aditivos adicionados a reação (TEA). A Figura 51 mostra o comportamento obtido no espectro do complexo **Fe-salophen** após adições sucessivas de TEA até atingir a concentração utilizada no sistema de polimerização.

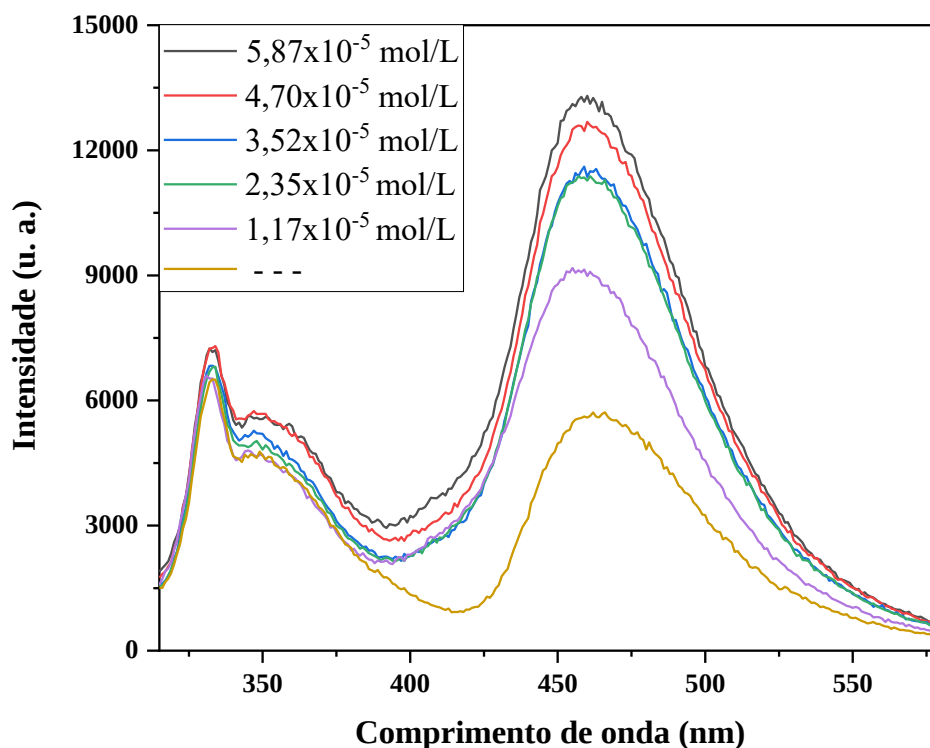


Figura 51. Espectro de fluorescência para o complexo de Fe-salophen na presença de diferentes concentrações de TEA com a excitação fixada em 300 nm.

Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da Figura 51, observa-se um aumento da intensidade da banda conforme a adição de alíquotas de TEA. A luminescência de uma molécula pode ser suprimida por uma série de processos fotofísicos/fotoquímicos, ou até ^[62] mesmo pela presença de solventes/reagentes que levam à desativação por um processo radiativo ou não radiativo. ^[55] A supressão é definida como sendo um processo que compete com a emissão espontânea de forma que o tempo de vida no estado excitado seja reduzido, diminuindo a intensidade de emissão por transferência de energia/elétron. Muitas vezes há a formação de um exciplexo entre o supressor e a molécula de interesse. Assim, a supressão pode ocorrer por supressão colisional, onde o supressor difunde até o fluoróforo, durante o tempo de vida no estado excitado, resultando numa colisão bimolecular. Porém o aumento da intensidade da banda pode indicar a formação de um intermediário entre o complexo e a TEA, que possui uma emissão maior que a do complexo.

A partir da intersecção entre o espectro de emissão e UV-vis (Figura 52) foi possível calcular a energia do estado excitado pela Equação 3:

Equação 3:
$$E = h \cdot c / \lambda$$

Onde h é a constante de Planck, dada por $6,63 \times 10^{-34}$ J/s ou $4,14 \times 10^{-15}$ eV/s, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda referente ao ponto de intersecção.

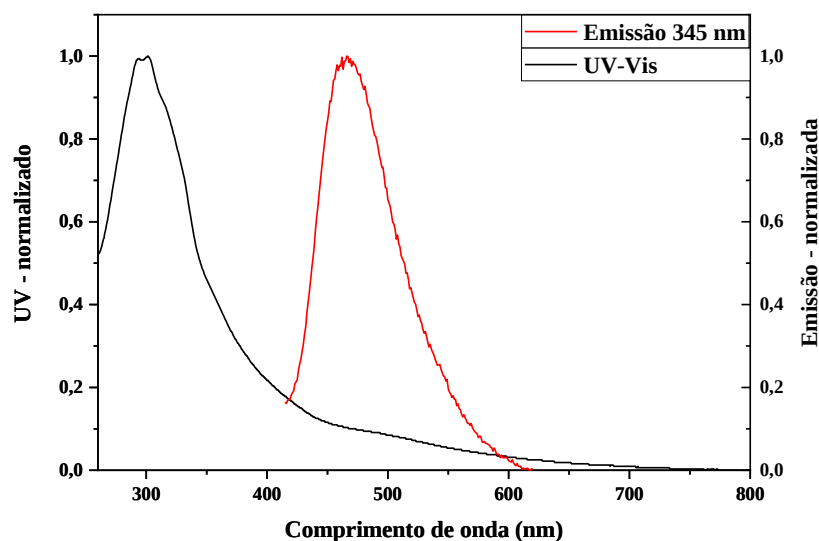


Figura 52. Espectro de UV-Vis e emissão do complexo Fe-salophen.

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 18. Propriedades do complexo Fe-salophen e do iniciador EBPA em Acetonitrila.

E complexo		E	E*	E _{EBPA}	ΔG _{EBPA}
		complexo*			
E _{1/2} (M ⁺ /M)	E _{1/2} (M/M ⁺)	E _{1/2} (M ⁺ /M*)	E* (eV)	E _{1/2} (EBr/EBr ⁺)	ΔG _{EBPA}
-0,5	-0,45	-3,42	2,97	-1,30	-2,17

Fonte: Dados da pesquisa.

Os potenciais de oxidação do complexo **Fe-salophen** foram determinados por voltametria cíclica (Tabela 18). O complexo em seu estado fundamental não é capaz de reduzir o iniciador EBPA (o potencial de oxidação do FeC é maior que o potencial de redução do iniciador – ver Tabela 18). Devido a isso, sem a irradiação de luz, nenhuma reação ocorre entre o complexo e o EBPA. No entanto, os estados excitados do complexo (Fe*) são espécies redutoras muito melhores, totalmente capazes de reduzir o EBPA (o potencial de oxidação do Fe* é menor que o potencial de redução do EBPA); os potenciais de oxidação dos estados excitados estão apresentados na Tabela 18 e foram calculados pela seguinte Equação 4: ^[63]

Equação 4: $E_{1/2}(M^+/M^*) = E_{1/2}(M^+/M) - E^*$. ^[63]

E*: Energia do estado excitado.

Os resultados obtidos apontam que a fotopolimerização segue uma via oxidativa, devido capacidade redutora do FeC*. O radical R* gerado pela redução do EBPA pode iniciar (2) a polimerização do monômero (M) (3). Na presença da amina (TEA), o fotocatalisador pode

ser regenerado (4), devido ao caráter redutor da amina, o que sugere a formação dos radicais aminoalquilas. ^[57] Ainda foi possível calcular o ΔG_{EBPA} pela Equação 5. O valor obtido para ΔG_{EBPA} de $-2,17$ mostrando que a reação entre os complexos de ferro e o EBPA é favorável. ^[64]

Equação 5: $\Delta G_{et} = E_{ox} - E_{red} - E^*$.

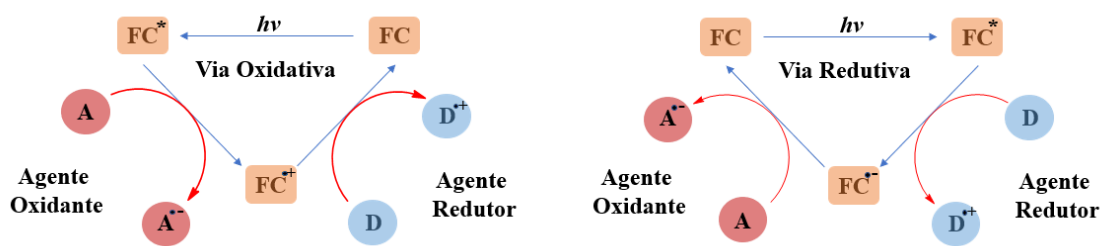
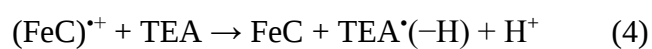
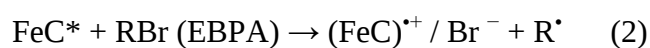


Figura 53. Mecanismo de fotopolimerização, via oxidativa ou redutiva.

Fonte: Adaptado de BONARDI, et al., 2018. ^[17]

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os complexos Fe-salen, Fe-saloex e Fe-salophen foram sintetizados e caracterizados conforme descrito na literatura. A caracterização abrangeu técnicas como espectroscopia na região do FTIR, MALDI-TOF, UV-vis, RMN e Voltametria Cíclica. Embora grande parte das análises já tenha sido concluída, ainda são necessários estudos adicionais para determinar de maneira precisa os estados de oxidação dos complexos, incluindo a Análise de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e, se possível, Análise de Emissão Óptica – Difração de Raio X, para investigar as estruturas dos complexos sintetizados.

Os três complexos mostraram atividade na reação de CRP2, sendo que o Fe-salen se destacou com a melhor conversão, apresentando percentuais superiores em tempos de reação menores. A Tabela 9 evidencia que o aumento na quantidade de complexo resulta em menores conversões e Mn. No caso dos Đ, observa-se que a diminuição na quantidade do aditivo TEA, especialmente nos complexos Fe-salen e Fe-salophen, resultou em aumento nos valores de Đ devido ao acréscimo na velocidade de polimerização. Quanto ao controle, o complexo Fe-salophen demonstrou os melhores valores de Đ nos polímeros.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Futuramente pretende-se realizar mais ensaios alterando os monômeros utilizados, a fim de se obter copolímeros. Terminar as caracterizações para os complexos, com o intuito de aferir sobre seus estados de oxidação, por EPR (Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica) e sua estrutura, por Difração de Raio X (DRX).

7 REFERÊNCIAS

- [1] BRAUN, D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. **International Journal of Polymer Science**, v. 2009, p. 1–10, 2009.
- [2] BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 93–146, jan. 2007.
- [3] GRISHIN, D. F.; GRISHIN, I. D. Controlled radical polymerization: Prospects for application for industrial synthesis of polymers (Review). **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 84, n. 12, p. 2021–2028, 1 dez. 2011.
- [4] YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 3 ed. New York: CRC Press: 2011.
- [5] MORAES, S. B. Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos em emulsão e miniemulsão a baixas temperaturas. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- [6] CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. 2 ed. São Paulo: **Arliber Editora**: 2002.
- [7] MOREIRA, J. C; WANG, H. S. “Síntese de Copolímeros em Bloco de p-Acetóxiestireno com Isopreno através de Polimerização “Viva” Via Radical LivrePolímeros”. **Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 171–175, 2004
- [8] SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R. POLYMERIZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER TO MONOMER. A NEW METHOD OF FORMATION OF BLOCK POLYMERS1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 11, p. 2656–2657, jun. 1956.
- [9] KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI. Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014. **Acs Symposium Series**, p. 1–17, 1 jan. 2015.
- [10] Dormant Polymers and Their Role in Living and Controlled Polymerizations; Influence on Polymer Chemistry, Particularly on the Ring Opening Polymerization. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 646, 25 nov. 2017.
- [11] MOAD, G. A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available Dialkyldiazene Initiators. **Progress in Polymer Science**, v. 88, p. 130–188, jan. 2019.
- [12] MENATI, S. et al. Synthesis, characterization and electrochemical study of synthesis of a new Schiff base (H2cdditbutsalen) ligand and their two asymmetric Schiff base complexes of Ni(II) and Cu(II) with NN'OS coordination spheres. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 1033–1040, nov. 2012.

[13] **Photoinitiators for Polymer Synthesis** by Jean-Pierre Fouassier, Jacques Lalevée - Ebook | Everand. [s.l: s.n.].

[14] Oliveira, L. F., Bignardi, C., Pesqueira, N. M., Riga-Rocha, B. A., Machado, A. E. H., Carvalho-Jr, V. P., & Goi, B. E. (2021). Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type CoII complexes. **European Polymer Journal**, 159, 110757.

[15] Zhou, J., Allonas, X., Ibrahim, A., & Liu, X. Progress in Polymer Science, 101165, 2019.

[16] RAHAL, M. et al. Naphthalimide-Based Dyes as Photoinitiators under Visible Light Irradiation and their Applications: Photocomposite Synthesis, 3D printing and Polymerization in Water. **ChemPhotoChem**, v. 5, n. 5, p. 476–490, 9 fev. 2021.

[17] BONARDI, A.-H. et al. Organometallic vs organic photoredox catalysts for photocuring reactions in the visible region. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 3025–3046, 12 dez. 2018.

[18] CATALINA, F. et al. Synthesis, photochemical and photoinitiation activity of water-soluble copolymers with anthraquinone chromophores as side-chain groups. **Polymer**, v. 42, n. 5, p. 1825–1832, 1 mar. 2001.

[19] TELITEL, S. et al. Iron complexes as potential photocatalysts for controlled radical photopolymerizations: A tool for modifications and patterning of surfaces. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 54, n. 5, p. 702–713, 25 set. 2015.

[20] LALEVÉE, J.; MOKBEL, H.; FOUASSIER, J.-P. Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems for Cationic Ring Opening Polymerization Operating at Any Wavelengths and under Low Light Intensity Sources. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 7201–7221, 20 abr. 2015.

[21] ZHANG, J. et al. Iron complexes as photoinitiators for radical and cationic polymerization through photoredox catalysis processes. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 53, n. 1, p. 42–49, 23 out. 2014.

[22] LOHSE, F.; ZWEIFEL, H. Photocrosslinking of epoxy resins. **Springer eBooks**, p. 61–81, 25 jan. 2006.

[23] LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. **Editora Blucher**, 1999.

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

[25] COLLINSON, S. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 148, p. 19–40, fev. 1996.

- [26] TAO, T. et al. Comparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 3, p. 916–922, 1 mar. 2012.
- [27] THOMAS, L. M. et al. A new class of substituted 1,2,4-triazolo-1,3,4-thiadiazepines. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 50, n. 10, p. 1608–1612, 15 out. 1994.
- [28] J. CLAYDEN, N. GREEVES, S. WARREN, P. WOTHERS, “Organic Chemistry”, **Oxford University Press**, 2001.
- [29] KIM, H.-J.; BENNER, S. A. Prebiotic stereoselective synthesis of purine and noncanonical pyrimidine nucleotide from nucleobases and phosphorylated carbohydrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 43, p. 11315–11320, 9 out. 2017.
- [30] TANIGUCHI, M. et al. The Porphobilinogen Conundrum in Prebiotic Routes to Tetrapyrrole Macrocycles. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 47, n. 1, p. 93–119, 20 maio 2016.
- [31] MCGINLEY, J.; FLEMING, A. Synthesis of macrocycles containing tetrazole units—potential metal complexation sites. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 61, n. 1-2, p. 1–10, 14 dez. 2007.
- [32] COZZI, P. G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chem. Soc. Rev.**, v. 33, n. 7, p. 410–421, 2004.
- [33] NWORIE, F. et al. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications. **Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine**, v. 2, n. 3, p. 295–305, 2016.
- [34] IUPAC), T. I. U. OF P. AND A. C. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 2 nov. 2023.
- [35] RIGA, B. A. et al. Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, p. 620–629, fev. 2018.
- [36] SILVA, Y. F. et al. Organometallic-mediated radical polymerization using well-defined Schiff base cobalt(II) complexes. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 71, n. 22, p. 3776–3789, 9 nov. 2018.
- [37] SILVA, T. T. et al. 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, 10 set. 2019.
- [38] RIGA, B. A. et al. Cobalt(II) complexes of α -diimine derived from cycloalkylamines as controlling agents for organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Polyhedron**, v. 192, p. 114870, dez. 2020.

- [39] PATRÍCIA KAZUYO HASHIMOTO et al. Manganese(II) Schiff-base-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization of vinyl acetate. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 22, p. 10109–10117, 1 jan. 2021.
- [40] OLIVEIRA, L. F. et al. Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type Co(II) complexes. **European Polymer Journal**, v. 159, p. 110757, out. 2021.
- [41] BIGNARDI, C. et al. Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by Co(II) complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 423, p. 113595–113595, 1 jan. 2022.
- [42] PESQUEIRA, N. M. et al. Visible light-induced radical polymerization of vinyl acetate mediated by organo-nickel N2O2 Schiff-base complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 437, p. 114443–114443, 1 mar. 2023.
- [43] ATKINS, R. et al. Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 127–134, 1 jan. 1985.
- [44] NEJATI, K.; REZVANI, Z.; SEYEDAHMADIAN, M. The synthesis, characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. **Dyes and Pigments**, v. 83, n. 3, p. 304–311, dez. 2009.
- [45] YOUHEI SHIMOGORI et al. A linear Cu(II)–Gd(III)–Cu(II)–Gd(III) complex derived from the assembly reaction of [NaCuIIH3Ldpn(meso)] and [GdIII(thd)3(H2O)2] (H3L=meso-1,2-diphenyl-1-(2-oxybenzamido)-2-(2-oxy-3-ethoxybenzylideneamino)ethane and Hthd=2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptanedione). **Polyhedron**, v. 30, n. 6, p. 1127–1133, 1 abr. 2011.
- [46] NEJO, A. A. et al. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 3411–3424, 10 nov. 2009.
- [47] EMARA, A. A. A. et al. Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 762–773, dez. 2014.
- [48] LIU, X. et al. Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 357, p. 144–172, fev. 2018.
- [49] SUTIN, N.; CREUTZ, C. Electron-transfer reactions of excited states. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 809–809, 1 out. 1983.
- [50] WANG, L.; NEUMANN, H.; BELLER, M. Palladium-Catalyzed Methylation of Nitroarenes with Methanol. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 16, p. 5417–5421, 18 mar. 2019.

- [51] ZAMIAN, J. R.; DOCKAL, E. R. Tetradentate Schiff base oxovanadium(IV) complexes. **Transition Metal Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 370–376, ago. 1996.
- [52] SZLYK, E. et al. Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato). **Polyhedron**, v. 21, n. 27-28, p. 2711–2717, dez. 2002.
- [53] SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G.; OLIVA, G. Synthesis and characterization of aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI). **Polyhedron**, [s. l.], v. 15, p. 245–255, 1996.
- [54] ARANHA, P. E. et al. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, n. 7, p. 1373–1382, maio 2007.
- [55] PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. Introdução à espectroscopia. [s.l.: s.n.]. 2012.
- [56] TINA; VARIOUS ATKINS, P. O. **Inorganic Chemistry by Duward Shriver (2006) Paperback**. 4th edition ed. Oxford: Oxford University Press, 2006. 478–483.
- [57] ASADI, M. et al. Synthesis and Thermodynamic Studies of Cobalt(III) Schiff Base Complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 639–644, 1 set. 2005.
- [58] OURARI, A.; AGGOUN, D. Synthesis and spectral analysis of N-substituted pyrrole salicylaldehyde derivatives-electropolymerization of a new nickel(II)-Schiff base complex derived from 6-[3'-N-pyrrolpropoxy]-2-hydroxyacetophenone and 1,2-diaminoethane. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 12, n. 11, p. 1893–1904, 26 maio 2015.
- [59] CARNEIRO, P. A. et al. Decolourization of anthraquinone reactive dye by electrochemical reduction on reticulated glassy carbon electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 587–594, 1 ago. 2004.
- [60] TELITEL, S. et al. Iron complexes as potential photocatalysts for controlled radical photopolymerizations: A tool for modifications and patterning of surfaces. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 54, n. 5, p. 702–713, 25 set. 2015.
- [61] ASSI AL MOUSAWI et al. Copper photoredox catalysts for polymerization upon near UV or visible light: structure/reactivity/efficiency relationships and use in LED projector 3D printing resins. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 568–580, 1 jan. 2017.
- [62] ASSI AL MOUSAWI et al. Carbazole Scaffold Based Photoinitiator/Photoredox Catalysts: Toward New High Performance Photoinitiating Systems and Application in LED Projector 3D Printing Resins. **Macromolecules**, v. 50, n. 7, p. 2747–2758, 22 mar. 2017.
- [63] KITTEL, C.; FAN, H. Y. Introduction to Solid State Physics. **American Journal of Physics**, v. 25, n. 5, p. 330–330, maio 1957.

[64] TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCÈS, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 464, n. 1-3, p. 211–226, maio 1999.