

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

Lívia Gonzalez Brunetti

**Avanço na polimerização radicalar:
desenvolvimento de complexos de Ni(II) coordenados com compostos
heterocíclicos como fotocatalisadores**

Presidente Prudente
2026

Lívia Gonzalez Brunetti

**Avanço na polimerização radicalar:
desenvolvimento de complexos de Ni(II) coordenados com compostos
heterocíclicos como fotocatalisadores**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de Concentração: Química

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

Coorientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior.

B895a

Brunetti, Livia Gonzalez

Avanço na polimerização radicalar : desenvolvimento de complexos de Ni(II) coordenados com compostos heterocíclicos como fotocatalisadores / Livia Gonzalez Brunetti. -- São José do Rio Preto, 2026

100 f. : tabs., fotos

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

Orientadora: Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

1. Complexos de Níquel. 2. Fotopolimerização radicalar. 3. Fotocatálise. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O desenvolvimento de complexos de Ni(II) para atuarem como fotocatalisadores em reações de fotopolimerização radicalar representa uma estratégia promissora, inovadora e de menor custo em relação aos sistemas que utilizam metais nobres. Além disso, o planejamento estrutural desses compostos, associado ao uso de monômeros biodegradáveis e fontes luminosas mais sustentáveis, como LEDs, fortalece práticas alinhadas à química verde e à redução de impactos ambientais. Dessa forma, a pesquisa apresenta relevância ampla, com contribuições econômicas, ambientais, sociais e educacionais, alinhando-se aos objetivos globais de desenvolvimento sustentável e inovação tecnológica.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The development of Ni(II) complexes to act as photocatalysts in radical photopolymerization reactions represents a promising, innovative, and lower-cost strategy compared to systems using noble metals. Furthermore, the structural design of these compounds, combined with the use of biodegradable monomers and more sustainable light sources such as LEDs, strengthens practices aligned with green chemistry and the reduction of environmental impacts. Therefore, this research has broad relevance, with economic, environmental, social, and educational contributions, aligning with the global goals of sustainable development and technological innovation.

Livia Gonzalez Brunetti

**Avanço na fotopolimerização radicalar:
desenvolvimento de complexos de Ni(II) coordenados com compostos
heterocíclicos como fotocatalisadores**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulísta (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de Concentração: Química

Data da defesa: 09/06/2026

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi

UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Câmpus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Câmpus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

IQSC-USP – São Carlos

*Aos meus pais, minha irmã e meus irmãos,
pelo amor incondicional, apoio constante
e força que me deram em cada etapa
dessa jornada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me sustentar nos momentos de cansaço e incerteza.

À minha mãe, Ana Maria, por seu amor incondicional e apoio em todas as fases da vida.

Ao meu pai, Carlos Alberto, que acolheu minhas inseguranças e dividiu comigo pesos que nem eram seus.

À minha irmã mais velha, Letícia, que nunca mediu esforços para estar por mim, principalmente nos momentos em que eu mesma duvidei de mim. Sua presença foi meu porto seguro.

Aos meus irmãos mais novos, Lucas e Leonardo, que, mesmo com suas maneiras discretas, foram parte fundamental do meu equilíbrio emocional.

Às minhas avós Mafalda e Alzira, e à avó da Maria, Dona Cida, por suas orações silenciosas e poderosas nos momentos decisivos.

Aos amigos do ensino médio, obrigada por me lembrarem quem sou.

Aos meus amigos que caminham comigo desde a graduação, obrigada por cada conquista compartilhada, cada incerteza enfrentada. Vocês foram meu alicerce em diferentes fases da vida acadêmica.

Às companheiras de república, Thalita e Lohayne, obrigada pelo apoio constante e pelas risadas nos dias mais intensos.

Aos amigos que cruzaram meu caminho já no mestrado, sou grata pelas trocas, parcerias e pelas amizades que nasceram mesmo nos momentos de maior pressão. Obrigada por tornarem essa caminhada mais leve, humana e compartilhada.

Ao meu grupo de pesquisa LaCOM, registro aqui minha gratidão por todos os aprendizados e trocas. Em especial, à Nara e à Camila, que foram verdadeiras inspirações dentro do laboratório e estiveram sempre prontas a me ajudar. Vocês fizeram a diferença.

À minha orientadora, professora Beatriz Eleutério Goi, agradeço a oportunidade e por acreditar no meu potencial, mesmo quando eu mesma duvidei.

E por fim, aos meus gatos, fiéis companheiros de escrita e silêncio, que me ensinaram sobre presença, paciência e afeto.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

“Eu quero mais da vida, eu quero a paz de estar em paz.”

Lagum – “Eterno Agora”

RESUMO

Neste trabalho, complexos de Ni(II) coordenados a ligantes Imd, Imd-ph, Imd-terc, FenPrz e FenPrz-ph, derivados de fenantrolina, foram sintetizados com o objetivo de atuarem como fotocatalisadores em reações de fotopolimerização radicalar livre (FRP). A pesquisa iniciou-se com a síntese de cinco ligantes, seguida da obtenção de seus respectivos complexos metálicos. Os ligantes e complexos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, incluindo FTIR, UV-Vis, RMN de ^1H e ESI-MS. Estudos complementares, como espectroscopia de fluorescência, também foram realizados para os compostos sintetizados. Ao longo do estudo, avaliaram-se as propriedades fotoquímicas dos complexos aplicados como fotocatalisadores em sistemas de fotoiniciação para FRP. Dois sistemas distintos foram investigados: um utilizando brometo de fenacila e a amina EDB sob irradiação de LEDs (365 nm, 390–405 nm e 405nm), e outro contendo sal de iodônio e EDB sob as mesmas condições. Este último apresentou maior eficiência e desempenho promissor na FRP do Triacrilato de Trimetilolpropano Etoxilado (TMPETA). Além disso, a FRP do biomonomero metacrilato de piperonila também foi investigada utilizando o sistema contendo sal de iodônio e EDB sob os mesmos comprimentos de onda de irradiação, apresentando resultados promissores quanto à eficiência do sistema fotoiniciador. Ainda assim, estudos de supressão e de fotólise sob LED@365 nm foram conduzidos para propor o mecanismo associado à condição otimizada. Os resultados obtidos indicam que alguns dos complexos de Ni(II) desenvolvidos exibem características fotoativas adequadas para atuarem como fotocatalisadores eficientes em processos de fotopolimerização.

Palavras-chave: complexos de níquel; fotopolimerização radicalar; fotocátalise.

ABSTRACT

In this work, Ni(II) complexes coordinated to the phenanthroline-derived ligands Imd, Imd-ph, Imd-terc, FenPrz, and FenPrz-ph were synthesized aiming at their application as photocatalysts in free radical photopolymerization (FRP) reactions. The study began with the synthesis of five ligands, followed by the preparation of their respective metal complexes. The ligands and complexes were characterized by spectroscopic techniques, including FTIR, UV-Vis, ^1H NMR, and ESI-MS. Complementary studies, such as fluorescence spectroscopy, were also carried out for the synthesized compounds. Throughout the study, the photochemical properties of the complexes applied as photocatalysts in photoinitiating systems for FRP were evaluated. Two distinct systems were investigated: one using phenacyl bromide and the amine EDB under LED irradiation (365 nm, 390–405 nm, and 405 nm), and another containing iodonium salt and EDB under the same conditions. The latter system exhibited higher efficiency and promising performance in the FRP of Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate (TMPETA). Additionally, the FRP of the bio-based monomer piperonyl methacrylate was also investigated using the iodonium salt/EDB system under the same irradiation wavelengths, showing promising results regarding the efficiency of the photoinitiating system. Furthermore, quenching and photolysis studies under LED@365 nm were conducted to propose the mechanism associated with the optimized condition. The obtained results indicate that some of the developed Ni(II) complexes exhibit suitable photoactive characteristics to act as efficient photocatalysts in photopolymerization processes.

Keywords: Nickel complexes; free radical photopolymerization; photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de uma reação de fotopolimerização por radicais livres reticulados, em que I é um fotoiniciador, D é um doador e M é qualquer monômero, incluindo aqueles que fazem parte de um oligômero.	15
Figura 2. Estrutura do TMPETA (trimetiloopropano triacrilato etoxilado).	16
Figura 3. Processo de fotopolimerização do tipo II e potencial aplicação de um fotossensibilizador (PS). Abreviações: PS = fotossensibilizador; PS* = fotossensibilizador no estado excitado; PI = fotoiniciador; PI* = fotoiniciador no estado excitado; DH = doador de hidrogênio/elétron; D• = radical formado a partir do doador; DH•+ = cátion radical do doador; PI•- = ânion radical do composto; PIH• = radical hidrogenado do composto; hv = absorção de fóton/radiação.	17
Figura 4. Exemplo de sistemas de três componentes com PI/DH/A. Abreviações: PI = fotoiniciador; PI* = fotoiniciador no estado excitado; hv = absorção de fóton/radiação; DH = doador de hidrogênio/elétron; D• = radical derivado do doador; PIH• = radical hidrogenado do fotoiniciador; A =ceptor de elétron/hidrogênio; A•- = radical ânion formado a partir do aceptor; H+ = próton; M = monômero.	19
Figura 5. Materiais obtidos através da fotopolimerização.	19
Figura 6. Tipos comuns de fotoiniciadores.	20
Figura 7. Vias catalíticas das reações redox redutivas e oxidativas e o diagrama simplificado de Jablonski de um fotocatalisador.	22
Figura 8. Fotocatalisadores utilizados pelo grupo LaCOM para fotopolimerização.	22
Figura 9. Diagrama de Tanabe-Sugano para complexos octaédricos com configuração eletrônica d ⁸	24
Figura 10. Evolução cronológica das publicações feitas pelo grupo de pesquisa LaCOM.	26
Figura 11. Comparação dos espectros vibracionais de absorção da região do infravermelho entre o precursor e os ligantes sintetizados.	40
Figura 12. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd, e seu respectivo complexo Ni-Imd.	41
Figura 13. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd-ph, e seu respectivo complexo Ni-Imd-ph.	42
Figura 14. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd-terc, e seu respectivo complexo Ni-Imd-terc.	43
Figura 15. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante FenPrz, e seu respectivo complexo Ni- FenPrz.	44
Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante FenPrz-ph, e seu respectivo complexo Ni- FenPrz-ph.	45
Figura 17. Espectro de RMN de ¹ H para ligante Imd em DMSO-d ₆	47
Figura 18. Espectro de RMN de ¹ H para ligante Imd-ph em MeOH.	48
Figura 19. Espectro de RMN de ¹ H para ligante Imd-terc em metanol.	49
Figura 20. Espectro de RMN de ¹ H para ligante FenPrz em CDCl ₃	50
Figura 21. Espectro de RMN de ¹ H para ligante FenPrz-ph em CDCl ₃	51
Figura 22. Espectro de ESI-MS do NiImd em modo positivo (calcd: m/z ²⁺ = 359.080; [M-2PF ₆ -] ²⁺).	52
Figura 23. Espectro de ESI-MS do Ni-Imd-Ph em modo positivo (calcd: m/z ²⁺ = 473.125; [M-2PF ₆ -] ²⁺).	52
Figura 24. Espectro de ESI-MS do Ni-Imd-terc em modo positivo (calcd: m/z ²⁺ = 443,175; [M-2PF ₆ -] ²⁺).	53
Figura 25. Espectro de ESI-MS do NiFenPrz em modo positivo (calcd: m/z ²⁺ = 377.080; [M-2PF ₆ -] ²⁺).	53

Figura 26. Espectro de ESI-MS do NiFenPrz-ph em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 452,105$; $[M-2PF_6]^{2+}$).	54
Figura 27. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd e o seu respectivo Ni-Imd em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	55
Figura 28. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd-ph e o seu respectivo Ni-Imd-ph em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	56
Figura 29. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd-terc e o seu respectivo Ni-Imd-terc em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	56
Figura 30. Espectro de UV-Vis para o ligante FenPrz e o seu respectivo Ni-FenPrz em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	57
Figura 31. Espectro de UV-Vis para o ligante FenPrz-ph e o seu respectivo Ni-FenPrz-ph em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	57
Figura 32. Espectros de UV-Vis dos complexos em MeOH a 25 °C a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	59
Figura 33. Espectros de emissão do ligante FenPrz e seu respectivo complexo Ni-FenPrz em MeOH a 25 °C a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	60
Figura 34. Espectros de emissão do ligante Imd-ph e seu respectivo complexo Ni-Imd-ph em MeOH a 25 °C a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	61
Figura 35. Espectros de emissão do ligante Imd-terc e seu respectivo complexo Ni-Imd-terc em MeOH a 25 °C a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	61
Figura 36. Espectros de emissão do ligante Imd e seu respectivo complexo Ni-Imd em MeOH a 25 °C a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	62
Figura 37. Espectros de emissão do ligante FenPrz-ph e seu respectivo complexo Ni-FenPrz-ph em MeOH a 25 °C a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	62
Figura 38. Sistema de fotopolimerização no FTIR com LED@365 nm, LED@390-405 nm e LED@405 nm.	63
Figura 39. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@365 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.	65
Figura 40. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@390-405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.	67
Figura 41. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.	69
Figura 42. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@365 nm, com diferentes fotocatalisadores e Ph-Br/EDB.	71
Figura 43. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@390-405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Ph-Br/EDB.	73
Figura 44. Experimento de fotopolimerização "on-off" de TMPETA utilizando o sistema Ni/Iod/EDB (0,2%/2%/2% w/w/w); irradiação com LED@365 nm.	74
Figura 45. Conversão do Metacrilato de piperonila em função do tempo de irradiação com o Ni-FenPrz-ph e Iod/EDB com diferentes condições.	76
Figura 46. Conversões finais dos monômeros TMPETA e metacrilato de piperonila sob irradiação solar utilizando o sistema fotoiniciador Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB.	77
Figura 47. Comparação da atividade catalítica dos complexos de Ni(II) no sistema Ni/Iod/EDB e Ni/Ph-Br nas condições de 0,2%/2%/2% e LED@365 nm.	78
Figura 48. Espectros de UV-Vis do Ni-FenPrz-ph em MeOH: (a) sem aditivos, (b) com EDB, (c) com Iod e (d) com ambos Iod e EDB sob LED@365 nm para diferentes tempos.	80
Figura 49. Espectros de UV-Vis do Ni-FenPrz-ph em MeOH: (a) com Ph-Br, (b) com ambos Ph-Br e EDB sob LED@365 nm para diferentes tempos.	81
Figura 50. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph na presença de Iod em MeOH.	82
Figura 51. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph na presença de EDB em MeOH.	83

Figura 52. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph com Iod na presença de EDB em MeOH	84
Figura 53. Experimentos de fotopolimerização utilizando escrita a laser foram conduzidos com sistemas fotoiniciadores de três componentes. A aparência 3D geral e os padrões de cor foram caracterizados por microscopia óptica numérica na presença de Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB a 0,2%/2%/2% em TMPETA (w/w/w).	85
Figura 54. Letras impressas pela impressão 3D utilizando sistema Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB..	85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos ligantes Imd, Imd-ph e Imd-terc.	33
Esquema 2. Síntese dos ligantes FenPrz e FenPrz-ph.	Erro! Indicador não definido.
Esquema 3. Síntese dos complexos de Ni(II).	37
Esquema 4. Procedimento geral da fotopolimerização radicalar livre no FTIR.	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos reagentes utilizados.	29
Tabela 2. Resumo dos valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho comparando os ligantes e os complexos.	46
Tabela 3. Propriedades de absorção dos complexos de Ni(II) em MeOH e em diferentes comprimentos de onda (365 nm, 390 nm e 405 nm).	59
Tabela 4. As conversões finais do TMPETA obtidas após exposição ao LED@365 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).	64
Tabela 5. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@390–405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).	66
Tabela 6. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).	68
Tabela 7. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@365 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Ph-Br/EDB).	70
Tabela 8. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@390–405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Ph-Br/EDB). ..	72
Tabela 9. As conversões finais do metacrilato de piperonila após irradiação com LEDs de 365, 390 e 405 nm, utilizando diferentes condições do sistema fotoiniciador contendo o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph (Ni/Iod/EDB).	75
Tabela 10. As conversões do metacrilato de piperonila após irradiação com LEDs de 365, 390 e 405 nm, utilizando diferentes condições do sistema controle com apenas aditivos (Iod/EDB).	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CMRP	Cobalt-Mediated Radical Polymerization
CRP2	Controlled Radical Photopolymerization
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
EDB	etil dimetilaminobenzoato
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia
FenPrz	Fenantrolina pirazina
FenPrz-ph	Fenantrolina pirazina-phenil
foto	Fotopolimerização
FRP	Free Radical Photopolymerization
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Imd	Imidazol
Imd-ph	Imidazol-phenil
Imd-terc	Imidazol-terc
Iod	Sal de hexafluorofosfato de di-terc-butil-difeniliodônio
LaCOM	Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais
LEDs	Light Emitting Diodes
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MeOH	Metanol
MMA	Metacrilato de Metila
NHC	N-Heterocyclic Carbenes
NIR	Near Infrared Radiation
OMRP	Organometallic Mediated Radical Polymerization
PC	Photocatalyst
Ph-Br	Phenacyl bromide
PI	Photoinitiator
PIS	Photoinitiator System
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TLV	Teoria da Ligação de Valência
TMS	Trimetilsilano
TMPETA	Trimethylolpropane Ethoxylated Triacrylate
TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide
UV	Ultraviolet
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo

w/w/w

weight/weight/weight

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ	Coeficiente de Extinção
λ	Comprimento de onda
π	orbital pi
ν	frequência de vibração
R	Radical
$h\nu$	energia de um fóton, h = constante de Planck
$*$	Estado excitado
d	orbital d
π^*	Orbital pi antiligante
σ	orbital sigma
3D	Tridimensional

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP)	14
1.2. FOTOINICIADORES	16
1.3. FOTOCATALISADORES	20
1.4. NÍQUEL (NI).....	23
1.5. HISTÓRICO DO GRUPO.....	25
1.6. PROPOSTA DO ESTUDO	27
2. OBJETIVOS	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. PROCEDIMENTOS GERAIS	29
3.2. INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES	30
3.2.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV com Transformada de Fourier – (FTIR)	30
3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - (RMN).....	31
3.2.3. Espectroscopia de massas ESI-MS	31
3.2.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)	31
3.2.5. Espectroscopia de fluorescência	31
3.2.6. Impressão 3D	32
3.3. METODOLOGIA.....	32
3.3.1. Síntese geral dos ligantes	32
3.3.2. Síntese do ligante Imd	34
3.3.3. Síntese do ligante Imd-ph.....	34
3.3.4. Síntese do ligante Imd-terc	35
3.3.5. Síntese do ligante FenPrz.....	35
3.3.6. Síntese do ligante FenPrz-ph	35
3.3.7. Síntese dos complexos	36
3.3.8. Procedimento geral para a FRP	37
3.3.9. Fontes de irradiação	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE NI(II) POR FTIR	39
4.2. ESPECTROSCOPIA NO IV (FTIR).....	39
4.3. ESPECTROS RMN DE ¹ H	46
4.4. ESPECTROSCOPIA DE MASSAS ESI-MS.....	51
4.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.....	54
4.6. ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA	60

4.7.	FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP)	62
4.8.	INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO	79
4.8.1.	Fotólise dos complexos de Ni(II)	79
4.8.2.	Supressão	81
4.9.	EXPERIMENTOS DE ESCRITA A LASER DIRETA (DLW)	84
5.	CONCLUSÃO.....	86
6.	PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

A fotoquímica, que estuda as transformações químicas induzidas pela absorção de luz, representa uma área de grande relevância dentro da físico-química e da química orgânica moderna. [1]Conforme destacado por Neumann e Quina[2], trata-se de um campo naturalmente multidisciplinar, abrangendo desde fundamentos teóricos como a química quântica e técnicas espectroscópicas, até aplicações práticas em diversos contextos. A abrangência da fotoquímica é notável, incluindo investigações sobre reações envolvendo compostos orgânicos, inorgânicos e complexos de coordenação, além de sua presença em processos biológicos, como a fotossíntese e a bioluminescência, e em áreas aplicadas como a fotomedicina, o desenvolvimento de novos materiais funcionais, a fotoquímica ambiental e os processos de fotopolimerização. [3]

Dentre as aplicações mais exploradas nas últimas décadas, a fotopolimerização tem se destacado tanto na pesquisa científica quanto na indústria. [4, 5]Essa técnica utiliza a luz, especialmente na região do visível, como fonte de energia para induzir reações de polimerização. Por ser limpa, abundante e acessível, a radiação visível é considerada uma alternativa sustentável aos métodos convencionais, especialmente quando combinada ao uso de fotocatalisadores, que possibilitam a ativação de substratos orgânicos que, isoladamente, não absorveriam luz nessa faixa do espectro. Dessa forma, é possível conduzir reações sob condições mais brandas, empregando fontes luminosas simples, como lâmpadas fluorescentes, LEDs, halógenas ou até mesmo a luz solar. [4, 6, 7]

No contexto dos materiais poliméricos, a fotopolimerização, também chamada de polimerização fotoiniciada, ocorre quando a absorção de luz pelo sistema reacional leva à formação de espécies ativas capazes de iniciar reações de crescimento de cadeias poliméricas. Esse processo pode ser ativado tanto por luz UV quanto por luz visível, dependendo dos componentes envolvidos. [4]Embora o termo “fotopolimerização” seja mais precisamente aplicado a reações em que cada etapa depende diretamente da absorção de um fóton, ele é amplamente utilizado, de maneira mais flexível, para descrever reações de cadeia iniciadas por radiação. Nesses casos, a luz promove a formação de radicais livres ou espécies catiônicas que dão início ao processo de polimerização. A maior parte das aplicações práticas utiliza esse mecanismo, o qual pode levar à reticulação de cadeias preexistentes ou à formação simultânea de cadeias e redes tridimensionais, como nos processos de cura por radiação. [3]

A fotopolimerização oferece diversas vantagens econômicas e ambientais em relação aos processos de cura térmica convencionais. Uma das principais vantagens é a cura rápida, que

permite uma polimerização eficiente em temperatura ambiente, sem a necessidade de calor adicional, o que reduz significativamente o consumo de energia. [3, 8, 9] Além disso, a fotopolimerização utiliza formulações isentas de solventes, o que elimina a necessidade de solventes adicionais e evita os custos associados à recuperação de solventes e ao uso de equipamentos de secagem. Esses fatores tornam o processo mais econômico, rápido e ambientalmente amigável. [4, 8, 9]

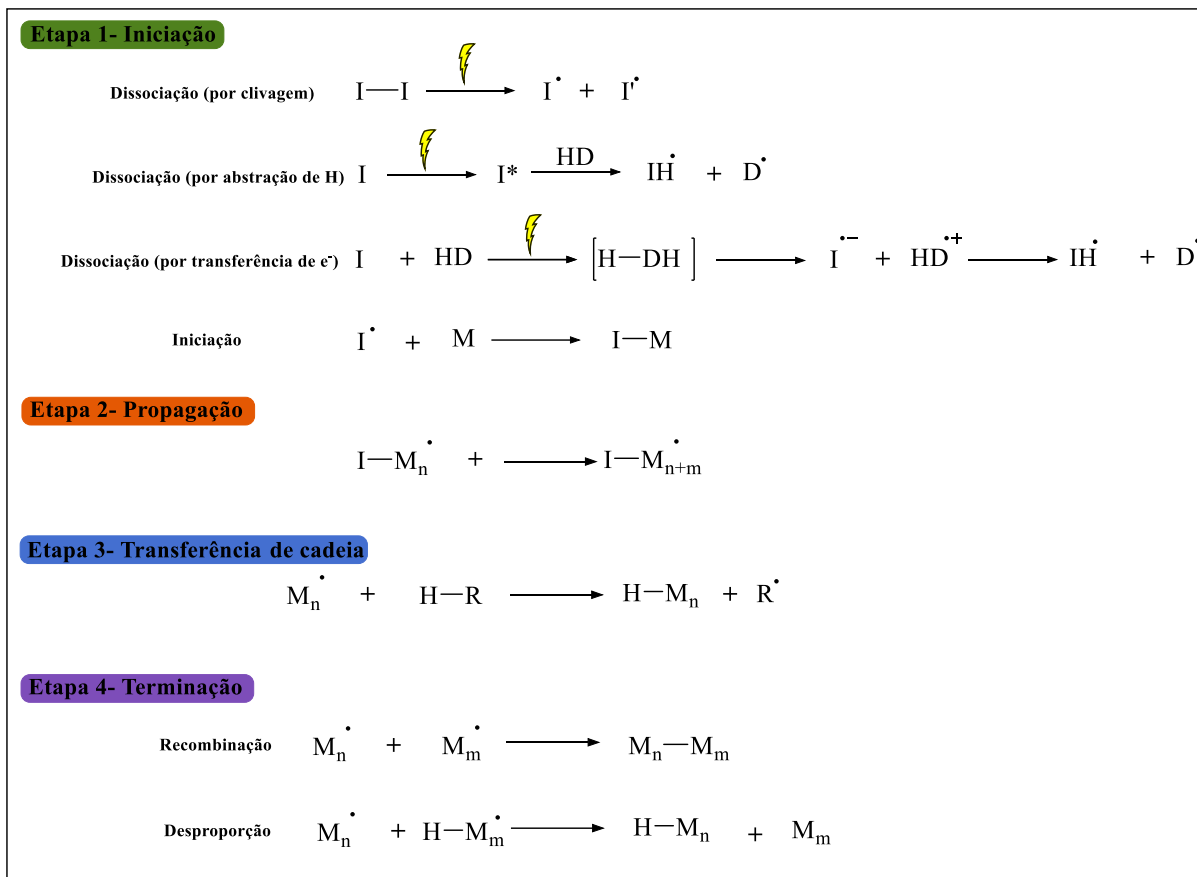
1.1. FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP)

A polimerização por via radicalar livre (FRP) destaca-se como uma das técnicas mais utilizadas na fotopolimerização, principalmente em razão de seu baixo custo e da ampla disponibilidade comercial de monômeros e fotoiniciadores capazes de gerar espécies radicalares. Essa diversidade de reagentes permite a formulação de sistemas fotopolimerizáveis com composições bastante versáteis. [10]

O mecanismo de reação da FRP envolve quatro etapas principais: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação (Figura 1). [11] Na etapa de iniciação, formam-se radicais livres que atuam como centros ativos iniciadores do processo. Esses radicais promovem a etapa de propagação, na qual unidades de monômeros são sucessivamente incorporadas à cadeia em crescimento, embora nem toda adição leve diretamente à formação de ligações cruzadas. [11]

Em seguida, ocorre a transferência de cadeia, que interrompe o crescimento da cadeia polimérica e pode gerar um novo radical propagante (na Figura 1, H–R representa qualquer doador de hidrogênio, como monômeros, polímeros ou aditivos). Por fim, a etapa de terminação encerra a reação, desativando os radicais e finalizando o crescimento das cadeias. [11]

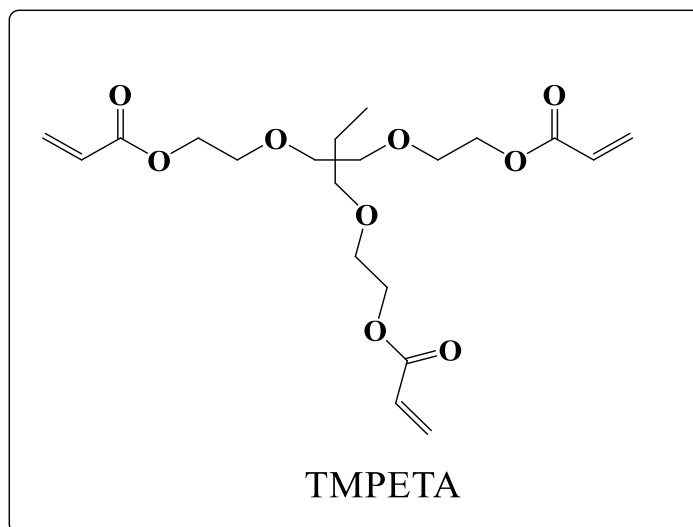
Figura 1. Etapas de uma reação de fotopolimerização por radicais livres reticulados, em que I é um fotoiniciador, D é um doador e M é qualquer monômero, incluindo aqueles que fazem parte de um oligômero.



Fonte: Adaptado de[11].

Na FRP, a escolha do monômero influencia diretamente a velocidade de cura, a densidade de reticulação e as propriedades finais do material. O TMPETA (trimetilolpropano triacrilato etoxilado) (Figura 2) tem se destacado como um monômero promissor para FRP devido à sua estrutura trifuncional acrilada e à presença de cadeias de óxido de etileno. Essa combinação confere ao TMPETA elevada reatividade sob radiação UV, promovendo a formação de redes poliméricas densas, ao mesmo tempo em que proporciona maior flexibilidade e mobilidade segmentar. Além disso, suas cadeias etoxiladas favorecem a compatibilidade com fotoiniciadores, resultando em sistemas com alta conversão, elevada estabilidade mecânica e, em aplicações específicas como eletrólitos poliméricos, condutividade iônica superior. [12]

Figura 2. Estrutura do TMPETA (trimetilolpropano triacrilato etoxilado).



Fonte: Autoria própria.

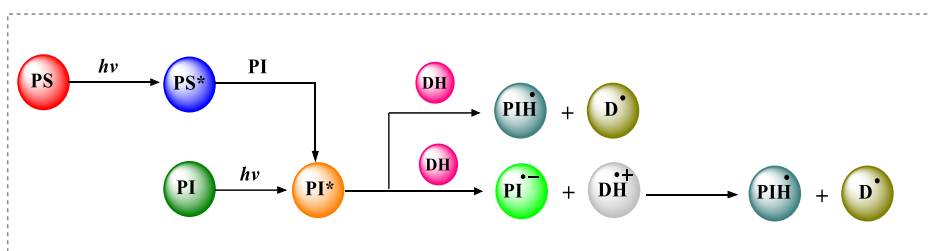
1.2. FOTOINICIADORES

Os fotoiniciadores (PIs) são compostos essenciais em sistemas de fotopolimerização, sendo responsáveis pela conversão da energia luminosa em espécies radiculares que promovem a iniciação da polimerização. A eficácia de um fotoiniciador depende de sua capacidade de absorver a radiação emitida pela fonte de luz e de apresentar alto rendimento quântico na formação de radicais. Entre os critérios de seleção, destacam-se: faixa de absorção compatível com a luz empregada, estabilidade, reatividade, toxicidade reduzida e compatibilidade adequada com os demais componentes do sistema. [1, 8, 13]

Os PIs são classificados em dois grandes grupos conforme o mecanismo de formação de radicais: fotoiniciadores do tipo I e do tipo II. Os do tipo I atuam predominantemente por clivagem homolítica, formando dois radicais diretamente a partir da excitação da molécula. Este processo é comumente denominado reação de Norrish tipo I. [13, 14]

Já os PIs do tipo II (Figura 3) envolvem uma etapa adicional de transferência de elétrons ou de hidrogênio para a geração dos radicais, sendo frequentemente utilizados em conjunto com doadores de elétrons, como aminas terciárias, álcoois ou éteres. Nesse caso, a reação é análoga à Norrish tipo II, podendo ocorrer via formação de complexos de transferência de carga seguidos pela formação dos radicais ativos. [13, 14]

Figura 3. Processo de fotopolimerização do tipo II e potencial aplicação de um fotossensibilizador (PS). **Abreviações:** PS = fotossensibilizador; PS* = fotossensibilizador no estado excitado; PI = fotoiniciador; PI* = fotoiniciador no estado excitado; DH = doador de hidrogênio/elétron; D• = radical formado a partir do doador; DH•+ = cátion radical do doador; PI•- = ânion radical do composto; PIH• = radical hidrogenado do composto; hv = absorção de fóton/radiação.



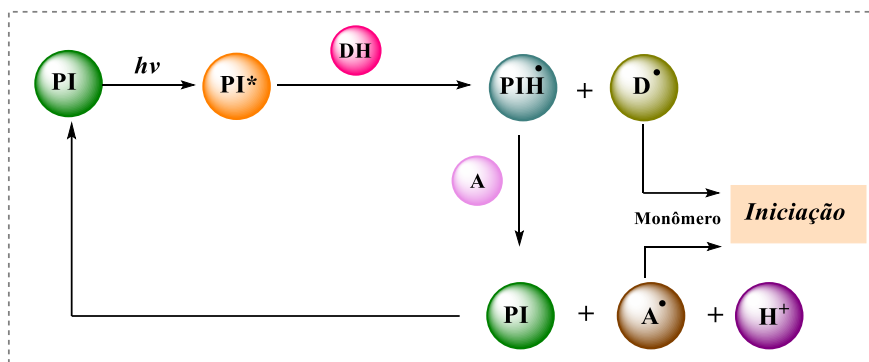
Fonte: Adaptado de [14]

O fotoiniciador garante uma melhor eficiência na conversão dos monômeros, co-iniciadores e demais aditivos podem ser utilizados formando sistemas de fotoiniciação contendo dois ou mais componentes. Tais sistemas podem, inclusive, estender os espectros de absorção, aumentando a faixa de comprimento de onda da luz absorvida para valores onde o fotoiniciador sozinho não é capaz de absorver, transferindo a energia do estado excitado para o fotoiniciador. Utilizando sistemas fotoiniciadores adequados, é possível realizar polimerização radicalar, catiônica e aniônica. [4, 8, 13]

Na prática, os sistemas fotoiniciadores podem conter dois ou mais componentes. Sistemas binários são comuns e envolvem o fotoiniciador e o doador de elétrons, como no caso clássico da canforquinona (CQ), cuja estrutura está representada na Figura 6, com uma amina terciária, amplamente utilizada em materiais odontológicos. A CQ, por sua vez, apresenta absorção máxima em 470 nm, coincidindo com a faixa de emissão dos aparelhos de fotopolimerização odontológica (405–495 nm), o que justifica sua popularidade. [15]

Sistemas de três componentes, por outro lado, incluem um terceiro componente, como os sais de difenil-iodônio (ex. $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$), que não apenas aumentam a taxa de iniciação ao gerar novos radicais, mas também auxiliam na regeneração do fotoiniciador e na diminuição da taxa de reações de terminação. Essa complexidade adicional no sistema, como mostrado na Figura 3, promove maior controle sobre a cinética da reação e sobre as propriedades finais do polímero formado, sendo especialmente relevante em aplicações de alta performance. [3, 15]

Figura 4. Exemplo de sistemas de três componentes com PI/DH/A. **Abreviações:** PI = fotoiniciador; PI* = fotoiniciador no estado excitado; $h\nu$ = absorção de fóton/radiação; DH = doador de hidrogênio/elétron; D• = radical derivado do doador; PIH• = radical hidrogenado do fotoiniciador; A = aceitor de elétron/hidrogênio; A•- = radical ânion formado a partir do aceitor; H⁺ = próton; M = monômero.



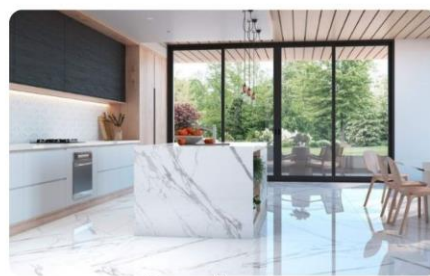
Fonte: Adaptado de [14]

Os fotoiniciadores desempenham um papel crucial em uma variedade de aplicações industriais e biomédicas, com destaque para a sua utilização em tintas, revestimentos e na área da saúde dental. Existem vários fotoiniciadores, cada um com características e propriedades específicas que os tornam adequados para diferentes aplicações (Figura 5).[16]

Figura 5. Materiais obtidos através da fotopolimerização.



Tintas e vernizes



Revestimentos



Resinas dentárias

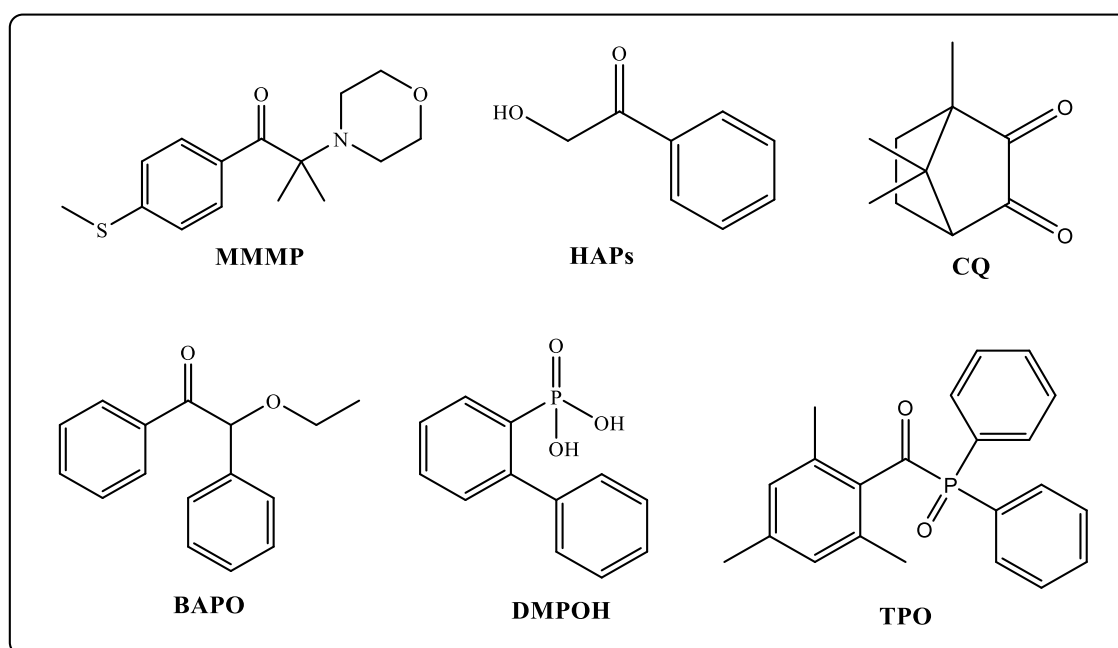
Fonte: Autoria própria.

Na indústria de tintas e revestimentos, fotoiniciadores como o MMMP (Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-morpholinopropan-1-one) e HAPs (hidroxiacetofenonas) são amplamente

utilizados (Figura 6). Esses fotoiniciadores são eficazes na cura de materiais fotopolimerizáveis, contribuindo para a rápida formação de polímeros e melhorando a resistência e durabilidade dos revestimentos. Sua capacidade de absorver luz UV e iniciar a reação de polimerização torna-os essenciais para a fabricação de produtos de alta qualidade, como tintas e revestimentos de longa duração. [16, 17]

Na saúde dental, fotoiniciadores como CQ (Camphorquinone), TPO (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide), BAPO (Benzoin ethyl ether) e DMPOH (Dihydroxyphenylphenylphosphine oxide) são empregados principalmente em resinas compostas para restaurações dentárias (Figura 6). Esses fotoiniciadores são responsáveis pela iniciação da polimerização, permitindo a cura das resinas sob luz visível ou radiação UV, proporcionando materiais dentários com excelentes propriedades mecânicas e estéticas. A escolha do fotoiniciador adequado depende do tipo de resina, da profundidade de cura necessária e da fonte de luz utilizada durante o procedimento. [18-20]

Figura 6. Tipos comuns de fotoiniciadores.



Fonte: Autoria própria.

1.3. FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores apresentam bandas de absorção que se estendem desde a região do ultravioleta (UV) até o visível e, em alguns casos, ao infravermelho próximo (NIR). Essas bandas correspondem, principalmente, à transições eletrônicas do tipo HOMO-LUMO, promovidas pela absorção de fótons pelas diferentes funcionalidades químicas presentes em

suas estruturas. [14] Para um desempenho eficiente, o espectro de absorção do fotocatalisador (PC) deve estar adequadamente ajustado ao espectro de emissão da fonte de luz utilizada, além de exibir altos valores de coeficiente de extinção molar (ϵ_{max}). Portanto, a seleção do fotocatalisador está diretamente associada ao tipo de fonte de luz adotada, como lâmpadas convencionais, LEDs ou lasers de diodo. [14]

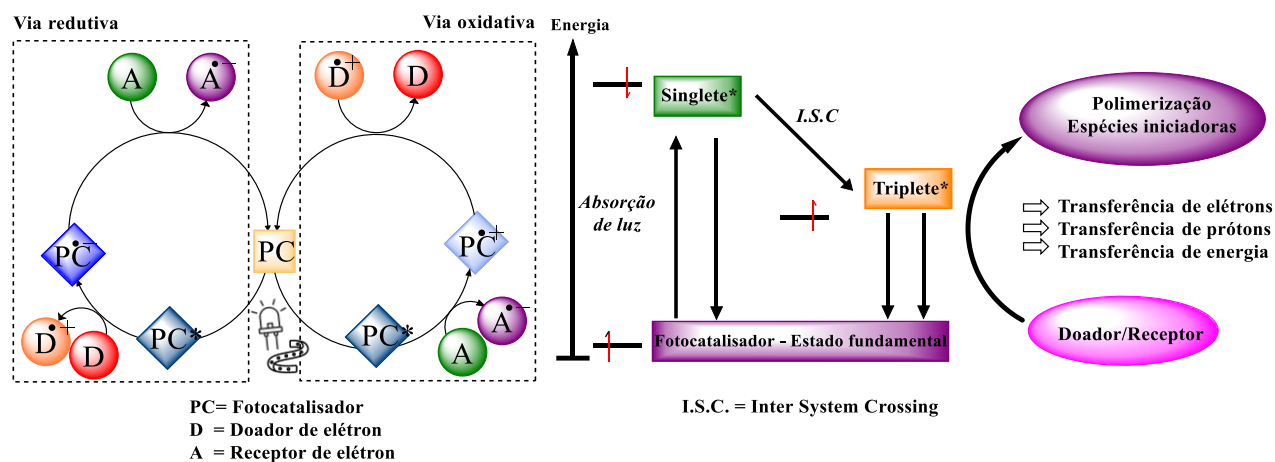
Grande parte dos fotocatalisadores utilizados em síntese orgânica é composta por estruturas metálicas. Com a crescente uso da fotocatálise como estratégia promissora para reações de polimerização, compostos de coordenação e organometálicos vêm ganhando destaque como fotoiniciadores, principalmente devido à sua elevada eficiência na absorção de luz visível. Essa característica os torna compatíveis com fontes luminosas acessíveis e de baixa intensidade, como LEDs e até mesmo a radiação solar. [21]

Para exercer sua função, o fotocatalisador deve conter pelo menos um grupo cromóforo, uma unidade estrutural sensível à luz, capaz de absorver fótons e gerar espécies reativas, como radicais livres ou cátions, que iniciam a reação de polimerização. As propriedades fundamentais que determinam o desempenho de um fotocatalisador em processos de fotopolimerização incluem a capacidade de absorção de luz, os potenciais redox adequados, a estabilidade (ou tempo de vida) dos estados excitados gerados e a eficiência de regeneração do catalisador durante o ciclo fotocatalítico. [3, 14]

A fotopolimerização pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos químicos, envolvendo tanto reações de oxidação quanto de redução. Nesse contexto, a luz atua como agente excitador dos fotocatalisadores redox, promovendo processos de transferência eletrônica com os aditivos presentes no sistema. [7, 11, 14, 22] Quando excitado pela absorção de fótons, o fotocatalisador atinge o estado excitado, ocorrendo uma transição eletrônica do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO), o que o torna capaz de participar de transferências eletrônicas.

Uma das principais vantagens dos sistemas baseados em fotocatálise redox é sua alta eficiência na iniciação da polimerização mesmo sob condições brandas. Isso se deve ao fato de que o fotocatalisador é regenerado durante o processo, o que permite o uso de quantidades reduzidas do material catalítico. [14, 22] O ciclo catalítico correspondente é ilustrado na Figura 7, evidenciando que o fotocatalisador (PC) pode ser regenerado pela adição de um agente redutor ou oxidante, uma vez que, após a excitação, o PC reage de forma mais eficiente com tais espécies. [14]

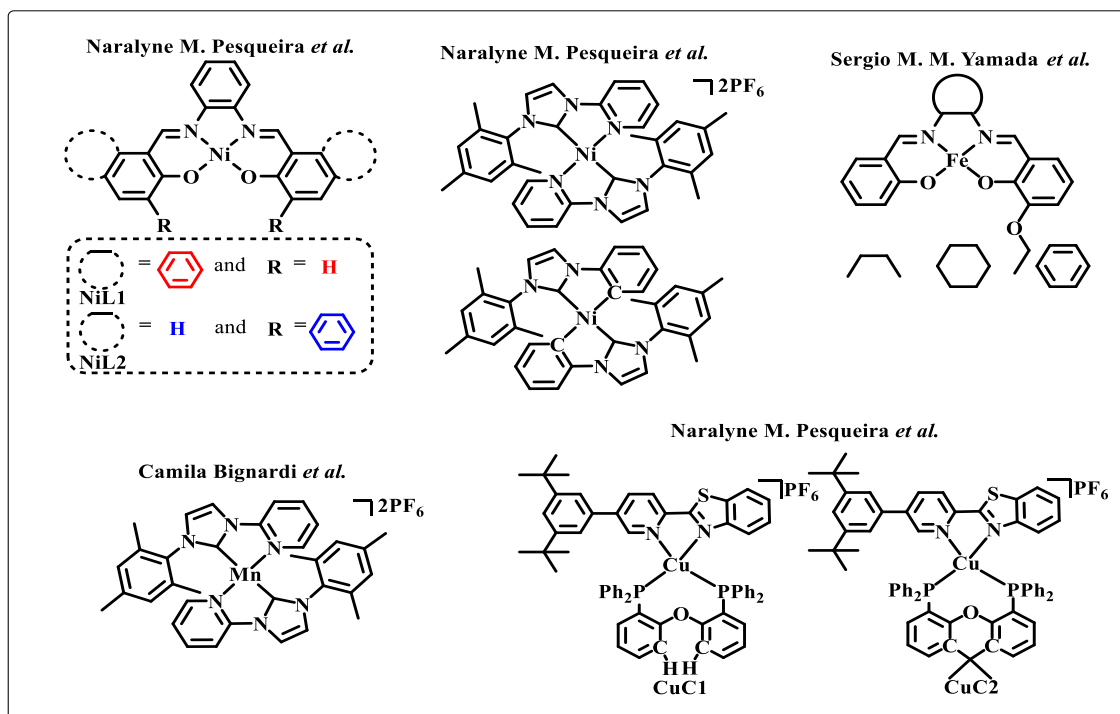
Figura 7. Vias catalíticas das reações redox redutivas e oxidativas e o diagrama simplificado de Jablonski de um fotocatalisador.



Fonte: Adaptado de[14].

Diversos complexos metálicos têm sido explorados como fotocatalisadores em sistemas de fotopolimerização, incluindo aqueles baseados em metais como ferro (Fe^{III}), manganês (Mn^{II}), níquel (Ni^{II}) e cobre (Cu^{I}). Como exemplos, a Figura 8 apresenta complexos metálicos sintetizados e investigados pelo nosso grupo de pesquisa, os quais têm demonstrado desempenhos promissores em diferentes formulações. [14, 22-25]

Figura 8. Fotocatalisadores utilizados pelo grupo LaCOM para fotopolimerização.



Fonte: Autoria própria.

Conforme já mencionado, a literatura destaca uma melhoria significativa na eficiência da fotopolimerização com o uso de sistemas de fotoiniciadores compostos por três componentes, nos quais um dos compostos atua como regenerador do fotoiniciador durante a reação. Essa estratégia caracteriza esses sistemas como verdadeiros fotocatalisadores, permitindo a utilização de menores quantidades de iniciador e/ou menor intensidade luminosa, graças ao aumento da fotossensibilidade do sistema. [14]

1.4. NÍQUEL (NI)

Os precursores catalíticos de níquel desempenham um papel crucial no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para a polimerização. A descoberta desses novos sistemas reacendeu o interesse na área de polimerização, permitindo a utilização de outros metais, como paládio, ferro e cobalto. Com isso, tornou-se possível produzir polímeros de alta massa molecular, algo que antes era restrito aos metais de transição dos grupos iniciais da tabela periódica, como titânio, Zircônio, Háfnio, Vanádio e Crômio. [26]

Considerando as características do níquel, ele é o primeiro elemento da Tabela Periódica e faz parte da primeira série dos metais de transição. O níquel possui número atômico 28 e sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Sua massa atômica é de 58,69 unidades de massa atômica (u). [27]

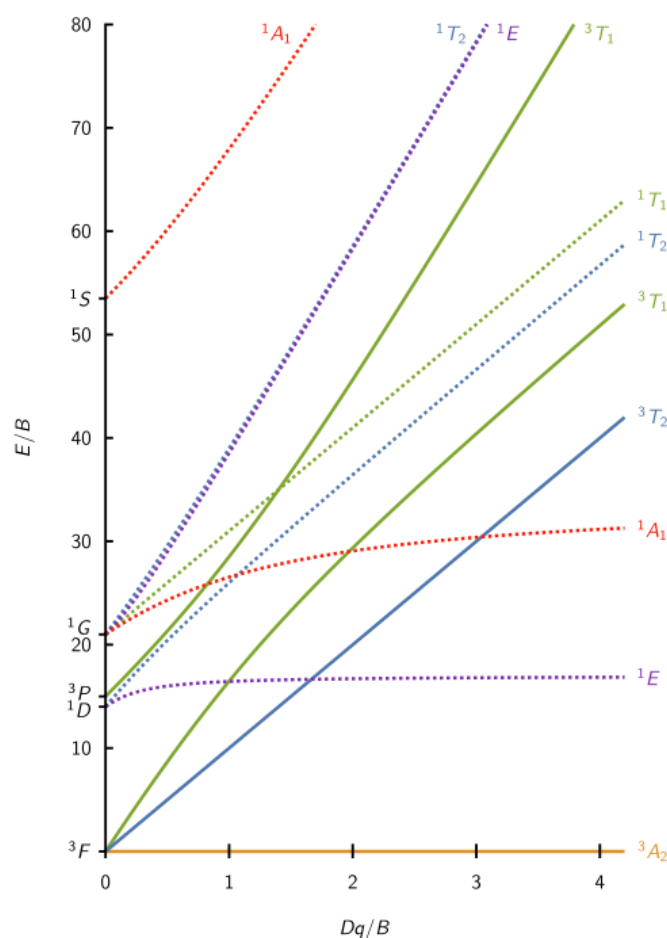
O níquel (Ni) é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, caracterizado como metal de alto número atômico, de densidade de 8,5 g/cm³. O estado de oxidação mais frequente é o Ni^{2+} , porém outros estados podem ser encontrados, como o Ni^{3+} e o Ni^{4+} . Geralmente o níquel é encontrado junto ao ferro nos minerais goethita, como na limonita de níquel e ferro, $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ou sulfetos magmáticos como a pentlandita, $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$. [27] Entre os diversos compostos usados como fonte de Ni(II), os mais importantes são o óxido de níquel (NiO), o hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), o sulfeto de níquel (Ni_3S_2) e o cloreto de níquel (NiCl_2). Os sais de níquel formados com ácidos orgânicos fortes são solúveis em água, enquanto os sais de níquel de ácidos inorgânicos fracos são insolúveis. [26]

Em um complexo octaédrico, os orbitais d do íon metálico sofrem influência direta da aproximação dos ligantes. Essa interação gera repulsão eletrostática entre os pares de elétrons dos ligantes e a densidade eletrônica dos orbitais d do metal, resultando no desdobramento desses orbitais em dois conjuntos de diferentes energias. Os orbitais $d_{x^2 - y^2}$ e d_{z^2} , pertencentes ao conjunto e_g , estão orientados diretamente em direção aos ligantes e, por isso, experimentam maior repulsão, tornando-se energeticamente menos estáveis. Em contrapartida, os orbitais $d_{x^2 - y^2}$

y_2 e d_{z^2} , pertencentes ao conjunto t_{2g} , encontram-se orientados entre os ligantes e, consequentemente, são menos afetados por sua presença, permanecendo em níveis de energia mais baixos. A diferença de energia entre os conjuntos e_g e t_{2g} é denominada desdobramento do campo cristalino octaédrico, representada por Δ_o (ou Δ_{oct}); em referências mais antigas, essa grandeza é frequentemente expressa como $10Dq$. Essa descrição constitui a base da Teoria do Campo Cristalino e permite compreender, de maneira simples, o desdobramento dos orbitais d em compostos de coordenação. [28]

A interpretação dessas transições pode ser aprofundada por meio dos diagramas de Tanabe-Sugano, que relacionam a energia dos estados eletrônicos de íons metálicos d^n com a intensidade do campo ligante. Para íons $Ni(II)$, d^8 , em geometria octaédrica (Figura 9) [28], esse diagrama permite correlacionar as bandas observadas experimentalmente nos espectros UV-Vis com as transições eletrônicas esperadas para essa configuração.

Figura 9. Diagrama de Tanabe-Sugano para complexos octaédricos com configuração eletrônica d^8 .



Fonte: Adaptado de [28].

1.5. HISTÓRICO DO GRUPO

O Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) trabalhou entre 2018 e 2020 com polimerizações térmicas, utilizando o monômero acetato de vinila e o iniciador AIBN (Azobisisobutyronitrile). Durante esse período, foram realizados estudos com complexos metálicos de cobalto(II), níquel(II) e manganês(II), coordenados a ligantes de base de Schiff, aplicados em diferentes fotopolimerizações, como CMRP e OMRP.

A partir de 2021, os trabalhos publicados pelo grupo LaCOM passaram a focar em polimerizações fotoquímicas, especificamente na aplicação de complexos de Co(II) e Ni(II) na foto-OMRP. Foram utilizados LEDs com diferentes comprimentos de onda para clivar as ligações do fotoiniciador e do metal-carbono. O primeiro artigo desta série foi intitulado “*Reversible photogenerated-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Co^{II} Salen-type complexes*”. [29] Nesse estudo, complexos de Co(II) coordenados a bases de Schiff simétricas e não simétricas foram avaliados na foto-OMRP utilizando o monômero acrilato de butila e o fotoiniciador TPO (difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina óxido). Em 2022, foi publicado o artigo “*Photoinduced organometallic radical polymerization of acrylates mediated by Co^{II} complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands*”, que explorou novos complexos de Co(II) com bases de Schiff não simétricas na foto-OMRP. Nesse trabalho, foram analisados os efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes com diferentes substitutos na foto-OMRP do acrilato de metila. [30] Em 2023, o artigo “*Visible light-induced radical polymerization of vinyl acetate mediated by N₂O₂ Schiff-base organonickel complexes*” [31] foi publicado, avaliando quatro complexos de Ni(II) na foto-OMRP do acetato de vinila, demonstrando um bom controle. [31] Assim, a polimerização via fotoquímica mostrou resultados promissores, permitindo estudos de polimerização on/off e copolimerização em bloco.

Também foi publicado o artigo “*Well-defined non-symmetric NHC-iron(III) catalyst for photoinduced atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate*”; neste trabalho, foi desenvolvido e caracterizado um novo catalisador à base de ferro(III) com ligante NHC bidentado para a polimerização radicalar por transferência de átomo fotoinduzida (foto-ATRP) do metacrilato de metila (MMA). [32] Outro trabalho intitulado como “*Photo-induced organomanganese-mediated radical polymerization of acrylates under LED irradiation*” foi publicado

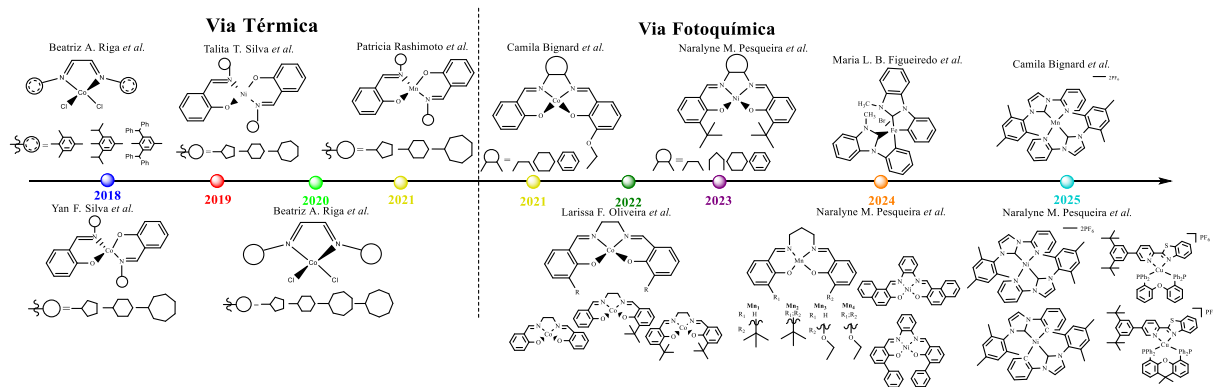
e nele foram sintetizados e caracterizados quatro complexos de manganês(II) com ligantes de base de Schiff, e avaliado sua eficácia como mediadores na polimerização radicalar mediada por organometálicos fotoinduzidos (*foto-OMRP*) sob irradiação de LED. [33]

Ainda em 2024, o grupo publicou o artigo “*Advancing photopolymerization and 3D printing: High-Performance Ni(II) complexes bearing N₂O₂ Schiff-base ligands as photocatalysts*” onde foram sintetizados e caracterizados dois complexos de Ni(II) utilizando ligantes de base de Schiff. Esses complexos foram avaliados como fotocatalisadores para a fotopolimerização radicalar livre sob luz violeta e verde e o melhor sistema foi aplicado com sucesso na fotopolimerização e na impressão 3D. [34]

Atualmente, no ano de 2025, foi publicado um artigo intitulado “*Heteroleptic Copper(I) Complexes with Pyridine-Benzothiazole Ligands as Photocatalysts for Free Radical Photopolymerization and 3D Printing*”; nesse trabalho os complexos de Cu(I) foram aplicados como fotocatalisadores em reações de fotopolimerização radicalar e utilizados em impressão 3D. [35] Ainda nesse ano, um estudo sobre complexos de Ni-NHC foram comparados com complexos de bases de Schiff, destacando diferenças nas propriedades e no desempenho como fotocatalisadores ainda na aplicação em impressão 3D; esse trabalho foi publicado com o título “*Visible light-promoted nickel-NHC photocatalysts for free radical photopolymerization and 3D printing application*”. [36]

O grupo vem trabalhando com complexos de Mn(II), Fe(II) e Ni(II) com ligantes de base de Schiff e NHCs não simétricos para serem aplicados em *foto-OMRP*, CRP2 e FRP. Estudos de fluorescência estão sendo realizados para caracterizar esses complexos e avaliar a influência dos aditivos na fotopolimerização, especialmente na operação dos complexos como fotocatalisadores da fotopolimerização. A Figura 10 apresenta uma linha do tempo de trabalhos publicados pelo grupo LaCOM.

Figura 10. Evolução cronológica das publicações feitas pelo grupo de pesquisa LaCOM.



Fonte: Autoria própria.

Em 2023, durante minha iniciação científica, que durou um ano, desenvolvi um trabalho voltado à síntese e caracterização de novos complexos de Ni(II) com ligantes do tipo base de Schiff, com o objetivo de avaliá-los como potenciais mediadores em processos de polimerização por organometálicos mediados por luz (*foto-OMRP*). Esse projeto proporcionou uma base sólida no estudo de complexos metálicos, especialmente envolvendo o íon níquel (II), além de despertar meu interesse pela área de fotopolimerização. Dando continuidade a essa linha de pesquisa, permaneci trabalhando com complexos de níquel ao longo do mestrado, aprofundando os estudos de complexos de Ni(II) como fotocatalisadores em processos de fotopolimerização radicalar livre (FRP).

1.6. PROPOSTA DO ESTUDO

O trabalho envolveu a síntese e caracterização de novos complexos de Ni(II) coordenados a ligantes heterocíclicos derivados de fenantrolina, sendo três deles inéditos, bem como a investigação de dois complexos previamente reportados, visando suas aplicações como fotocatalisadores em processos de fotopolimerização radicalar livre (FRP). A pesquisa buscou explorar as propriedades fotoquímicas desses complexos, avaliando sua eficiência em sistemas fotoiniciadores de três componentes sob irradiação com LEDs em diferentes comprimentos de onda. Além disso, o estudo envolveu a síntese e caracterização estrutural dos ligantes e complexos metálicos por técnicas espectroscópicas, como FTIR, UV-Vis, RMN, ESI e fluorescência, permitindo compreender a influência da coordenação metálica no desempenho fotocatalítico dos compostos.

Nesse contexto, este estudo tem como pretensão contribuir para o avanço da fotopolimerização mediada por metais de transição, propondo sistemas mais eficientes, acessíveis e potencialmente aplicáveis em áreas como revestimentos, materiais fotocuráveis e impressão 3D. A utilização de complexos de níquel se destaca pelo interesse crescente em fotocatalisadores baseados em metais mais abundantes e de menor custo, associados à possibilidade de ativação sob luz visível e condições brandas de reação. Dessa forma, a dissertação se insere em uma linha de pesquisa voltada ao desenvolvimento de materiais funcionais e tecnologias sustentáveis aplicadas à química de polímeros e à fotocatalise.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar complexos de Ni(II) coordenados por compostos heterocíclicos como fotocatalisadores da Fotopolimerização Radicalar.

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

- ❖ Sintetizar e caracterizar os ligantes Imd, Imd-ph, Imd-*terc*, FenPrz e FenPrz-ph por FTIR, UV-Vis, RMN para serem utilizados na síntese dos complexos de Ni(II);
- ❖ Sintetizar e caracterizar os complexos metálicos Ni-Imd, Ni-Imd-ph, Ni-Imd-*terc*, Ni-FenPrz e Ni-FenPrz-ph coordenados aos ligantes por FTIR, UV-Vis, espectroscopia de fluorescência;
- ❖ Avaliar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos sintetizados;
- ❖ Aplicar na FRP em diferentes condições sob irradiação com LEDs em 365 nm, 390 nm e 405 nm;
- ❖ Investigar a interação entre fotocatalisador e aditivos (Iod, Ph-Br e EDB).

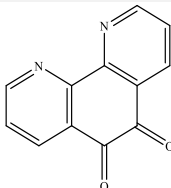
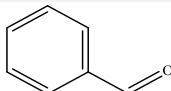
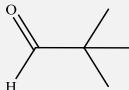
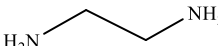
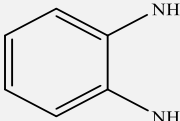
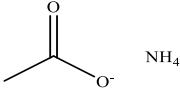
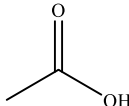
3. PARTE EXPERIMENTAL

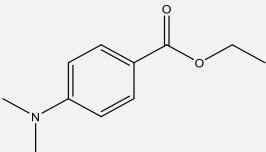
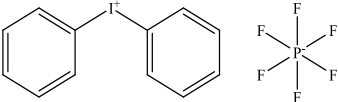
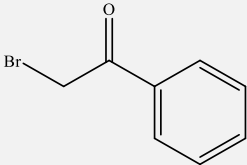
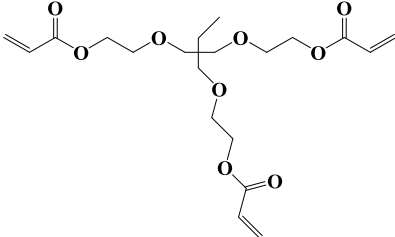
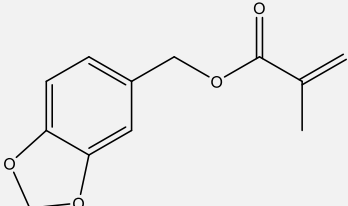
3.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

As caracterizações dos ligantes e complexos foram realizadas predominantemente por meio das técnicas de espectroscopia de FTIR, UV-Vis e RMN de ^1H . Para a obtenção dos espectros de RMN de ^1H , foi utilizado clorofórmio deuterado, DMSO- d_6 e metanol, com o trimetilsilano (TMS) como padrão interno. O acompanhamento da fotopolimerização radicalar livre foi totalmente feito utilizando o espectrômetro FTIR e fitas de LED de diferentes comprimentos de onda.

As propriedades dos reagentes empregados estão detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos reagentes utilizados.

Reagente	M.M (g/mol)	Estrutura/fórmula	Pureza
1,10-fenantrolina-5,6-diona	210,19		98%
Formaldeído	30,03	=O	95%
Benzaldeído	106,12		99%
Terc-Butilaldeído	86,07		
Etilenodiamina	60,10		$\geq 99\%$
<i>o</i> -fenilenodiamina	108,10		99,5%
Acetato de amônio	77,08		98%
Hidróxido de amônio	35,04	NH_4OH	30%
Ácido acético	60,05		99%
Cloreto de níquel hexahidratado	237,69	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%
Hexafluorofosfato de potássio	183,93	KPF_6	98%

Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDB)	193,24		≥99%
Hexafluorofosfato de difeniliodônio (Iod)	426,08		≥98%
Brometo de fenacila (Ph-Br)	199,04		98%
Triacrilato de trimetilolpropano (TMPETA)	296,32		98%
Metacrilato de piperonila	220,07		

Fonte: Autoria própria.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES

3.2.1. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV com Transformada de Fourier – (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional de absorção na faixa do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, com módulo ATR de diamante. As medições foram realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de $\pm 2,0 \text{ cm}^{-1}$ e 120 varreduras. Este equipamento está disponível no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da UNESP.

As reações de fotopolimerização foram realizadas no FTIR, permitindo o monitoramento contínuo do estiramento característico do TMPETA, em torno de 1636 cm^{-1} . A observação das bandas de absorção no infravermelho do monômero e/ou do polímero possibilita

o acompanhamento em tempo real e de forma dinâmica do processo de fotopolimerização. O grau de conversão, α , é calculado pela equação 1.

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

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

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - (RMN)

As medidas de RMN foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker modelo Avance III HD 600 MHz (14,1 T), disponível na Central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de química da UNESP, em Araraquara. Os espectros foram adquiridos utilizando as amostras solubilizadas em CDCl_3 , DMSO- d_6 ou MeOH.

3.2.3. Espectroscopia de massas ESI-MS

As medidas de massas foram realizadas utilizando um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Acoplado a Detector de Arranjo de Fotodiodos e Espectrômetro de Massas com Armadilha de íons (HPLC-DAD-ESI-IT-MS) da marca Thermo e modelo HPLC Acella 600 / IT-MS LTQ-XL. Este equipamento pertence à UNESP de Bauru.

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

Os espectros UV-Vis foram obtidos com o equipamento disponível no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), do Departamento de Química e Bioquímica da FCT/UNESP. A análise foi realizada na faixa espectral de 800 a 200 nm, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV2600. As soluções foram preparadas com concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando metanol como solvente, e medidas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

3.2.5. Espectroscopia de fluorescência

As medições de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo RF-6000, equipado com uma lâmpada pulsante de Xenônio de 9,9 Watts para análise de fluorescência e fosforescência. A excitação ocorreu no intervalo de 200 a 800 nm, enquanto a emissão foi detectada entre 200 e 800 nm. O equipamento possui comando de ordem zero selecionável e uma fotomultiplicadora R928 PMT, que permite varreduras com sincronicidade e comprimento de onda constante ao longo de toda a faixa. As amostras foram analisadas em solução de metanol. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

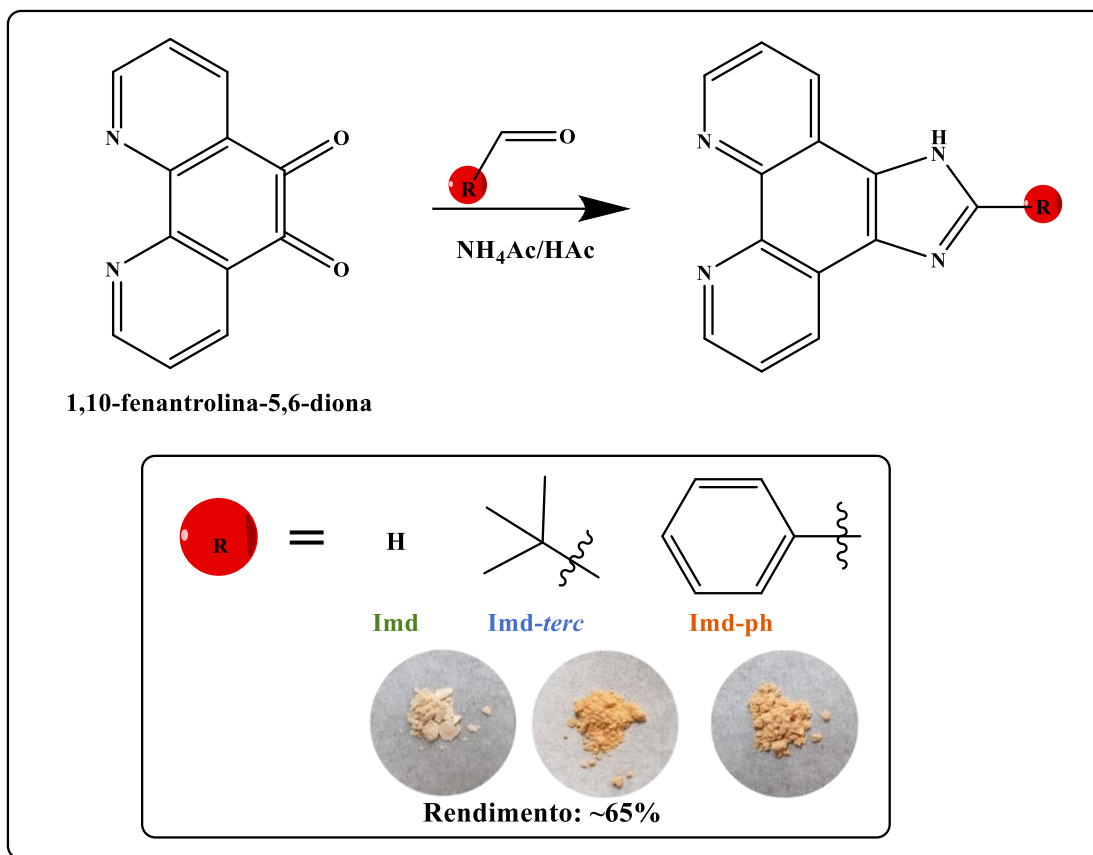
3.2.6. *Impressão 3D*

Os experimentos de Escrita a Laser Direta (DLW) foram realizados com um laser de diodo@405 nm controlado por computador ($I_0 \approx 110 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), utilizando um ponto focal de 50 μm para escrever um padrão 3D específico no ar. O equipamento encontra-se no IS2M, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse- França.

3.3. METODOLOGIA

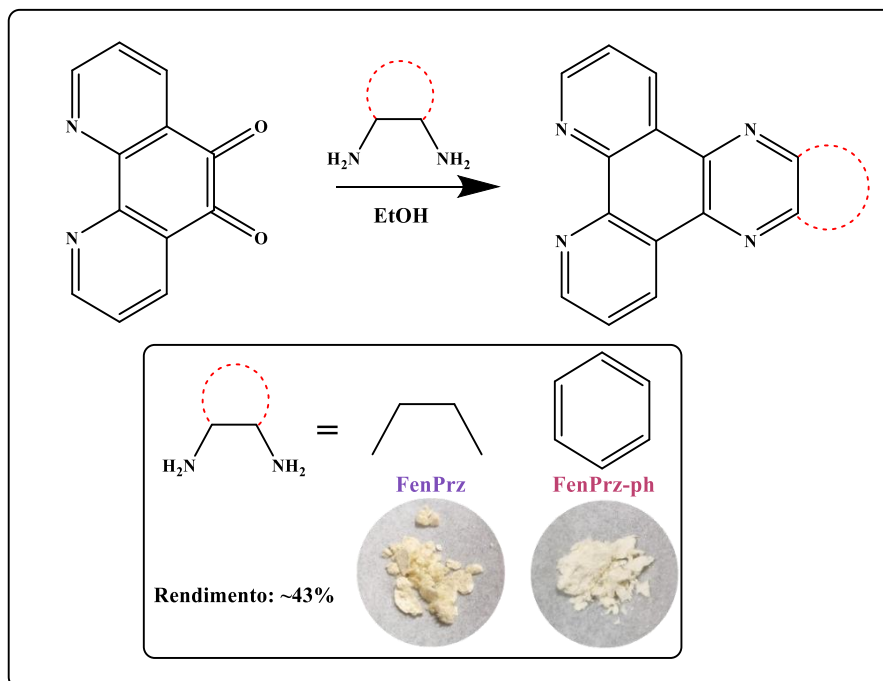
3.3.1. *Síntese geral dos ligantes*

Os ligantes imidazólicos foram sintetizados por meio da reação de condensação entre 0,50 mmol da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 0,50 mmol do aldeído específico para cada ligante, e 2,0 mmol de acetato de amônio, utilizando aproximadamente 10 mL do ácido acético glacial como solvente. Resultando em um rendimento aproximado de 65% para cada ligante.

Esquema 1. Síntese dos ligantes Imd, Imd-ph e Imd-terc.

Fonte: Autoria própria.

Para a síntese dos ligantes FenPrz e FenPrz-ph, utilizou-se 0,50 mmol de 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 0,25 mmol de uma diamina específica para cada ligante, 20 mL de etanol como solvente. Primeiramente, prepararam-se duas soluções distintas: uma solução etanólica contendo a diona e uma segunda solução etanólica com a diamina. A solução da diamina foi adicionada lentamente à solução de diona sob agitação constante. A reação foi realizada sob refluxo a 80 °C por 4 horas. Após o resfriamento da mistura, o sólido formado foi separado por filtração e, em seguida, recristalizado em etanol. Ambos ligantes obtiveram 43% de rendimento.

Esquema 2. Síntese dos ligantes FenPrz e FenPrz-ph.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2. Síntese do ligante Imd

O ligante Imd foi obtido por condensação entre 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,50 mmol), formaldeído (0,50 mmol) e acetato de amônio (2,0 mmol), em ácido acético glacial (10 mL) como solvente. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo por 2 horas. Após esse período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e diluído com cerca de 30 mL de água destilada. Em seguida, sob agitação constante, adicionou-se lentamente solução concentrada de hidróxido de amônio até atingir pH básico, promovendo a precipitação do produto. O sólido bege foi filtrado a vácuo, lavado abundantemente com água destilada e seco à temperatura ambiente e foi obtido um rendimento de 69%.

3.3.3. Síntese do ligante Imd-ph

Para a obtenção do ligante Imd-ph, foi utilizado benzaldeído (0,50 mmol) como fonte aldeídica, juntamente com 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,50 mmol) e acetato de amônio (2,0 mmol), em ácido acético glacial (10 mL). A reação foi conduzida sob refluxo por 2 horas. Após resfriamento, a mistura foi diluída com 30 mL de água destilada, seguida da adição gota a gota de solução concentrada de hidróxido de amônio sob agitação, até a completa precipitação do

produto. O sólido alaranjado formado foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até a eliminação do odor de ácido acético e seco à temperatura ambiente. O produto obtido apresentou um rendimento de 68% em relação ao rendimento teórico calculado.

3.3.4. Síntese do ligante *Imd-terc*

O ligante *Imd-terc* foi sintetizado a partir da reação entre 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,50 mmol), pivalaldeído (0,50 mmol) e acetato de amônio (2,0 mmol), empregando ácido acético glacial (10 mL) como solvente. A mistura foi mantida sob refluxo durante 2 horas. Após esse tempo, a solução foi resfriada e diluída com aproximadamente 30 mL de água destilada. A seguir, adicionou-se cuidadosamente solução concentrada de hidróxido de amônio, sob agitação constante, até a formação do precipitado. O sólido laranja foi coletado por filtração a vácuo, lavado com água destilada em excesso e seco à temperatura ambiente e apresentou um rendimento de 64%.

3.3.5. Síntese do ligante *FenPrz*

O ligante *FenPrz* foi sintetizado a partir da reação entre 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,50 mmol) e etilenodiamina (0,25 mmol) em meio etanólico. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo a 1,10-fenantrolina-5,6-diona dissolvida em 20 mL de etanol (solução 1). Em separado, a etilenodiamina foi solubilizada em 7 mL de etanol (solução 2). A solução 2 foi adicionada gota a gota à solução 1 sob agitação, e a mistura reacional foi mantida sob refluxo a 80 °C por 4 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o precipitado amarelo formado foi coletado por filtração e posteriormente purificado por recristalização em etanol. A massa do produto foi de 0,49707 g, o que representa 43% de rendimento.

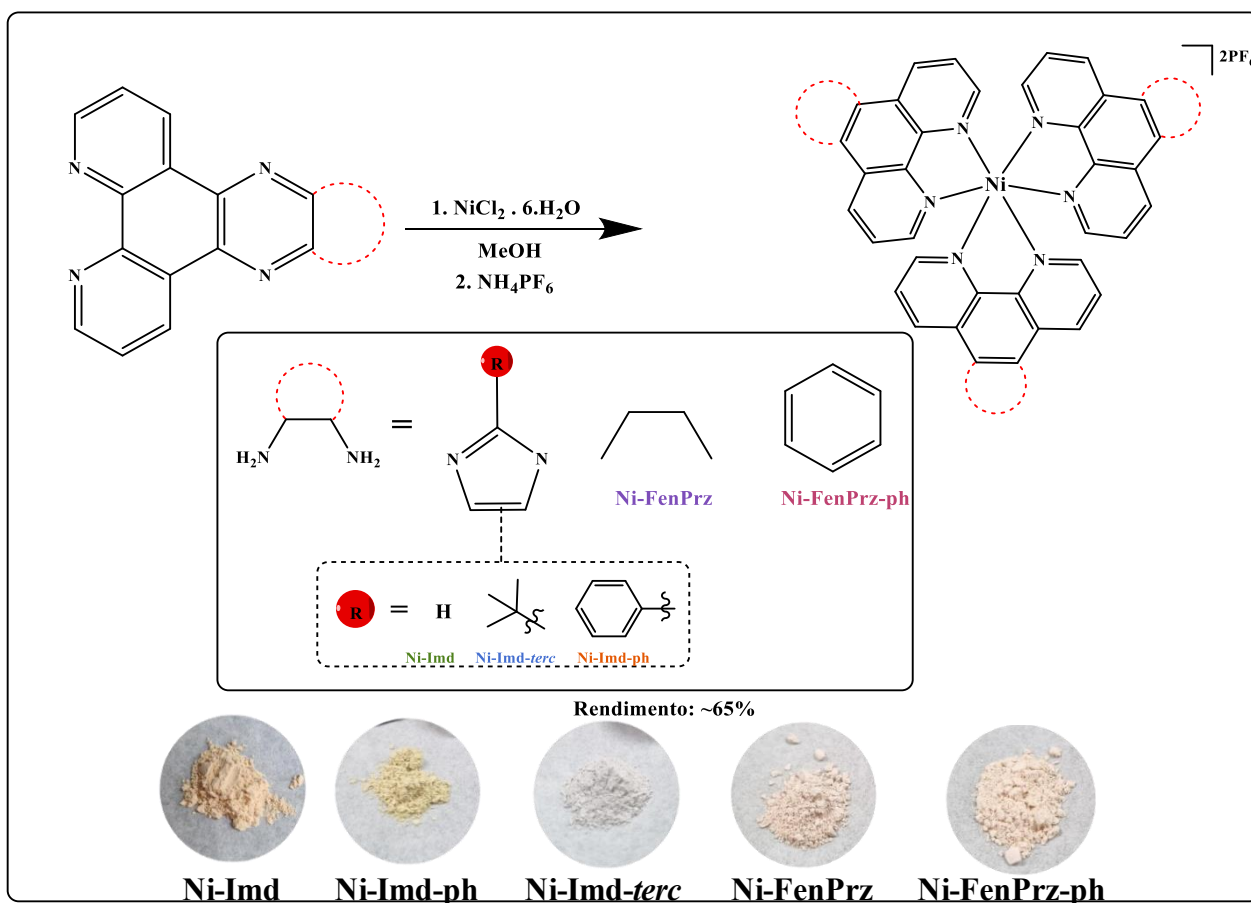
3.3.6. Síntese do ligante *FenPrz-ph*

A síntese do ligante *FenPrz-ph* foi realizada utilizando 1,10-fenantrolina-5,6-diona (0,50 mmol) e *o*-fenilenodiamina (0,25 mmol) como reagentes, em etanol como solvente. Primeiramente, preparou-se uma solução da fenantrolina em 20 mL de etanol (solução 1), e em outro recipiente, dissolveu-se *o*-fenilenodiamina em 7 mL de etanol (solução 2). A solução contendo *o*-fenilenodiamina foi adicionada lentamente à solução de fenantrolina sob agitação constante. A reação foi conduzida sob refluxo a 80 °C por 4 horas. Ao final do tempo de reação,

a mistura foi resfriada e o sólido amarelo claro obtido foi separado por filtração e purificado por recristalização em etanol. O produto obtido apresentou massa de 0,61272 g, que representa 43,4% de rendimento.

3.3.7. Síntese dos complexos

A síntese foi realizada em um balão de fundo redondo, onde foram adicionados o ligante (33 mmol), o cloreto de níquel(II) hexahidratado (17 mmol) e o KPF_6 (33 mmol). O solvente utilizado para dissolver os reagentes foi o metanol, que foi escolhido devido à sua capacidade de dissolver adequadamente os compostos envolvidos na reação. A mistura foi então aquecida em refluxo a 70 °C, mantendo-se sob agitação constante para garantir uma reação eficiente e homogênea. Esse processo de refluxo foi mantido por 24 horas, permitindo tempo suficiente para a reação ocorrer completamente. Conforme observado no Esquema 3., os sólidos obtidos referentes aos complexos Ni-Imd, Ni-Imd-*terc*, Ni-Imd-ph, Ni-FenPrz e Ni-FenPrz-ph apresentaram a coloração, respectivamente, laranja claro, cinza, verde claro, rosa claro e rosa claro e um rendimento de 65% aproximadamente.

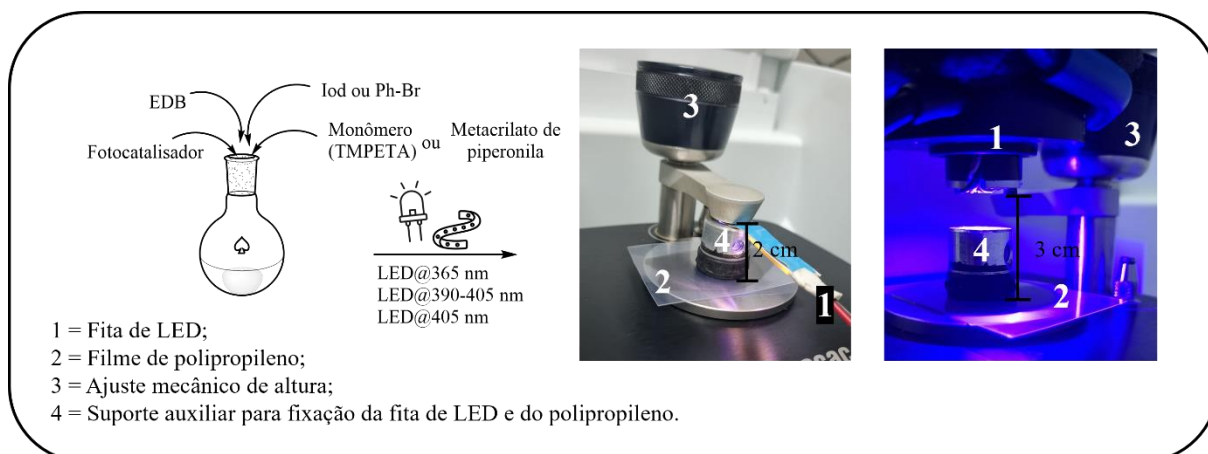
Esquema 3. Síntese dos complexos de Ni(II).

Fonte: Autoria própria.

3.3.8. Procedimento geral para a FRP

A fotopolimerização radicalar livre foi aplicada para o monômero TMPETA e o biomonômero Metacritalo de piperonila. A FRP do TMPETA foi realizada com os sistemas PC/Iod/EDB e PC/Ph-Br/EDB (sistemas de três componentes) para os cinco complexos. As formulações foram preparadas em três diferentes proporções em relação a massa de monômero (0,2%/1%/1%, 0,2%/2%/2% e 0,2%/3%/3% w/w/w para PC/Iod/EDB e PC/Ph-Br/EDB) e depositadas em filme de polipropileno (filme de 75 μm) (Esquema 4). Os sistemas foram irradiados com LED@365 nm, LED@390-405 nm e LED@405 nm.

Esquema 4. Procedimento geral da fotopolimerização radicalar livre no FTIR.



Fonte: Autoria própria.

3.3.9. Fontes de irradiação

As fontes de irradiação utilizadas foram LED@365 nm e LED@390–405 nm, ambos apresentando intensidade de luz incidente de aproximadamente $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ na superfície da amostra e distância de 2 cm entre a fonte emissora e a amostra. Além disso, foi utilizado um LED@405 nm com intensidade de luz incidente de $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ e distância de 3 cm entre a fonte de luz e a amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

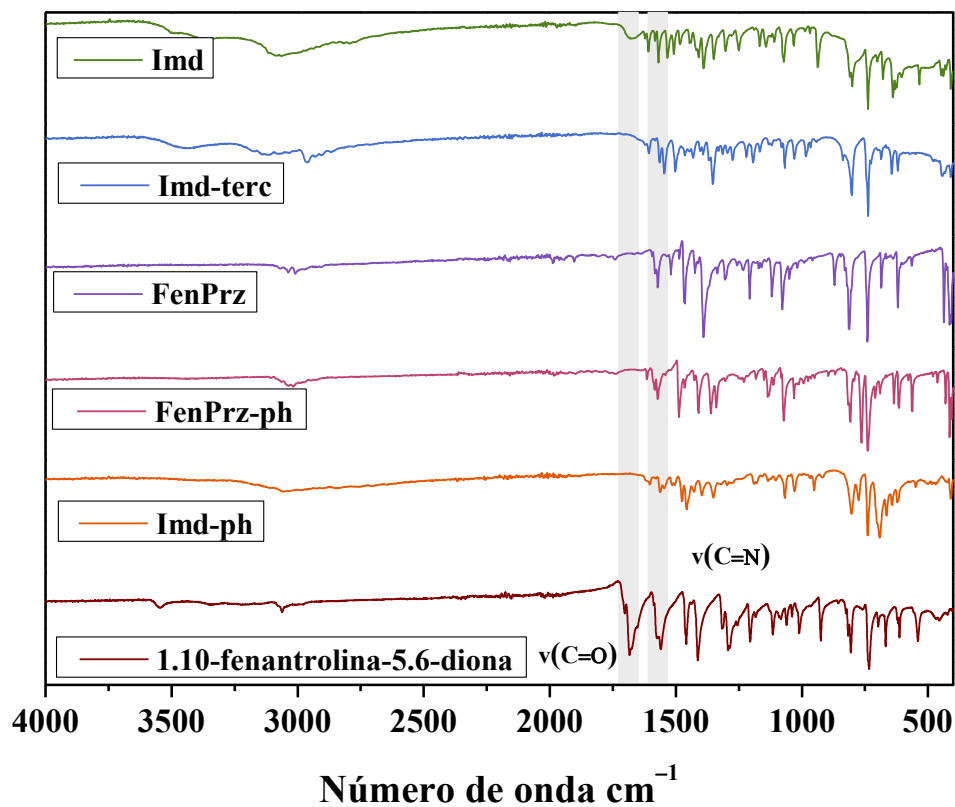
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE NI(II) POR FTIR

Para a síntese dos ligantes Imd, Imd-ph e Imd-*terc*, adotou-se a rota proposta por Akula *et al.* (2017)[37], considerada a mais adequada. Nessa metodologia, os ligantes imidazólicos foram obtidos por meio de uma reação de condensação entre a 1,10-fenantrolina-5,6-diona, o aldeído específico para cada ligante e acetato de amônio, utilizando ácido acético glacial como solvente. Os aldeídos empregados foram formaldeído, benzaldeído e *terc*-butilaldeído, correspondendo aos ligantes Imd, Imd-ph e Imd-*terc*, respectivamente.

4.2. ESPECTROSCOPIA NO IV (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi empregada para analisar os ligantes e seus respectivos complexos metálicos sintetizados, com o objetivo de identificar possíveis alterações nas bandas características, especialmente aquelas associadas aos grupos funcionais coordenantes. A Figura 11 apresenta a comparação entre o precursor 1,10-fenantrolina-5,6-diona e os ligantes sintetizados, destacando o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento da ligação C=O nos ligantes, observada no precursor em 1681 cm^{-1} . Além disso, observa-se nos ligantes obtidos, a permanência da banda referente ao estiramento da ligação C=N presentes em compostos aromáticos. [38]

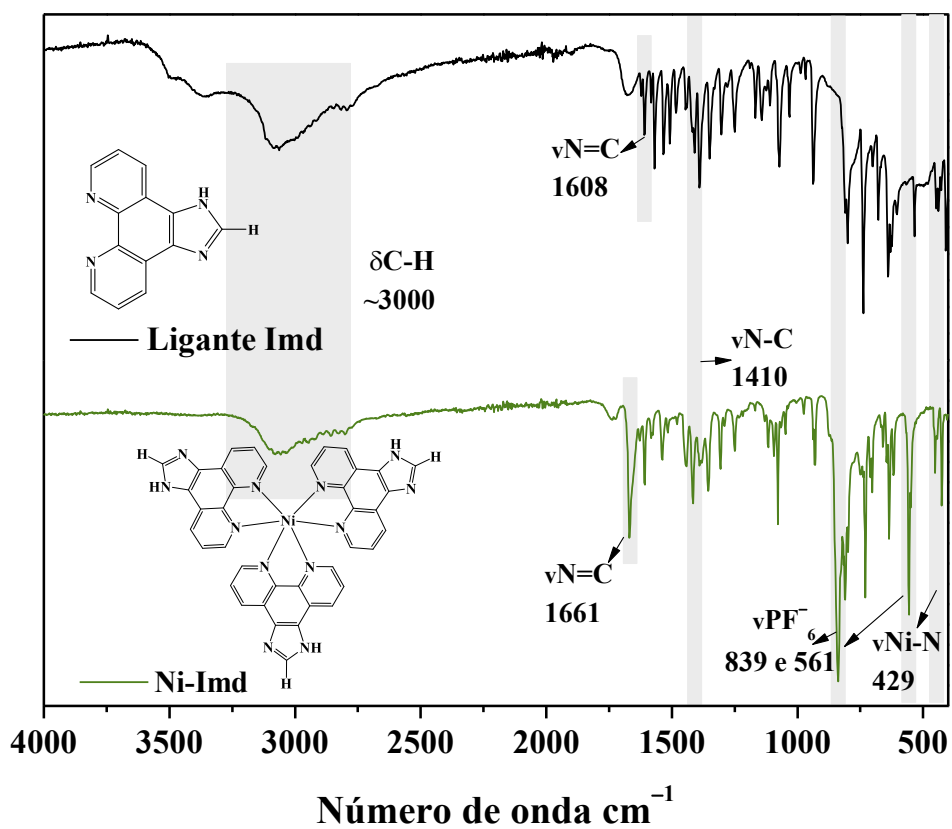
Figura 11. Comparação dos espectros vibracionais de absorção da região do infravermelho entre o precursor e os ligantes sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

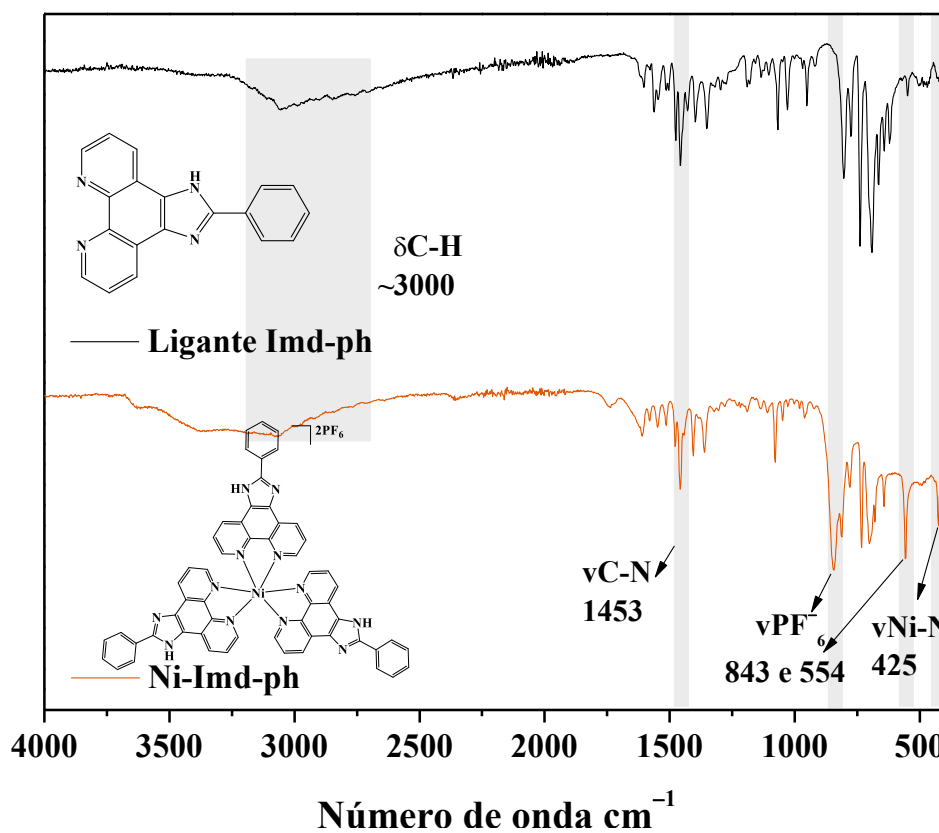
As Figuras 12-16 apresentam os espectros FTIR obtidos para cada par ligante/complexo, permitindo uma comparação direta das principais bandas de absorção.

Figura 12. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd, e seu respectivo complexo Ni-Imd.



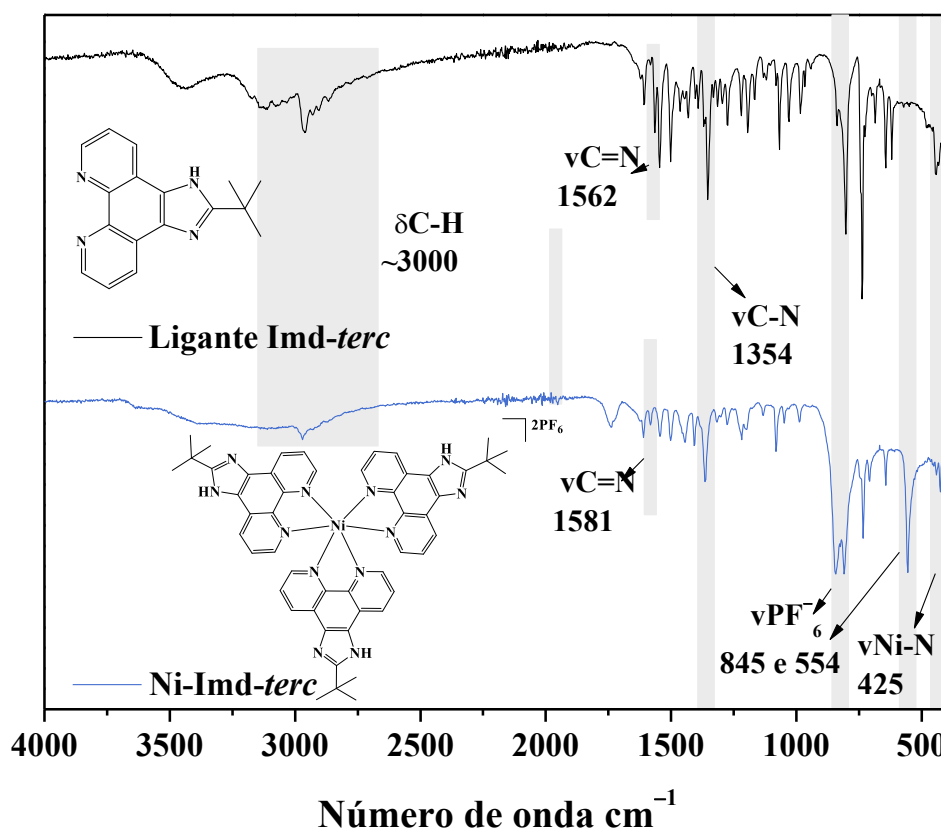
Fonte: Autoria própria.

Figura 13. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd-ph, e seu respectivo complexo Ni-Imd-ph.



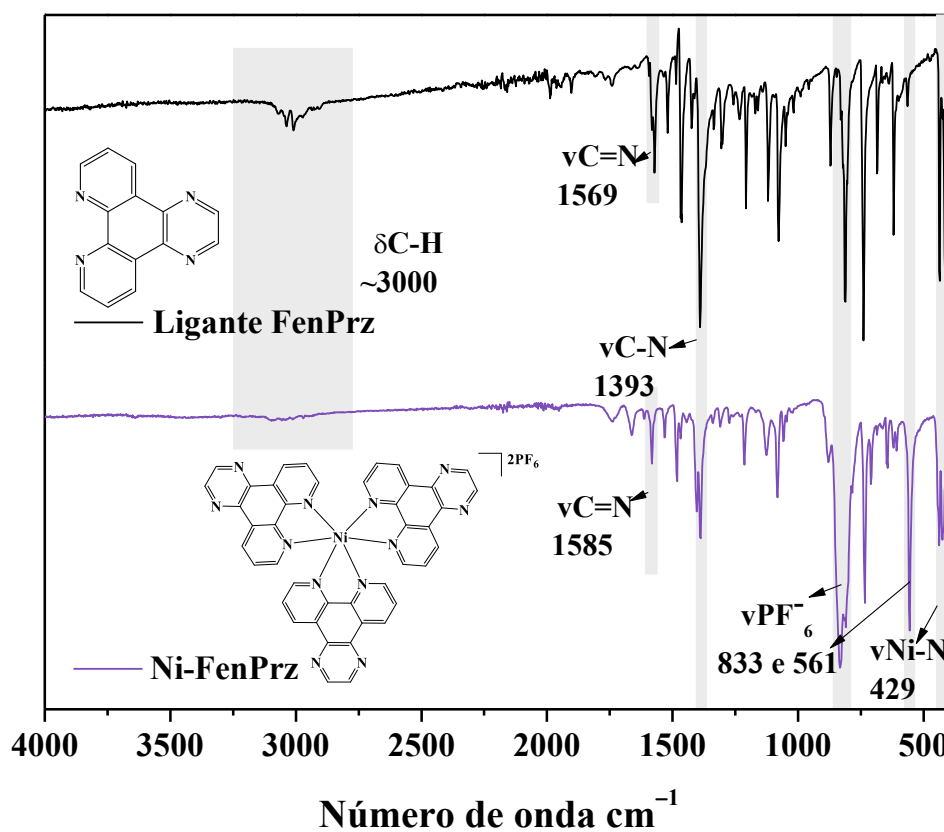
Fonte: Autoria própria.

Figura 14. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante Imd-*terc*, e seu respectivo complexo Ni-Imd-*terc*.



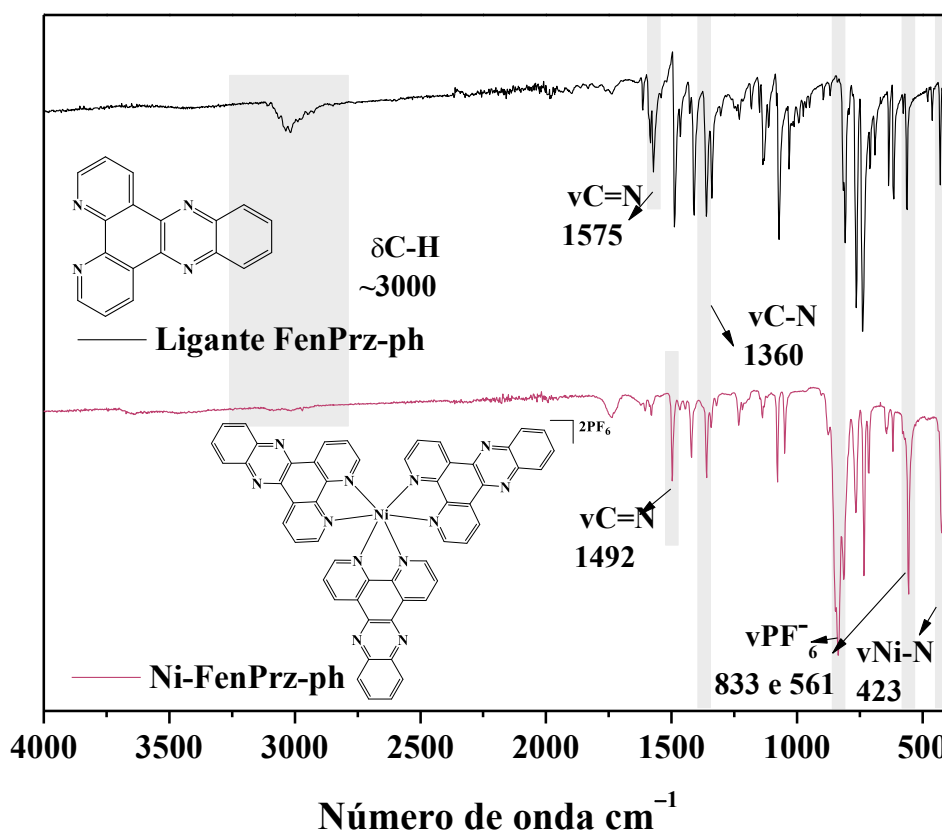
Fonte: Autoria própria.

Figura 15. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante FenPrz, e seu respectivo complexo Ni- FenPrz.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o ligante FenPrz-ph, e seu respectivo complexo Ni- FenPrz-ph.



Fonte: Autoria própria.

De modo geral, os espectros FTIR dos complexos, cujos dados estão representados na Tabela 2, apresentam perfis semelhantes aos dos ligantes, embora sejam observadas alterações relevantes. As bandas de $\delta(\text{C-H})$ aromático na região de 3000 cm^{-1} teve um pequeno deslocamento para maiores números de onda. [39] Já na região de $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações de $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, observa-se um leve deslocamento nos complexos, o que reflete uma perturbação eletrônica nesses grupos em decorrência da ligação com o metal. O deslocamento e a diminuição da intensidade da banda referente à vibração de $\nu(\text{C=N})$ também indica a participação dos átomos de nitrogênio da 1,10-fenantrolina-5,6-diona dos ligantes na coordenação ao íon Ni(II) . [40] Além disso, a presença de uma banda em 840 cm^{-1} e outra em 560 cm^{-1} no complexo, ausentes no ligante, confirma a presença do ânion PF_6^- , atuando como contra-íon e reforçando a formação de um complexo catiônico. Por fim, destaca-se o surgimento de uma banda na região de $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ nos complexos, ausente nos espectros dos ligantes, atribuída à vibração $\nu(\text{Ni-N})$, confirmando a formação da ligação metal-ligante. [24, 39, 41] Esses resultados dão indícios de uma preparação bem-sucedida dos complexos.

Tabela 2. Resumo dos valores das bandas características dos espectros de absorção na região do infravermelho comparando os ligantes e os complexos.

Faixa (cm ⁻¹)	Atribuição Vibracional	Ligantes	Complexos	Observações
3100 – 3000	$\delta(\text{C-H})$ aromático	Presente	Presente	Sem grandes alterações
1600 – 1500	$\nu(\text{C=N})$ / $\nu(\text{C=C})$	Intensa	Leve deslocamento	Coordenação ao metal
~840 e ~560	$\nu(\text{P-F})$	Ausente	Presente	Presença do ânion PF_6^-
500 – 400	$\nu(\text{Ni-N})$	Ausente	Nova banda presente	Formação de ligação metal-nitrogênio

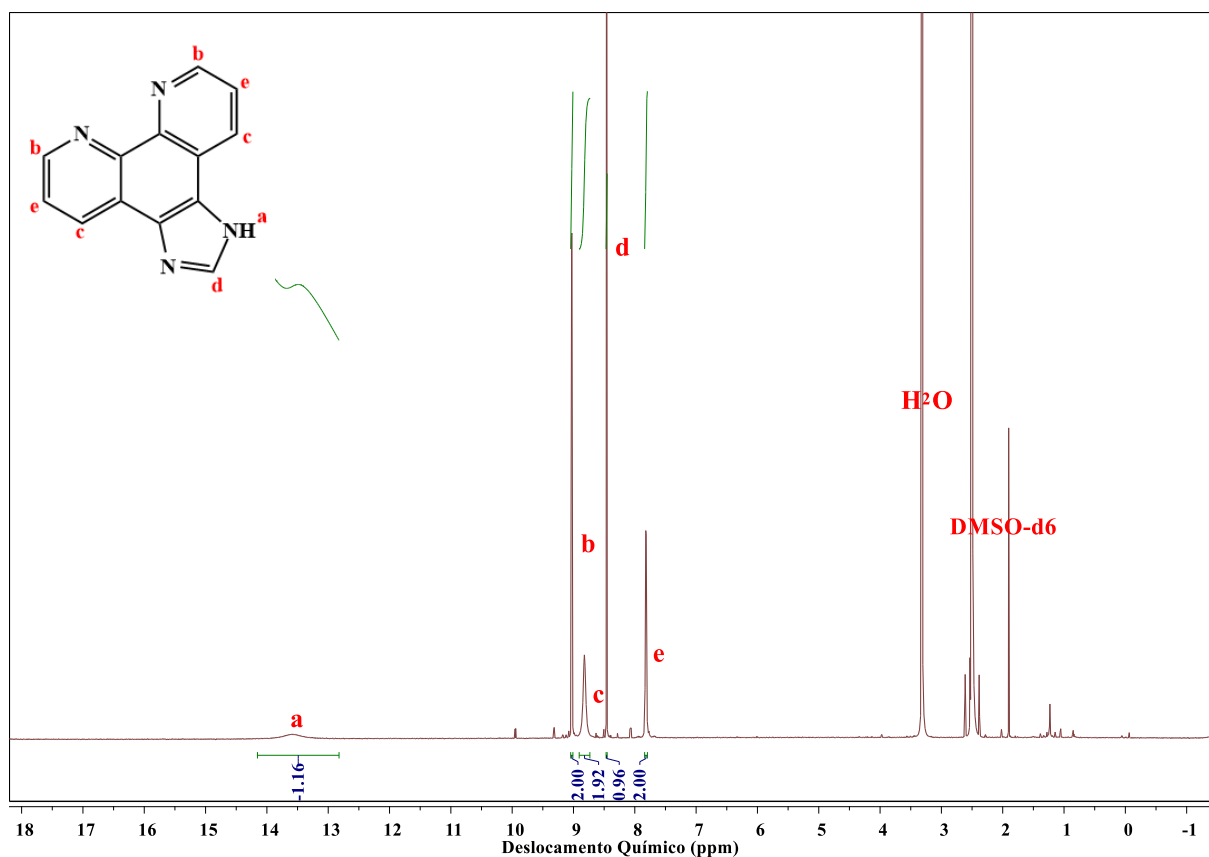
Fonte: Autoria própria, [32]

4.3. ESPECTROS RMN DE ¹H

A análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) dos ligantes sintetizados foi realizada utilizando DMSO-d₆, metanol e CDCl₃ com o objetivo de confirmar a formação dos compostos desejados e verificar sua pureza estrutural.

Ao analisar o espectro de RMN do ligante Imd apresentado na Figura 17, é possível identificar os sinais correspondentes aos diferentes hidrogênios presentes na estrutura. O sinal referente ao próton do anel imidazólico (ligação C-H do imidazol) aparece deslocado para 8,5 ppm, o que é consistente com a natureza eletronegativa do sistema heteroaromático e a desblindagem causada pelo nitrogênio adjacente. [39]

Figura 17. Espectro de RMN de ^1H para ligante Imd em DMSO- d_6 .



Fonte: Autoria própria.

Os prótons aromáticos pertencentes ao sistema da fenantrolina apresentam deslocamentos distintos, de acordo com o ambiente químico local. Os hidrogênios marcados como “c” aparecem na região de 8,75 ppm, o que se justifica pelo fato de estarem localizados entre dois átomos de nitrogênio, ambos eletronegativos, promovendo uma maior desblindagem desses núcleos e, consequentemente, um deslocamento para regiões de maior valor de δ .

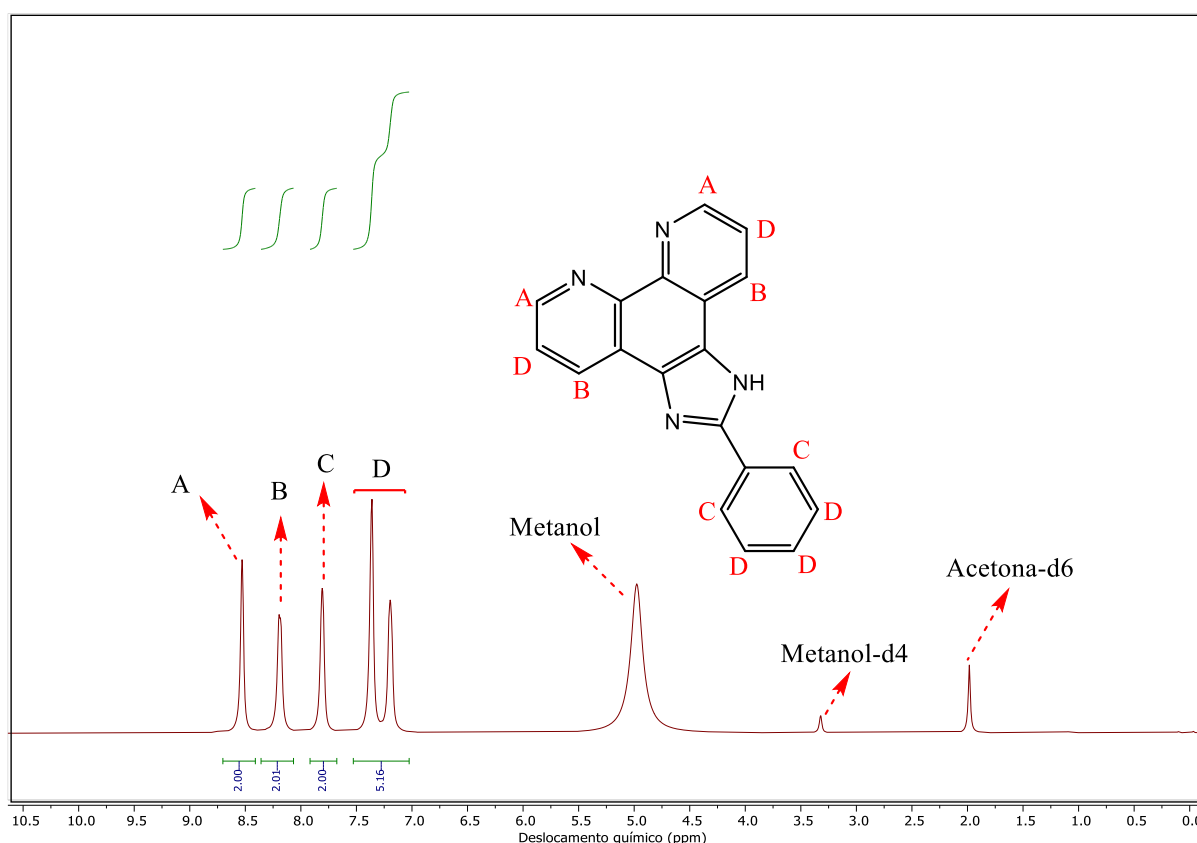
Por outro lado, os hidrogênios designados como “e” apresentam sinal em torno de 7,75 ppm. Estes prótons se encontram em uma posição mais afastada dos nitrogênios que podem deixá-los menos blindados e consequentemente estão mais blindados, resultando em um deslocamento químico mais à direita no espectro. O pico apresentado no deslocamento químico de 13,5 ppm é característico do próton ligado ao nitrogênio do imidazol. Além disso, é possível observar um pico intenso em aproximadamente 2,5 ppm, característico do solvente DMSO- d_6 , utilizado na preparação da amostra e em 3,25 ppm tem presente um pico referente a água do solvente utilizado.

Na Figura 18 tem-se o espectro de RMN do ligante Imd-ph. Observa-se que os prótons rotulados como “D”, localizados no anel fenil e na fenantrolina, encontram-se em regiões de

maior blindagem eletrônica, o que justifica seus sinais mais deslocados para a direita no espectro (valores de deslocamento químico mais baixos). [39] Por outro lado, é possível identificar claramente o sinal correspondente aos prótons da fenantrolina vizinhos aos átomos de nitrogênio, os quais estão menos blindados, devido à proximidade com esses elementos eletronegativos. Como consequência, esses prótons apresentam um deslocamento químico mais à esquerda no espectro (valores mais altos de δ). [39]

Os prótons do tipo "B" aparecem com um sinal em aproximadamente 8,75 ppm, o que se explica pela forte desblindagem causada pela sua posição entre dois átomos de nitrogênio, ambos eletronegativos. Por fim, os prótons "C" do anel fenil apresentam deslocamento químico em torno de 8,20 ppm, indicando que, apesar de alguma influência eletrônica, permanecem relativamente blindados em comparação com os demais. O solvente utilizado na análise foi metanol, cujo pico residual é observado em 5 ppm.

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H para ligante Imd-ph em MeOH.



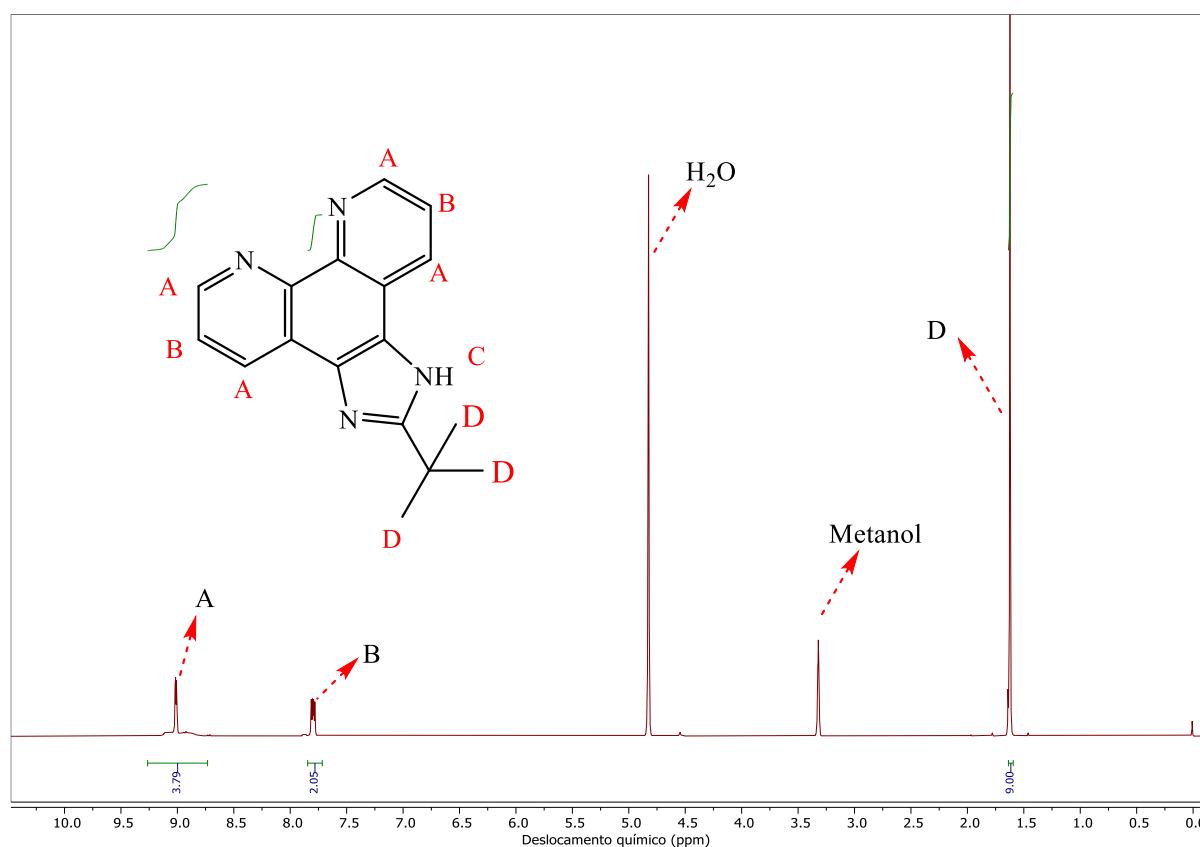
Fonte: Autoria própria.

A identidade do ligante Imd-*terc* pode ser confirmada por meio do espectro de RMN apresentado na Figura 19. Observa-se um sinal intenso em aproximadamente 2,75 ppm,

correspondente aos nove hidrogênios do grupo *terc*-butil, os quais apresentam elevada blindagem eletrônica. Isso se deve ao fato de estarem ligados a um carbono terciário saturado (hibridizado sp^3), que não participa de ligações π , resultando em baixa deslocalização eletrônica ao redor desses prótons. [39, 41]

Os prótons designados como “A” apresentam deslocamento químico mais à esquerda no espectro, o que indica desblindagem causada pela proximidade com átomos de nitrogênio, elementos fortemente eletronegativos. Por outro lado, os prótons “B” se localizam em uma região de maior blindagem, com sinais mais deslocados para a direita, refletindo a maior densidade eletrônica ao seu redor.

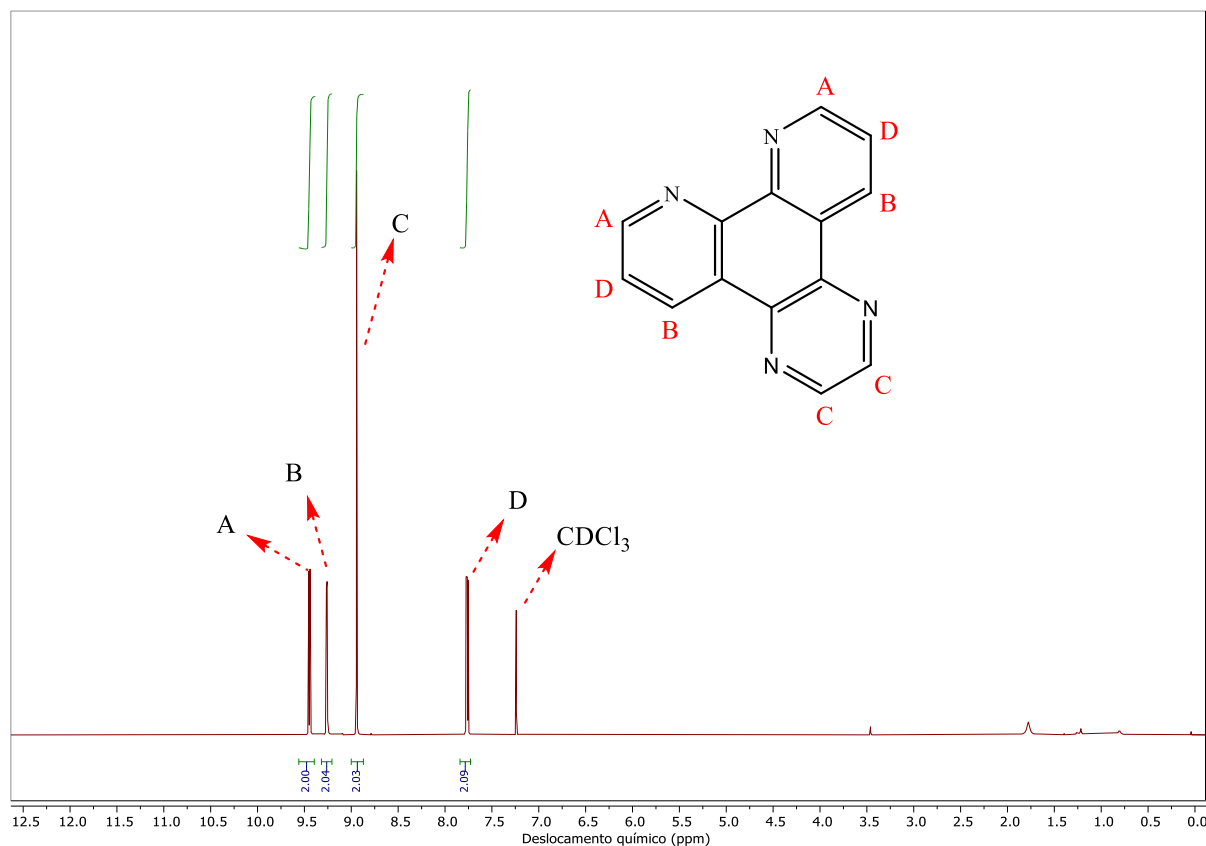
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H para ligante Imd-*terc* em metanol.



Fonte: Autoria própria.

O espectro para o ligante FenPrz está apresentado na Figura 20, onde observa-se que os sinais estão distribuídos predominantemente na região de deslocamento químico entre 7,0 e 10,5 ppm, típica de prótons aromáticos.

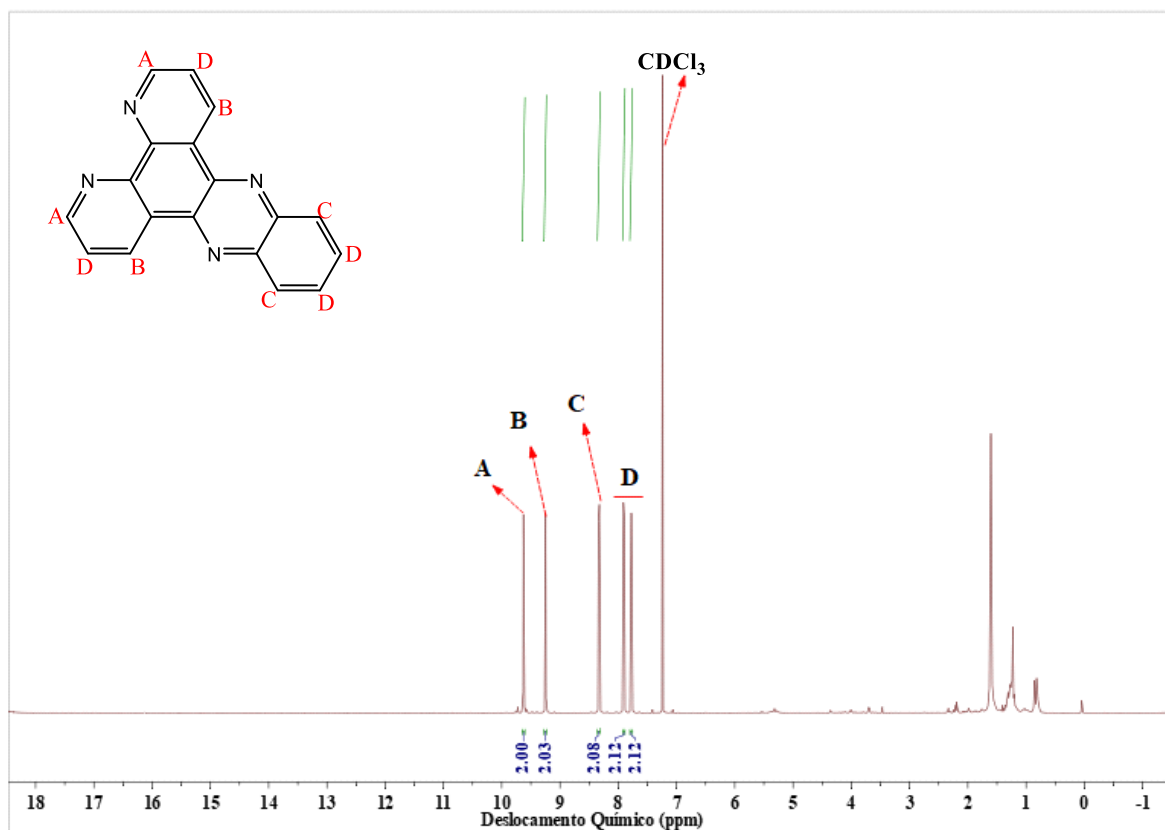
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H para ligante FenPrz em CDCl_3 .



Fonte: Autoria própria.

O mesmo comportamento é observado para o ligante FenPrz-ph (Figura 21), que possui predominantemente anéis aromáticos em sua estrutura. Como resultado, os sinais em seu espectro de RMN de ^1H estão deslocados para a região de maior valor de δ (entre 7,0 e 10,5 ppm), característica de prótons aromáticos.

Figura 21. Espectro de RMN de ^1H para ligante FenPrz-ph em CDCl_3 .

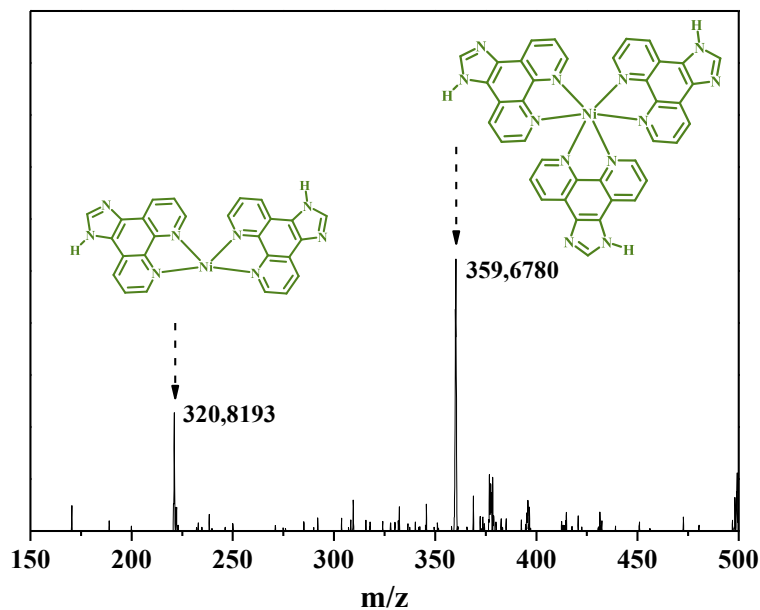


Fonte: Autoria própria.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE MASSAS ESI-MS

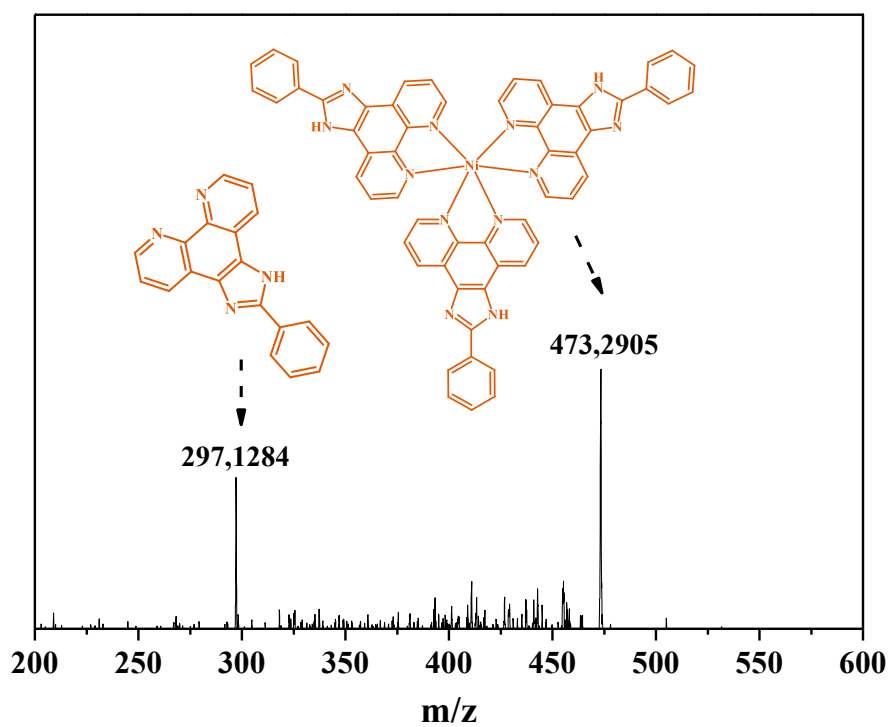
A espectrometria de massas por ionização por electrospray (ESI-MS) foi realizada com o objetivo de investigar os íons moleculares dos complexos e compará-los com os valores teóricos. Os espectros de massas ESI estão apresentados nas Figuras 22-26. As análises de ESI-MS dos novos complexos de Ni(II) foram conduzidas em MeOH, e os íons moleculares correspondentes a $([\text{Ni}-2\text{PF}_6^-]^{2+})$ foram detectados em $m/z^{2+} = 359,6780, 473,2905, 443,2326, 377,1952$ e $452,4665$ para os complexos Ni-Imd ($359,080 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ni-Imd-Ph ($473,125 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ni-Imd-terc ($443,175 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), (Ni-FenPrz ($377,080 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e Ni-FenPrz-ph ($452,105 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), respectivamente. Esses valores apresentam considerável concordância com as características esperadas para os complexos de Ni(II) propostos. Vale destacar que os demais picos observados correspondem à fragmentação da estrutura do complexo tetracoordenado e/ou do ligante.

Figura 22. Espectro de ESI-MS do **NiImd** em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 359.080$; $[M-2PF_6-]^{2+}$).



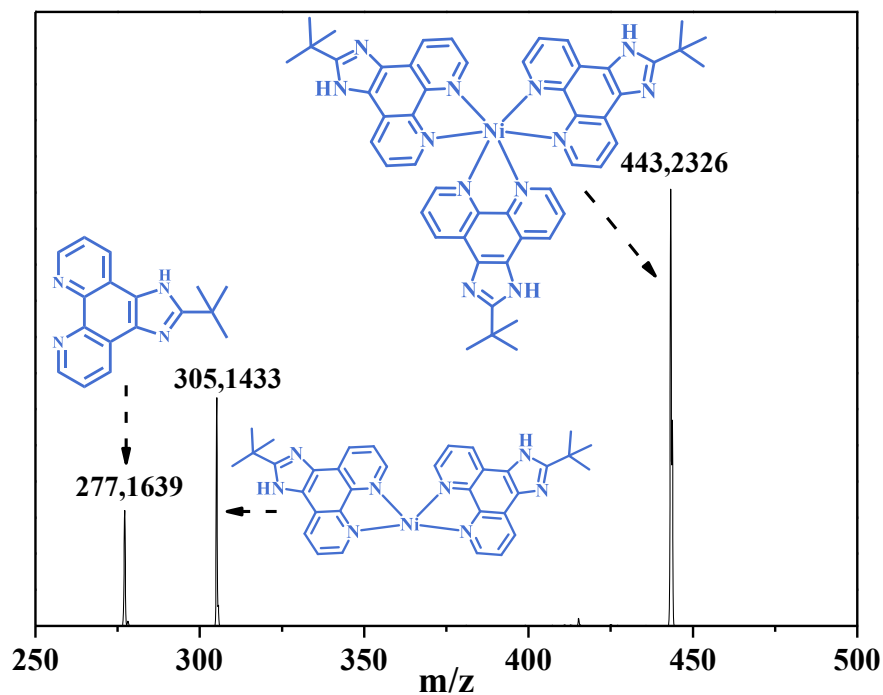
Fonte: Autoria própria.

Figura 23. Espectro de ESI-MS do **Ni-Imd-Ph** em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 473.125$; $[M-2PF_6-]^{2+}$).



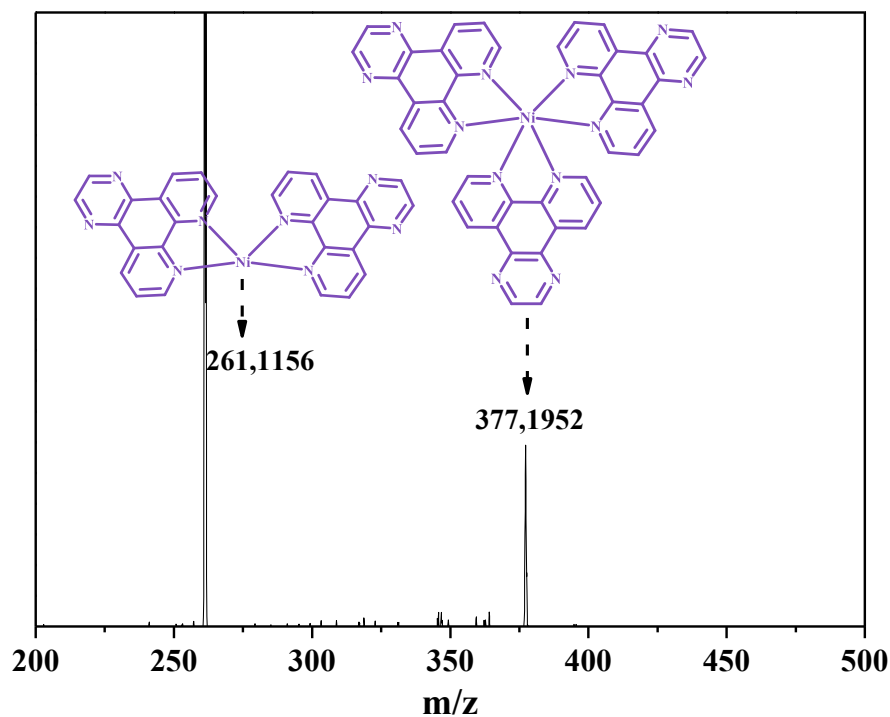
Fonte: Autoria própria.

Figura 24. Espectro de ESI-MS do **Ni-Imd-terc** em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 443,175$; $[M-2PF_6^-]^{2+}$).



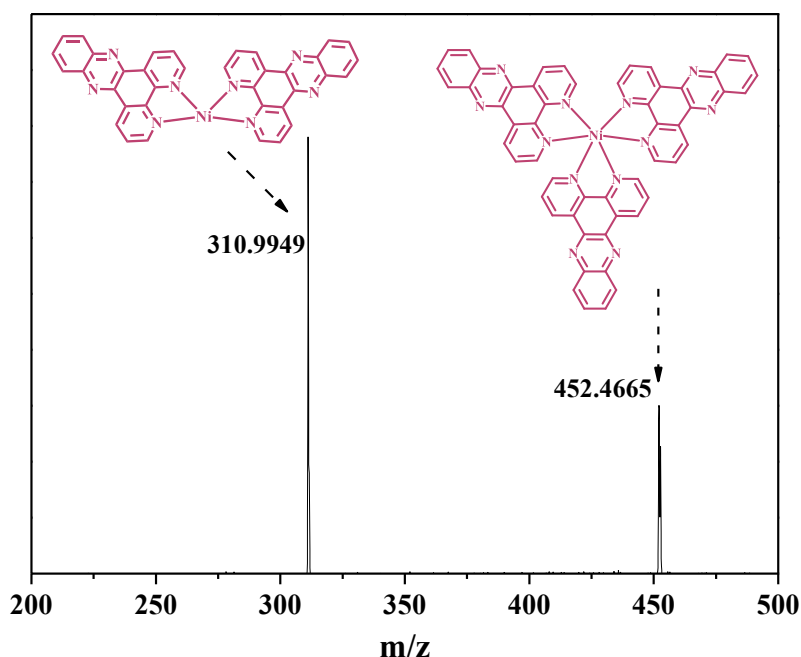
Fonte: Autoria própria.

Figura 25. Espectro de ESI-MS do **NiFenPrz** em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 377,080$; $[M-2PF_6^-]^{2+}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 26. Espectro de ESI-MS do **NiFenPrz-ph** em modo positivo (calcd: $m/z^{2+} = 452,105$; $[M-2PF_6^-]^{2+}$).



Fonte: Autoria própria.

4.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

A caracterização espectroscópica dos ligantes e dos complexos correspondentes na região do UV-Vis teve como objetivo principal comparar as bandas de absorção dos dois compostos, destacando as alterações provocadas pela coordenação ao íon metálico. Para facilitar essa comparação, os espectros de absorção e as respectivas atribuições das bandas estão apresentados de forma conjunta nas Figuras 27-31.

Os espectros de absorção UV-Vis dos ligantes e complexos de Ni(II) apresentam bandas intensas na região de 200–300 nm, atribuídas a transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, comuns em sistemas aromáticos conjugados com núcleos heteroaromáticos. Para os complexos, surgem bandas adicionais na região 330–390 nm, atribuídas a transições de transferência de carga ILCT (*intra-ligand charge transfer*), possivelmente com contribuição MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) ou LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*), de acordo com o ambiente eletrônico do Ni(II). [42, 43]

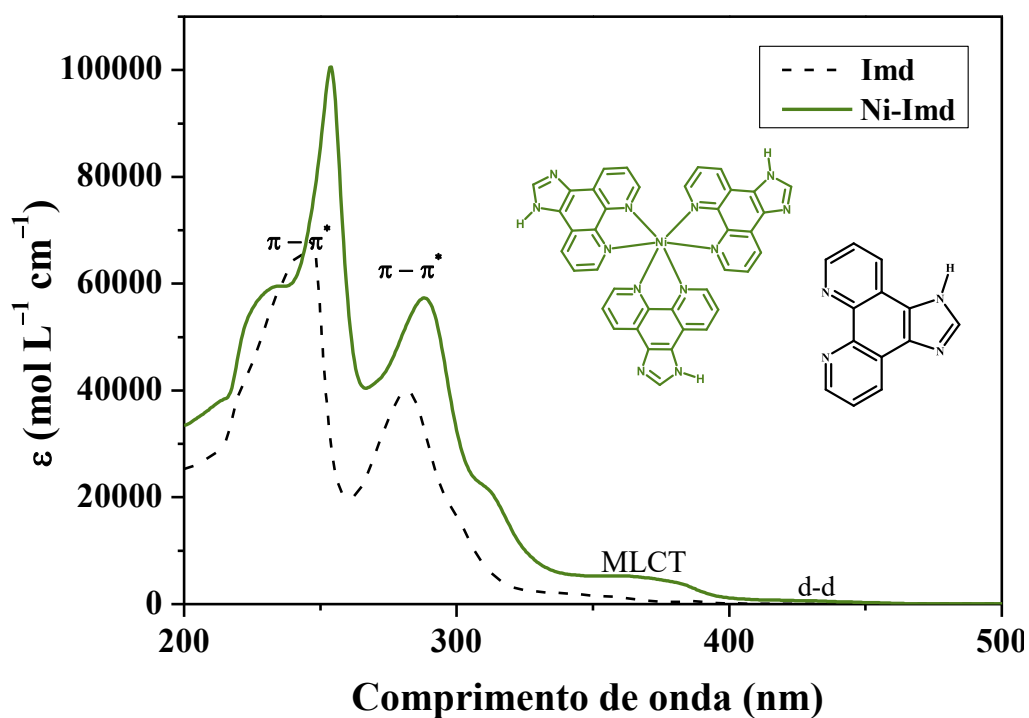
A Tabela 3 mostra que os complexos Ni-Imd, Ni-Imd-ph e Ni-Imd-*terc* apresentam $\lambda_{\max}$ na faixa de 365–384 nm, com coeficientes de extinção molar (ϵ) entre $3,1 \times 10^3$ e $8,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esses valores, moderados, sugerem transições de transferência de carga

permitidas, porém com participação significativa do caráter intraligante, conforme observado em estudos de complexos de Ni(II). [44, 45]

O complexo Ni-FenPrz-ph (Figura 28) apresenta uma banda intensa em 375 nm com $\epsilon \sim 5,48 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e Ni-FenPrz (Figura 27) apresenta λ_{max} em 336 nm e $\epsilon \sim 5,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valores típicos de transições eletronicamente permitidas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*/\text{ILCT}$ em sistemas altamente conjugados. Esse forte hipercromismo é atribuído à extensão do sistema π pela inserção do grupo fenil, que aumenta a sobreposição orbital e desloca a absorção para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico). Esse comportamento é consistente com dados relatados para complexos de Ni(II) com ligantes aromáticos estendidos, nos quais a conjugação adicional favorece transições de alta intensidade. [24, 42, 43]

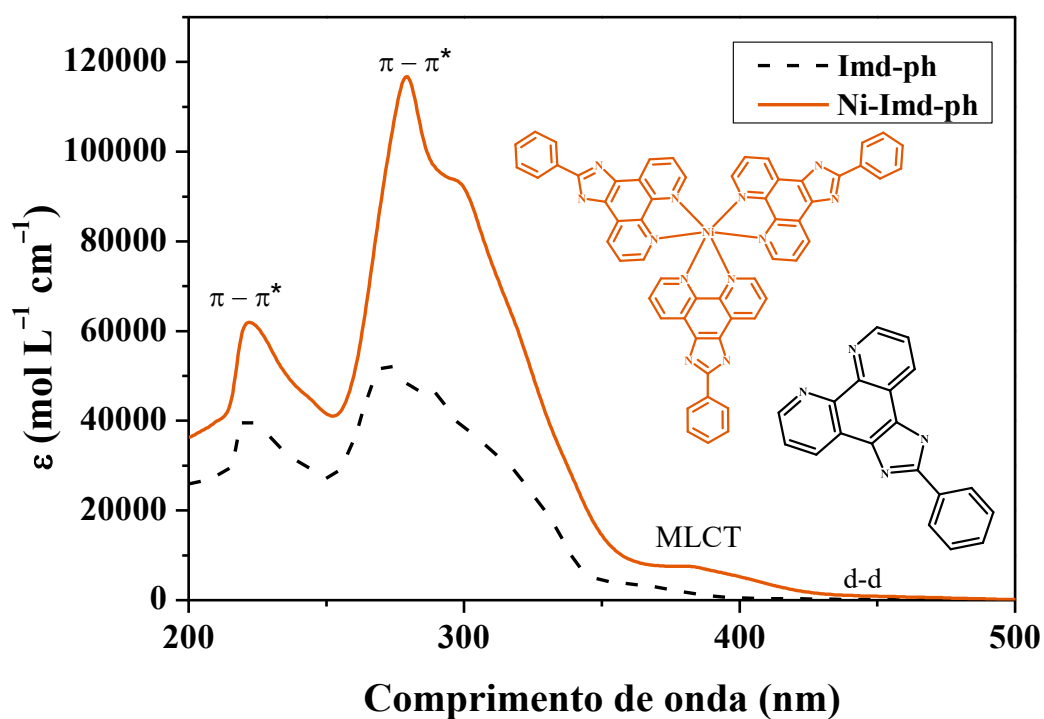
A banda que aparece em comprimentos de onda superiores a 400 nm, observa-se uma absorção fraca e alargada, atribuída às transições d–d características do íon Ni(II). Essas transições são permitidas por spin, uma vez que ocorrem entre estados tripletes, mantendo-se a multiplicidade eletrônica ($\Delta S=0$). [46, 47]

Figura 27. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd e o seu respectivo Ni-Imd em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



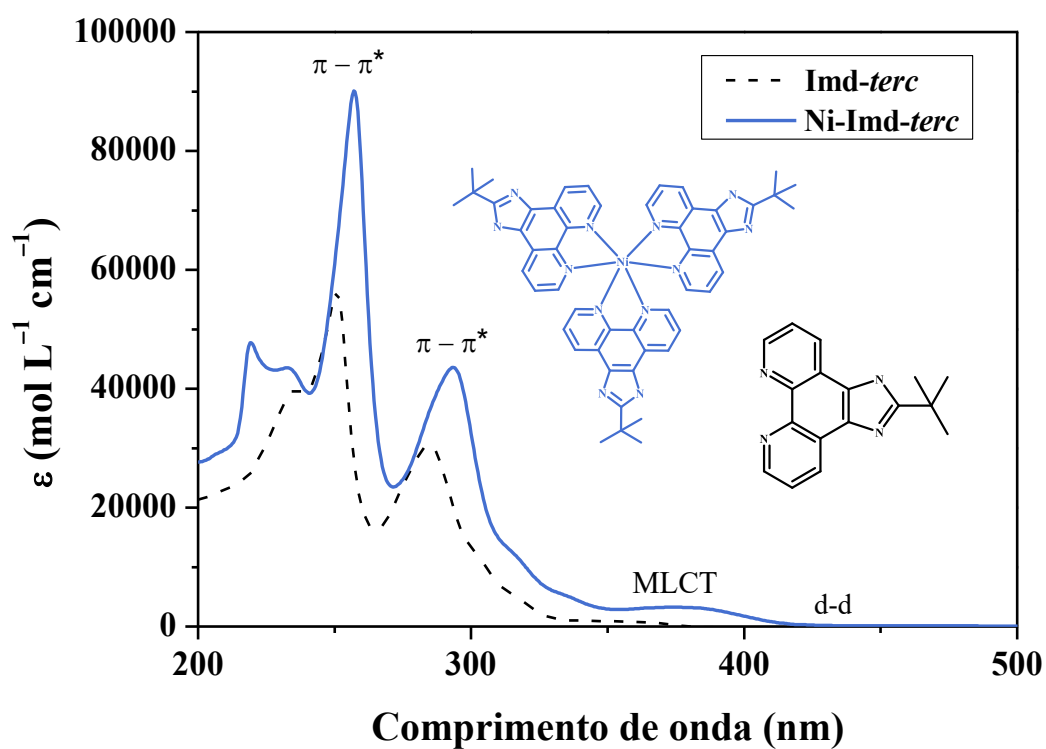
Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd-ph e o seu respectivo Ni-Imd-ph em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



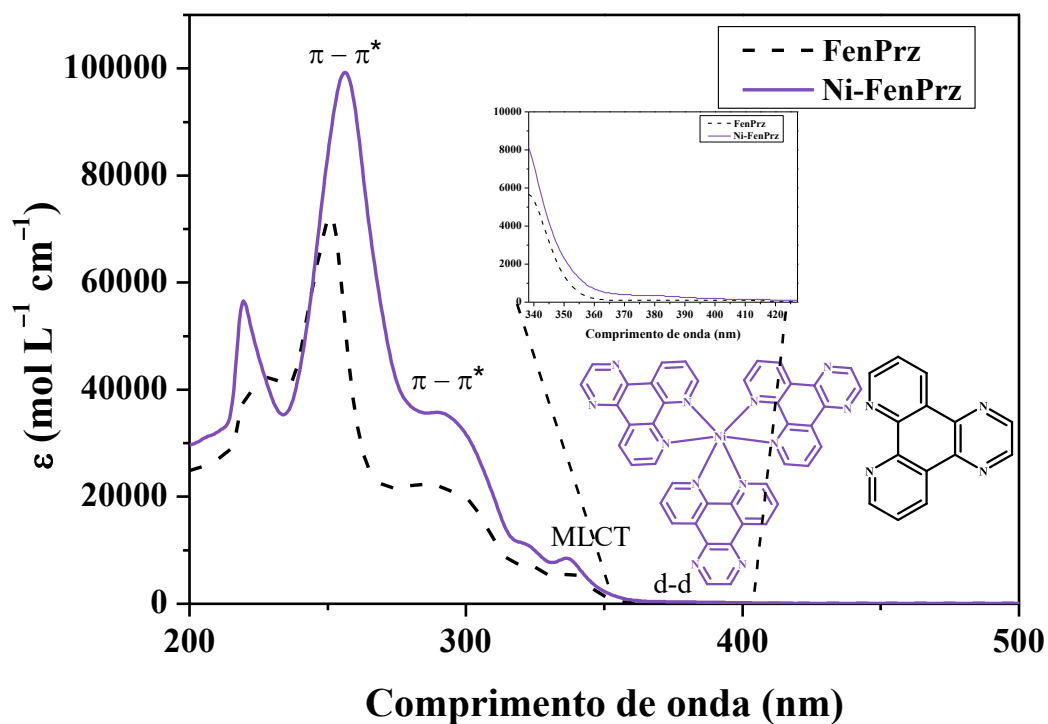
Fonte: Autoria própria.

Figura 29. Espectro de UV-Vis para o ligante Imd-terc e o seu respectivo Ni-Imd-terc em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



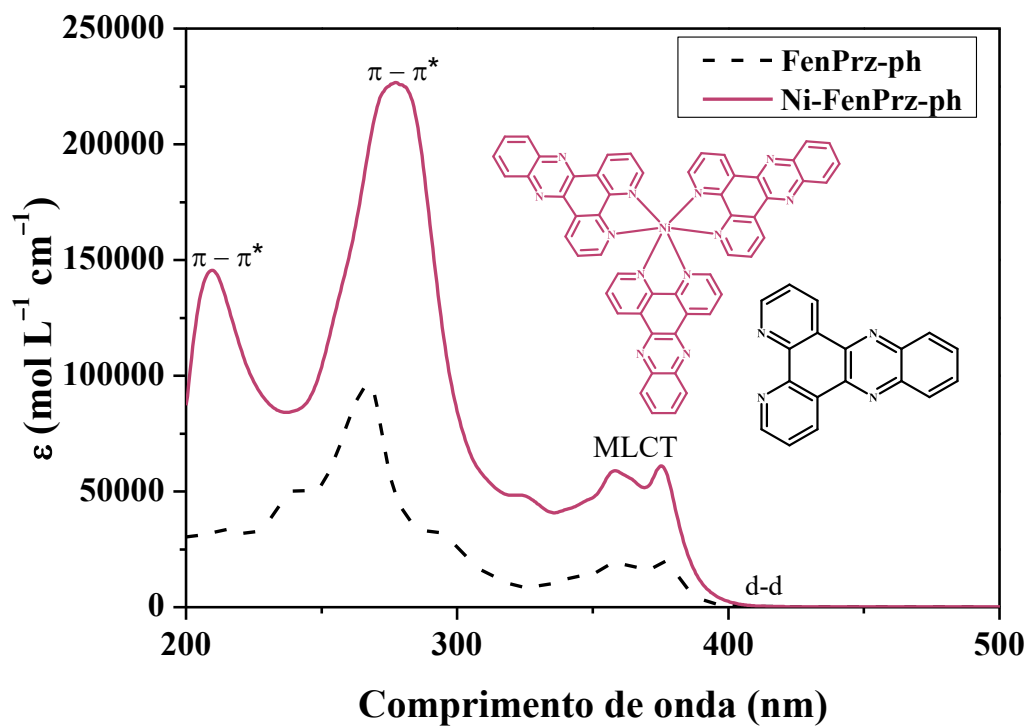
Fonte: Autoria própria.

Figura 30. Espectro de UV-Vis para o ligante FenPrz e o seu respectivo Ni-FenPrz em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 31. Espectro de UV-Vis para o ligante FenPrz-ph e o seu respectivo Ni-FenPrz-ph em MeOH a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



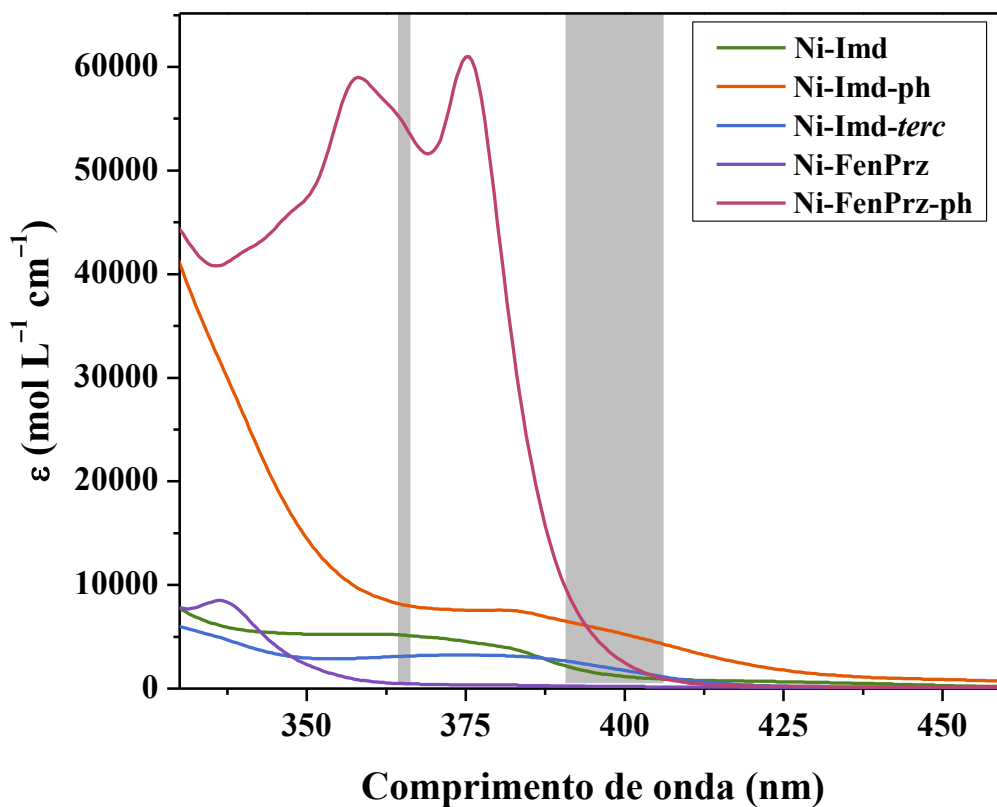
Fonte: Autoria própria.

A fonte de irradiação LED@365 nm e LED@390-405 nm foram selecionadas para as reações de fotopolimerização, devido aos coeficientes de extinção molar dos complexos nesse comprimento de onda. Como pode ser observado na Figura 32, os valores altos de ϵ para quase todos os compostos (exceto o Ni-FenPrz) em torno de 365 nm devido à similaridade das estruturas com presença de grupos cromóforos aromáticos.

Observou-se que a introdução de um anel aromático na estrutura do Ni-FenPrz-ph em comparação ao Ni-FenPrz, resultou em uma melhora do comportamento espectral, evidenciada pelo aumento da absorção na região de emissão dos LEDs utilizados. Esse efeito pode estar associado à maior extensão da conjugação eletrônica, favorecendo a sobreposição entre o espectro de absorção do complexo e a fonte de irradiação, o que pode contribuir para uma fotoativação mais eficiente do sistema.

O coeficiente de extinção molar do Ni-FenPrz-ph em 365 nm, 390 nm e 405 nm ($\epsilon_{365} = 54750 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{390} = 10800 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e $\epsilon_{405} = 1350 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e do Ni-Imd-ph nos mesmos comprimentos de onda ($\epsilon_{365} = 8100 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{390} = 6600 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e $\epsilon_{405} = 4650 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$) foram maiores do que os demais complexos (Figura 32 e Tabela 3). Após analisar a absorção dos compostos, a seleção das fontes de irradiação, LED@365 nm ou LED@390-405 nm, demonstraram ser eficazes para avaliar a performance dos complexos como fotocatalisadores nas reações de fotopolimerização.

Figura 32. Espectros de UV-Vis dos complexos em MeOH a 25 °C a 2×10^{-5} mol L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3. Propriedades de absorção dos complexos de Ni(II) em MeOH e em diferentes comprimentos de onda (365 nm, 390 nm e 405 nm).

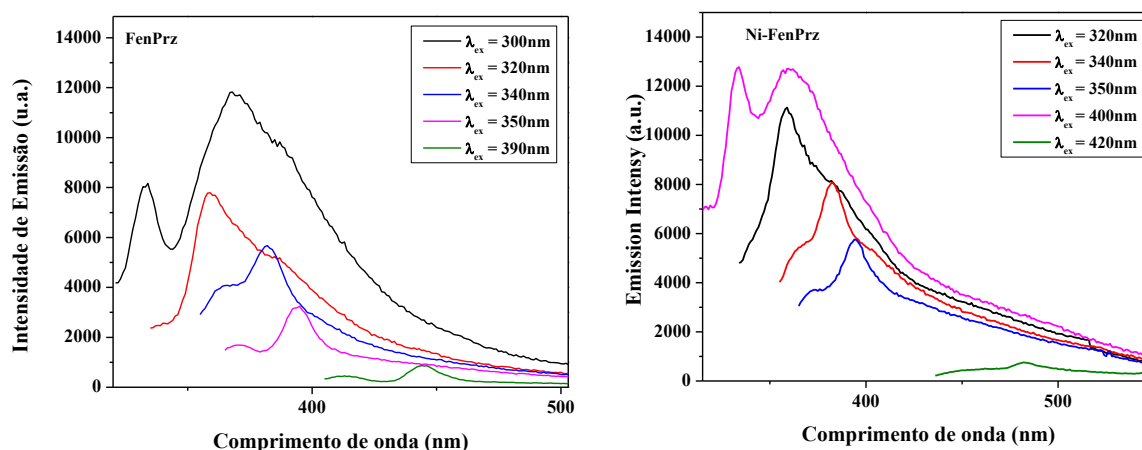
PC	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{365\text{nm}}$ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)	$\epsilon_{390\text{nm}}$ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)	$\epsilon_{405\text{nm}}$ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)
Ni-Imd	365	5150	2300	1000
Ni-Imd-ph	382	8100	6600	4650
Ni-Imd-terc	384	3100	2700	1350
Ni-FenPrz	336	500	250	150
Ni-FenPrz-ph	375	54750	10800	1350

Fonte: Autoria própria.

4.6. ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

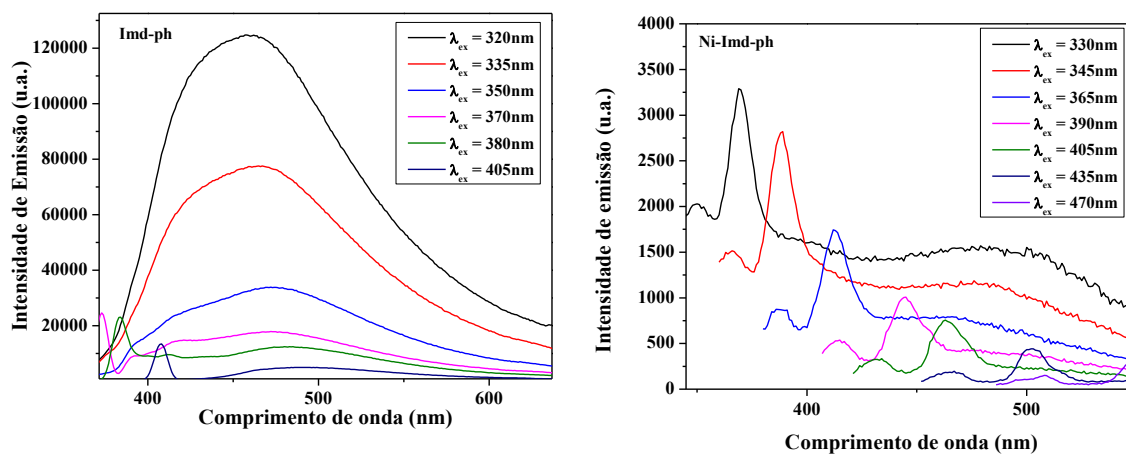
As propriedades de emissão dos complexos de Ni(II) e de seus respectivos ligantes foram investigadas em metanol, a 25 °C, utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação. Os espectros de emissão dos complexos de Ni(II) são apresentados nas Figuras 33-37. Os complexos Ni-FenPrz e Ni-FenPrz-ph exibem bandas de emissão com máximos em 362 nm e 405 nm, quando excitados em 400 nm e 418 nm, respectivamente. Dessa forma, esses complexos apresentam propriedades luminescentes em diferentes comprimentos de onda. Para os complexos Ni-Imd-ph, Ni-Imd-*terc* e Ni-Imd, foi observada baixa intensidade de emissão. As propriedades de emissão dos ligantes também foram investigadas nas mesmas condições, sendo notada uma diferença no perfil de emissão em relação aos respectivos complexos. Conforme relatado em estudos anteriores, a baixa luminescência observada para complexos de Ni(II) está associada à limitada sobreposição entre os orbitais do metal e dos ligantes. Essa restrição decorre da elevada compactação dos orbitais $3d^8$ do centro metálico, que, em conjunto com os orbitais dos ligantes, leva a uma separação reduzida dos níveis d no campo ligante, favorecendo a formação de estados excitados $d-d$ de baixa energia. [23, 48]

Figura 33. Espectros de emissão do ligante FenPrz e seu respectivo complexo Ni-FenPrz em MeOH a 25 °C a 1×10^{-5} mol L⁻¹.



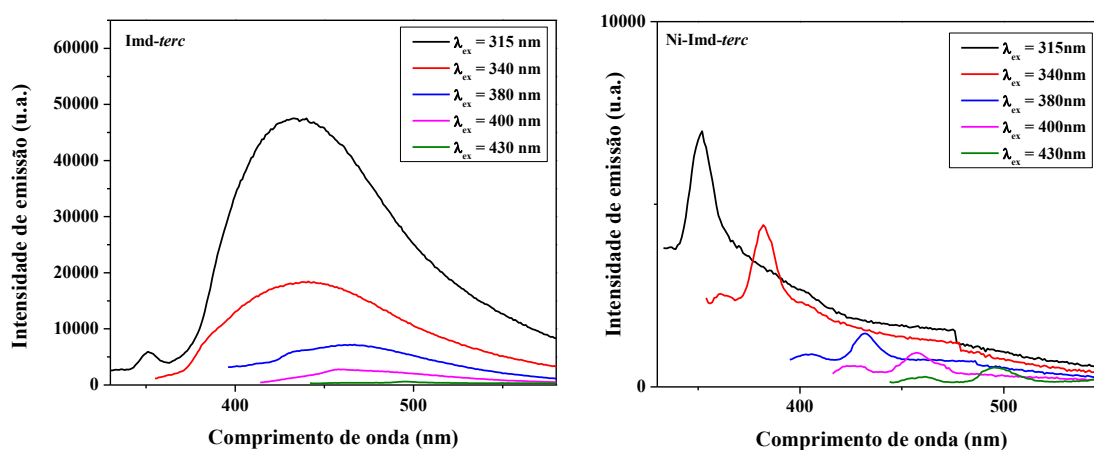
Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Espectros de emissão do ligante Imd-ph e seu respectivo complexo Ni-Imd-ph em MeOH a 25 °C a 1×10^{-5} mol L⁻¹.



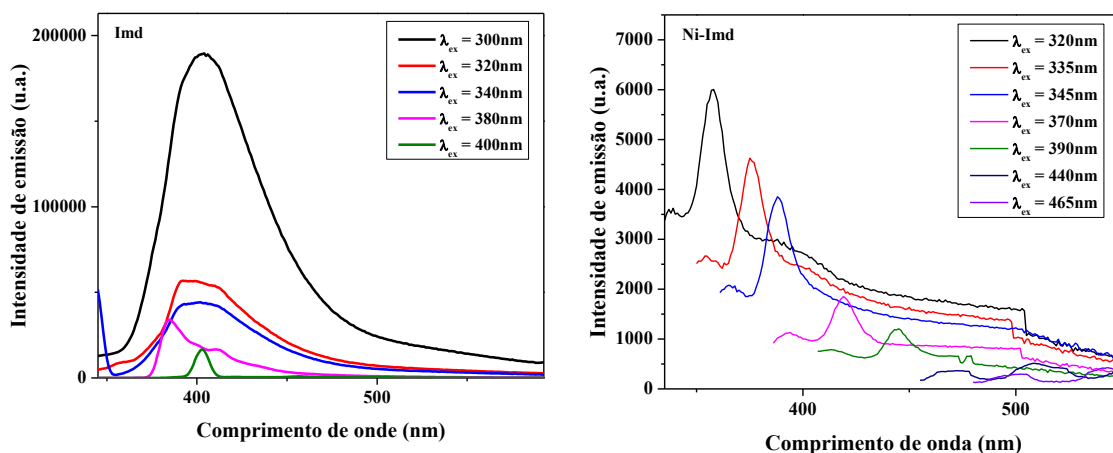
Fonte: Autoria própria.

Figura 35. Espectros de emissão do ligante Imd-*terc* e seu respectivo complexo Ni-Imd-*terc* em MeOH a 25 °C a 1×10^{-5} mol L⁻¹.



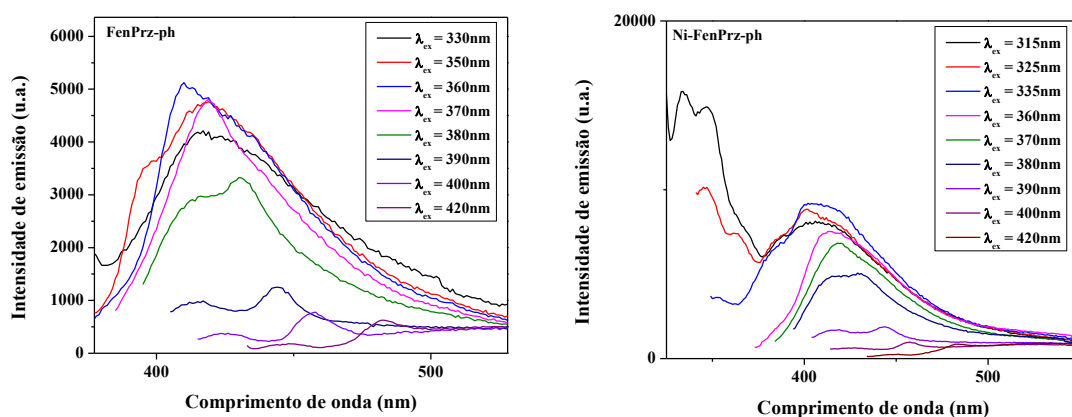
Fonte: Autoria própria.

Figura 36. Espectros de emissão do ligante Imd e seu respectivo complexo Ni-Imd em MeOH a 25 °C a 1×10^{-5} mol L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37. Espectros de emissão do ligante FenPrz-ph e seu respectivo complexo Ni-FenPrz-ph em MeOH a 25 °C a 1×10^{-5} mol L⁻¹.



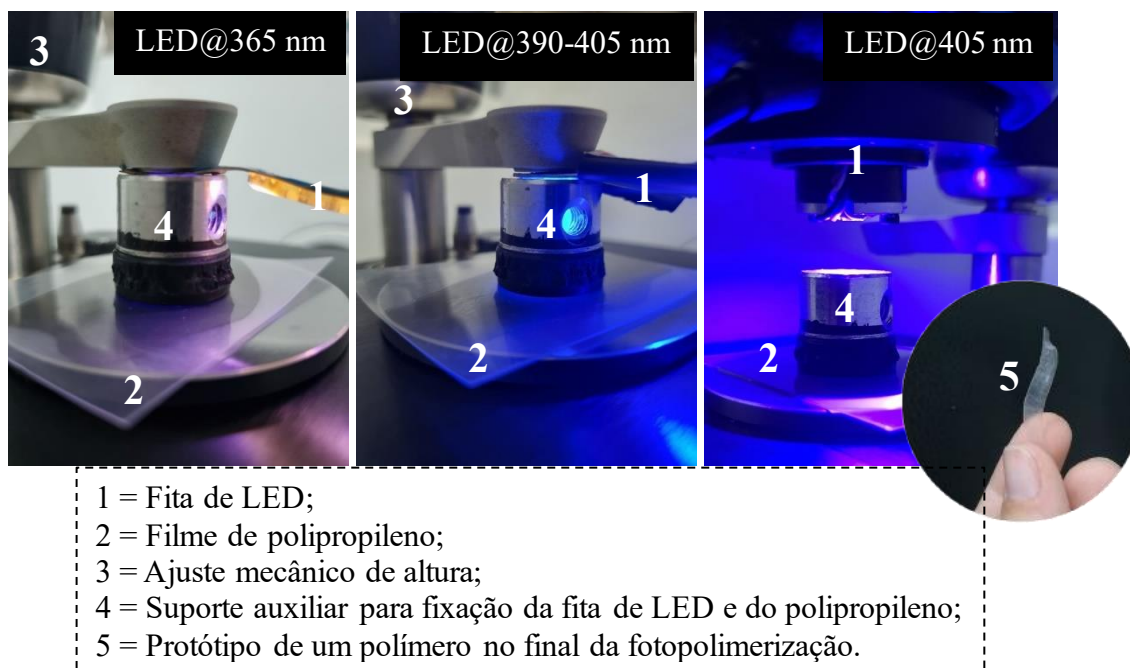
Fonte: Autoria própria.

4.7. FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR LIVRE (FRP)

A fotopolimerização radicalar livre do TMPETA foi conduzida à temperatura ambiente empregando os cinco complexos de Ni(II) sintetizados como fotocatalisadores, em um sistema de três componentes constituído por fotocatalisador, Iod ou Ph-Br e EDB, sob irradiação de LED@365 nm, LED@390–405 nm e LED@405 nm (Figura 38). Para avaliar o desempenho catalítico, os complexos foram testados em dois sistemas distintos, Ni/Iod/EDB e Ni/Ph-Br/EDB, e em diferentes proporções de 0,2%/1%/1%, 0,2%/2%/2% e 0,2%/3%/3% (w/w/w). As condições experimentais foram definidas com base em estudos prévios do grupo de

pesquisa, nos quais complexos de Ni(II) coordenados a bases de Schiff ou a ligantes NHC, assim como complexos de Mn(II)–NHC, apresentaram elevada atividade catalítica sob irradiação por LEDs.

Figura 38. Sistema de fotopolimerização no FTIR com LED@365 nm, LED@390-405 nm e LED@405 nm.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta as conversões obtidas após 1200 segundos de exposição à radiação do LED@365 nm. No sistema Ni^{II}/Iod/EDB irradiado com LED@365 nm (Tabela 4), o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph apresentou o melhor desempenho na proporção de 0,2%/2%/2% w/w/w (PC/Iod/EDB), atingindo 98% de conversão e um baixo tempo de inibição de 30 s. Um sistema contendo apenas Iod e EDB foi utilizado como controle para avaliar o desempenho e a eficácia do fotocatalisador em diferentes condições. Sob irradiação com LED@365 nm (Entradas 16-18, Tabela 4), foram observadas conversões menores e tempos de inibição mais longos. Esses resultados evidenciam a importância fundamental do fotocatalisador no processo de fotopolimerização.

Outro complexo que também se destacou foi o Ni-FenPrz, na proporção de 0,2%/1%/1% (PC/Iod/EDB), apresentando 90% de conversão e tempo de inibição de 30 s. Esse resultado representa uma melhora significativa em relação ao sistema sem fotocatalisador, nessa mesma proporção, que apresentou 77% de conversão e tempo de inibição de 210 s, demonstrando que a presença do complexo favorece tanto o aumento da conversão quanto a redução do período

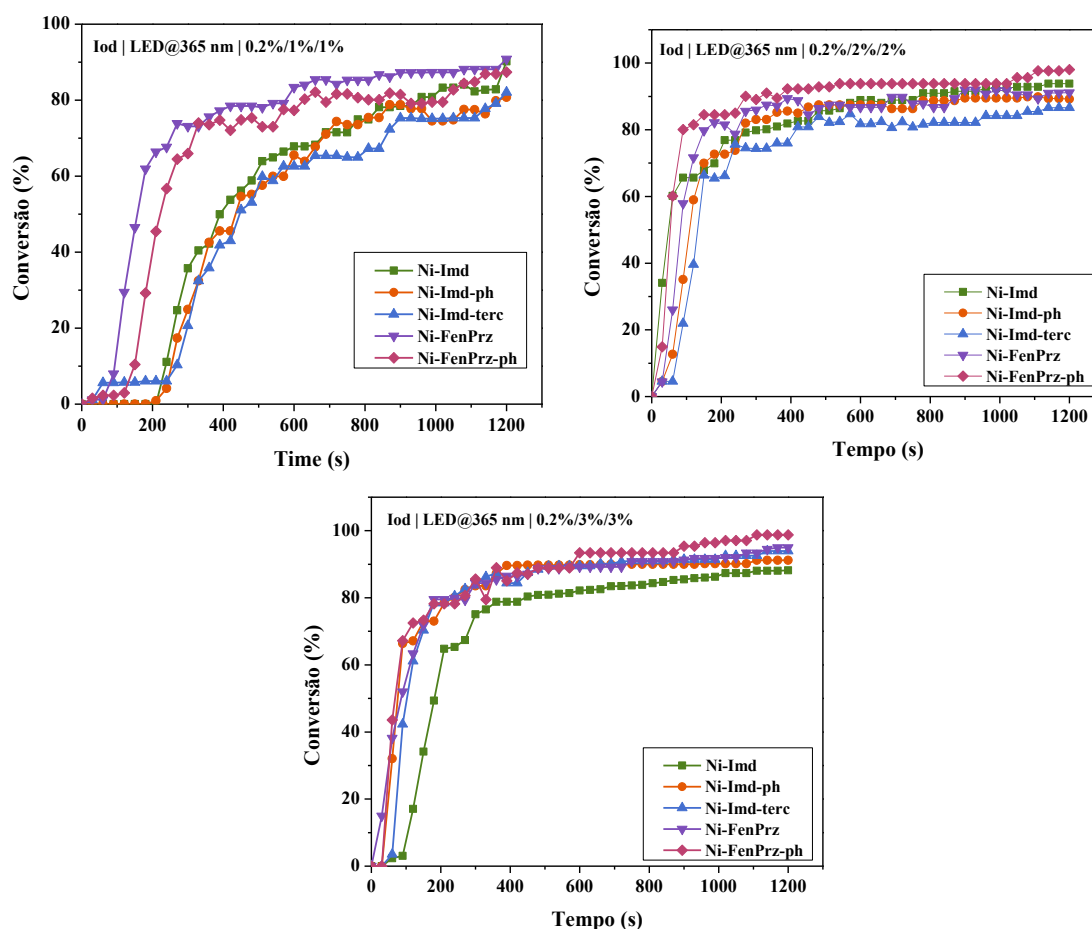
de inibição no processo de fotopolimerização. Esse desempenho está associado à maior absorção de luz e às propriedades fotoquímicas dos complexos Ni-FenPrz-ph e Ni-FenPrz em 365 nm, em comparação com os outros complexos como o Ni-Imd-*terc* que apresentaram uma baixa emissão.

Tabela 4. As conversões finais do TMPETA obtidas após exposição ao LED@365 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).

Entrada	PC	Ni ^{II} /Iod/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	Ni-FenPrz-ph	0,2%/1%/1%	87	30
2	Ni-FenPrz-ph	0,2%/2%/2%	98	30
3	Ni-FenPrz-ph	0,2%/3%/3%	98	60
4	Ni-FenPrz	0,2%/1%/1%	90	30
5	Ni-FenPrz	0,2%/2%/2%	91	30
6	Ni-FenPrz	0,2%/3%/3%	94	30
7	Ni-Imd	0,2%/1%/1%	90	240
8	Ni-Imd	0,2%/2%/2%	93	30
9	Ni-Imd	0,2%/3%/3%	88	60
10	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/1%/1%	82	30
11	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/2%/2%	86	30
12	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/3%/3%	93	60
13	Ni-Imd-ph	0,2%/1%/1%	80	210
14	Ni-Imd-ph	0,2%/2%/2%	89	30
15	Ni-Imd-ph	0,2%/3%/3%	91	60
16	---	0%/1%/1%	77	210
17	---	0%/2%/2%	94	60
18	---	0%/3%/3%	90	120

Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@365 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta os resultados do mesmo sistema, desta vez irradiado com LED@390–405 nm (Figura 40). Mais uma vez, o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph se destaca na condição de 0,2%/2%/2%, exibindo um tempo de iniciação da fotopolimerização inferior a 30 segundos e uma conversão superior a 89%, superando os demais fotocatalisadores avaliados. Esse resultado torna-se ainda mais relevante considerando que, no experimento sem fotocatalisador, não foi observada polimerização (Entrada 17), evidenciando a importância do FC para a geração das espécies reativas envolvidas no processo. Além disso, o mesmo fotocatalisador também apresentou elevado desempenho na condição de 0,2%/3%/3%, atingindo 87% de conversão e tempo de inibição de 60 s. Embora a conversão tenha apresentado apenas uma pequena variação em relação ao sistema feito com apenas os aditivos (Entrada 18), observou-se uma redução significativa no tempo de inibição, que diminuiu em 90 s, passando de 150 s para 60 s.

É evidente que a condição de 0,2%/1%/1% não apresenta um bom desempenho, uma vez que, entre os cinco fotocatalisadores testados, apenas dois apresentaram porcentagens significativas de conversão. Além disso, o sistema controle (Entrada 16), realizado na ausência de fotocatalisador, apresentou apenas 20% de conversão e 30 s de tempo de inibição, indicando uma baixa eficiência da formulação sem a presença do complexo metálico. Nessa condição, destacaram-se os complexos Ni-Imd e Ni-FenPrz-ph, que apresentaram conversões de aproximadamente 40% e 59%, respectivamente. O complexo Ni-Imd apresentou tempo de inibição semelhante ao controle, cerca de 30 s, porém com maior conversão final, sugerindo uma melhora moderada no processo de fotopolimerização. Por outro lado, embora o complexo Ni-FenPrz-ph tenha alcançado a maior conversão entre os sistemas avaliados, seu tempo de inibição foi consideravelmente superior, em torno de 570 s, evidenciando uma ativação mais lenta da reação. Dessa forma, apesar do aumento de conversão observado para alguns sistemas, a condição 0,2%/1%/1% não se mostrou eficiente de forma geral, especialmente ao considerar simultaneamente a conversão final e o tempo necessário para o início da fotopolimerização.

No espectro de UV-Vis, observa-se que, na faixa de 390 a 405 nm, a absorção é pouco significativa, o que justifica o fato de seu desenvolvimento ter sido inferior ao obtido em outro comprimento de onda, mas esses resultados reforçam, mais uma vez, a atuação essencial do fotocatalisador no processo de fotopolimerização.

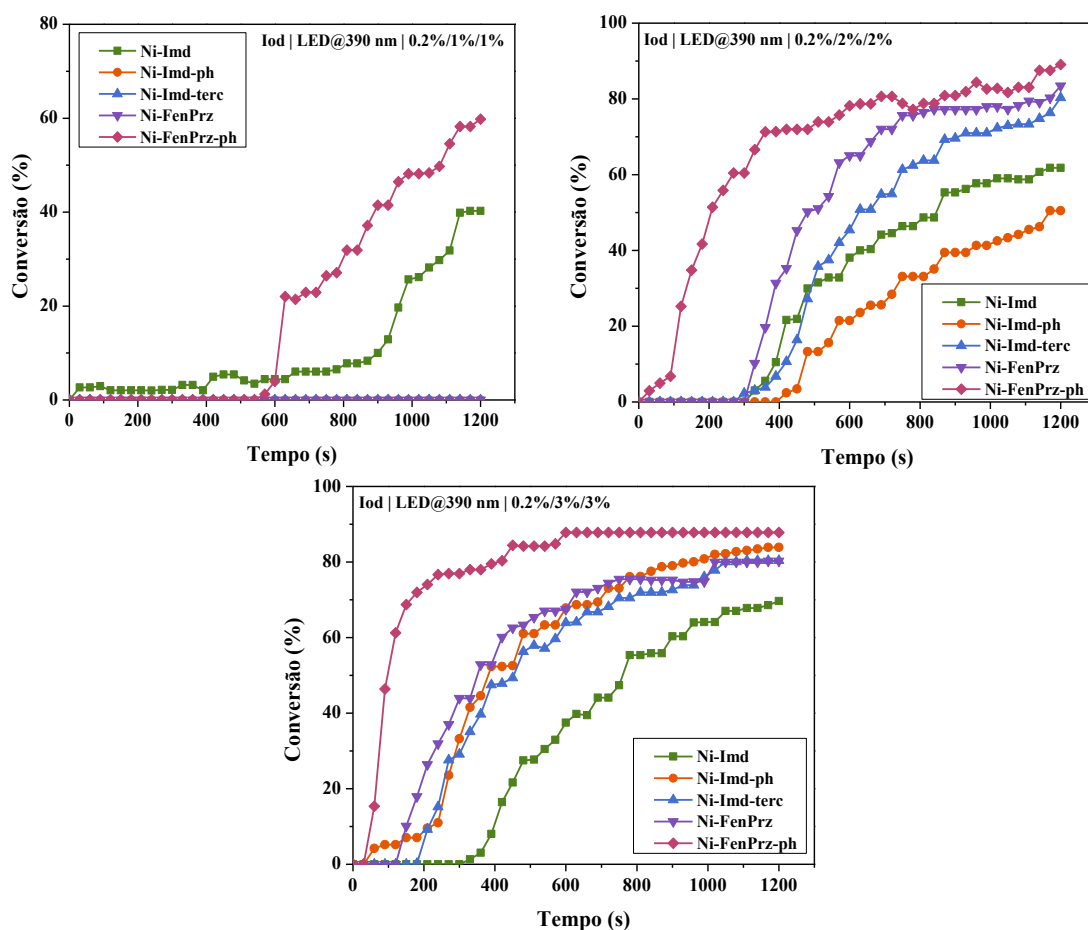
Tabela 5. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@390–405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).

Entrada	PC	Ni ^{II} /Iod/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	Ni-FenPrz-ph	0,2%/1%/1%	59	570
2	Ni-FenPrz-ph	0,2%/2%/2%	89	30
3	Ni-FenPrz-ph	0,2%/3%/3%	87	60
4	Ni-FenPrz	0,2%/1%/1%	---	---
5	Ni-FenPrz	0,2%/2%/2%	83	330
6	Ni-FenPrz	0,2%/3%/3%	80	150
7	Ni-Imd	0,2%/1%/1%	40	30
8	Ni-Imd	0,2%/2%/2%	61	330
9	Ni-Imd	0,2%/3%/3%	69	330
10	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/1%/1%	---	---

11	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/2%/2%	80	300
12	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/3%/3%	80	180
13	Ni-Imd-ph	0,2%/1%/1%	---	---
14	Ni-Imd-ph	0,2%/2%/2%	50	420
15	Ni-Imd-ph	0,2%/3%/3%	83	60
16	---	0%/1%/1%	20	30
17	---	0%/2%/2%	---	---
18	---	0%/3%/3%	83	150

Fonte: Autoria própria.

Figura 40. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@390-405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a fotopolimerização realizada sob irradiação com LED@405 nm, utilizando o mesmo sistema fotoiniciador. Observou-se que alguns fotocatalisadores apresentaram desempenho superior, principalmente em relação à redução do tempo de inibição (Figura 41). Na condição 0,2%/1%/1%, o complexo Ni-FenPrz-

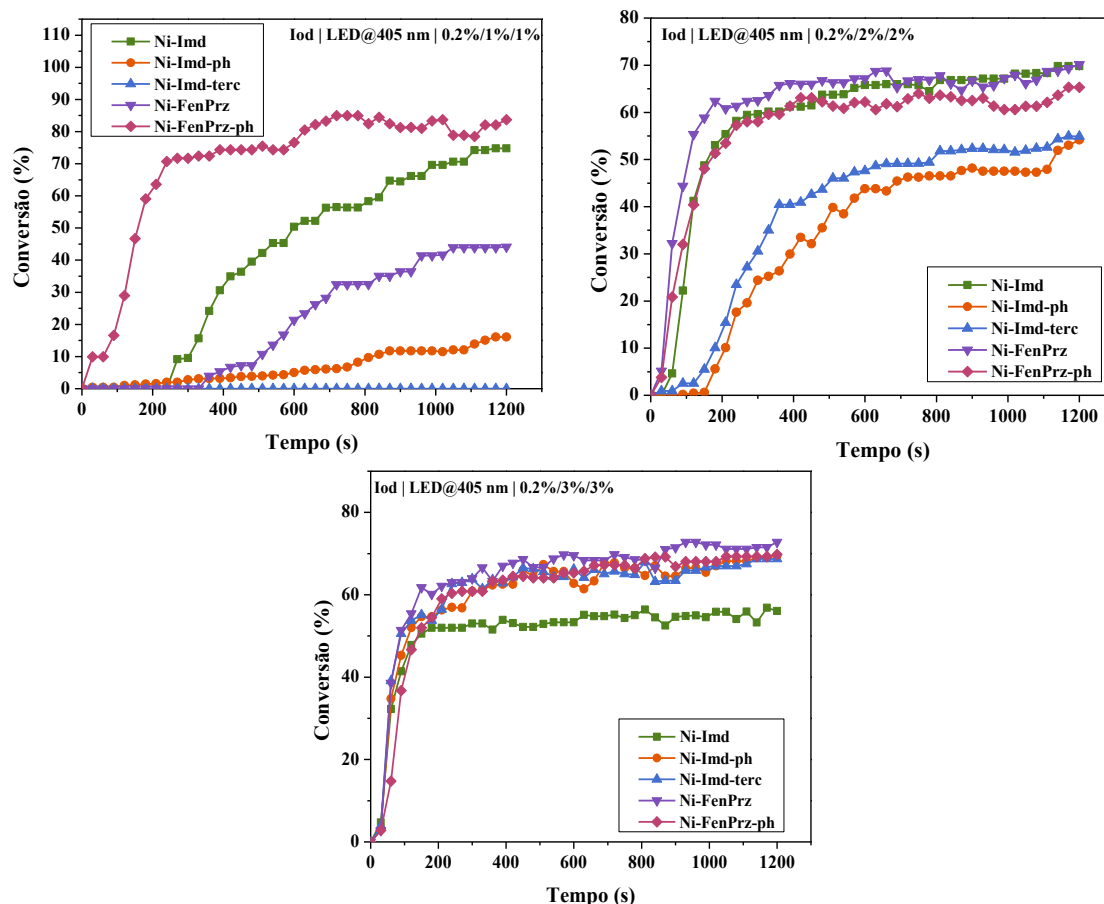
ph novamente se destacou, alcançando 83% de conversão e tempo de inibição de 30 s. Quando comparado ao sistema controle, sem fotocatalisador (Entrada 16), esse resultado indica apenas um pequeno aumento na conversão final. No entanto, a presença do fotocatalisador promoveu uma diminuição bastante significativa no tempo de inibição, evidenciando sua contribuição para acelerar o início da fotopolimerização. Comportamento semelhante foi observado para o fotocatalisador Ni-FenPrz que se destacou na condição 0,2%/2%/2%, em que a conversão apresentou pouca diferença em relação ao sistema sem fotocatalisador, mas houve uma redução expressiva do tempo de inibição. Esses resultados sugerem que, sob irradiação em 405 nm, a principal contribuição dos fotocatalisadores avaliados pode estar mais relacionada à ativação mais rápida do sistema fotopolimerizável do que necessariamente ao aumento expressivo da conversão final.

Tabela 6. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Iod/EDB).

Entrada	PC	Ni ^{II} /Iod/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	Ni-FenPrz-ph	0,2%/1%/1%	83	30
2	Ni-FenPrz-ph	0,2%/2%/2%	65	30
3	Ni-FenPrz-ph	0,2%/3%/3%	69	30
4	Ni-FenPrz	0,2%/1%/1%	44	360
5	Ni-FenPrz	0,2%/2%/2%	70	30
6	Ni-FenPrz	0,2%/3%/3%	72	30
7	Ni-Imd	0,2%/1%/1%	74	270
8	Ni-Imd	0,2%/2%/2%	69	60
9	Ni-Imd	0,2%/3%/3%	56	30
10	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/1%/1%	---	---
11	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/2%/2%	54	30
12	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/3%/3%	68	30
13	Ni-Imd-ph	0,2%/1%/1%	16	30
14	Ni-Imd-ph	0,2%/2%/2%	54	90
15	Ni-Imd-ph	0,2%/3%/3%	69	30
16	---	0%/1%/1%	76	30
17	---	0%/2%/2%	62	300

Fonte: Autoria própria.

Figura 41. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Iod/EDB.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos dados apresentados na Tabela 7, observa-se a conversão em 1200 s irradiando o LED@365 nm. Na condição 0,2%/1%/1%, o sistema controle, sem fotocatalisador, apresentou 73% de conversão e 30 s de tempo de inibição. Nessa mesma condição, o complexo Ni-Imd foi o que apresentou maior conversão, atingindo 92%, embora com aumento do tempo de inibição para 60 s. Já os complexos Ni-FenPrz e Ni-Imd-ph também apresentaram conversões superiores ao controle, com 81% e 79%, respectivamente, mantendo o tempo de inibição em 30 s, o que indica um desempenho mais favorável quando se considera simultaneamente conversão e início rápido da reação.

Na condição 0,2%/2%/2%, o complexo que mais se destacou foi o Ni-FenPrz-ph, alcançando 91% de conversão e reduzindo o tempo de inibição para 30 s. Esse resultado representa uma melhora expressiva em relação ao controle correspondente, que apresentou 64%

de conversão e 120 s de tempo de inibição, evidenciando que esse fotocatalisador favoreceu tanto a conversão do monômero em polímero quanto a ativação mais rápida do processo de fotopolimerização. Por outro lado, alguns sistemas apresentaram desempenho inferior ou semelhante ao controle, como os complexos Ni-Imd e Ni-Imd-terc, que resultaram em menores conversões e maiores tempos de inibição.

Para a condição 0,2%/3%/3%, os melhores desempenhos foram observados para os complexos Ni-Imd-ph e Ni-FenPrz, com conversões de 84% e 83%, respectivamente, ambos com tempo de inibição de 30 s. Em comparação ao controle dessa condição, que apresentou 71% de conversão e 90 s de tempo de inibição, esses resultados indicam que os dois fotocatalisadores contribuíram de forma significativa para aumentar a conversão e reduzir o tempo necessário para o início da fotopolimerização. Assim, entre os sistemas avaliados sob irradiação em 365 nm, destacam-se principalmente o Ni-FenPrz-ph na condição 0,2%/2%/2% e os complexos Ni-Imd-ph e Ni-FenPrz na condição 0,2%/3%/3%, por apresentarem combinações mais favoráveis entre elevada conversão final e baixo tempo de inibição.

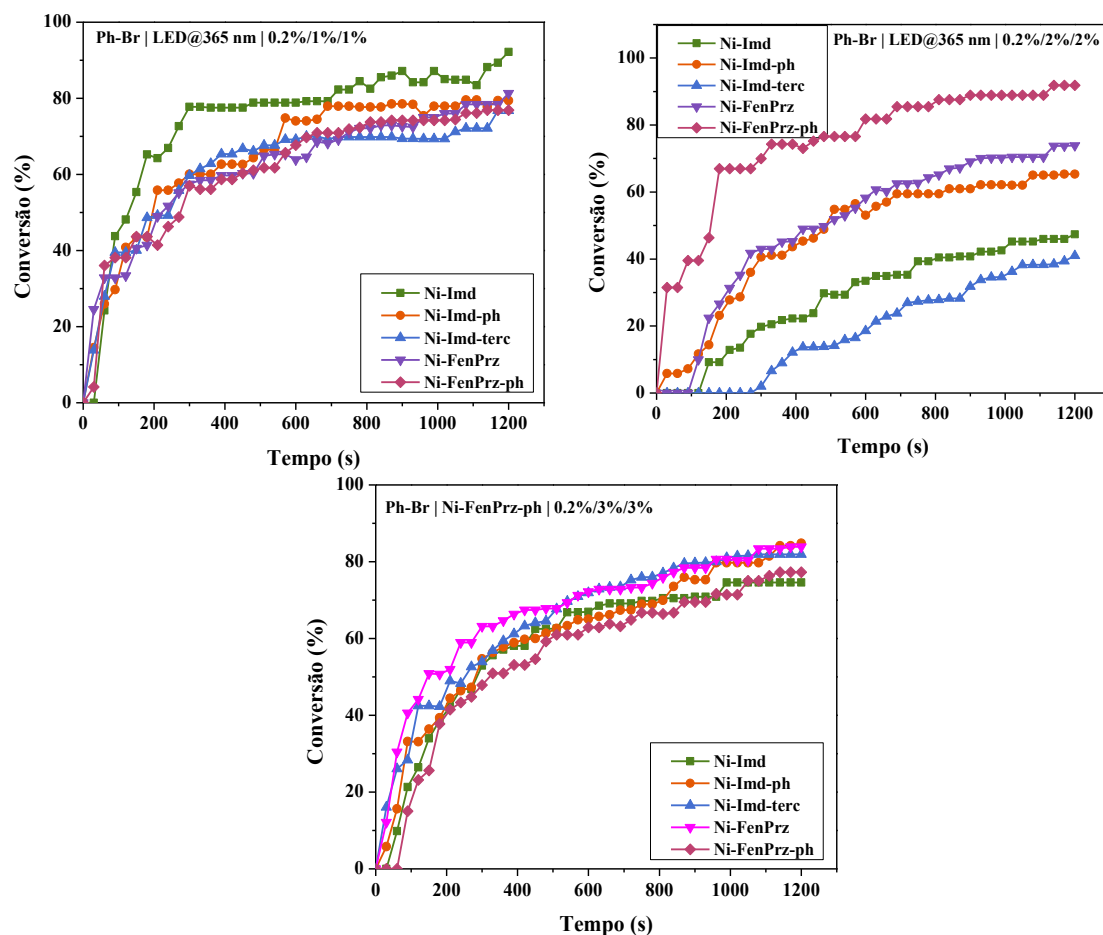
Tabela 7. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@365 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Ph-Br/EDB).

Entrada	PC	Ni ^{II} /Ph-Br/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	Ni-FenPrz-ph	0,2%/1%/1%	76	30
2	Ni-FenPrz-ph	0,2%/2%/2%	91	30
3	Ni-FenPrz-ph	0,2%/3%/3%	77	90
4	Ni-FenPrz	0,2%/1%/1%	81	30
5	Ni-FenPrz	0,2%/2%/2%	73	120
6	Ni-FenPrz	0,2%/3%/3%	81	30
7	Ni-Imd	0,2%/1%/1%	92	60
8	Ni-Imd	0,2%/2%/2%	47	150
9	Ni-Imd	0,2%/3%/3%	74	60
10	Ni-Imd-terc	0,2%/1%/1%	76	30
11	Ni-Imd-terc	0,2%/2%/2%	40	300
12	Ni-Imd-terc	0,2%/3%/3%	81	30
13	Ni-Imd-ph	0,2%/1%/1%	79	30
14	Ni-Imd-ph	0,2%/2%/2%	65	30

15	Ni-Imd-ph	0,2%/3%/3%	84	30
16	---	0%/1%/1%	73	30
17	---	0%/2%/2%	64	120
18	---	0%/3%/3%	71	90

Fonte: Autoria própria.

Figura 42. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@365 nm, com diferentes fotocatalisadores e Ph-Br/EDB.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresenta as conversões finais do TMPETA após exposição à radiação LED@390–405 nm utilizando sistemas fotoiniciadores baseados nos complexos Ni/Ph-Br/EDB. Dentre os sistemas avaliados, o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph apresentou novamente o melhor desempenho, atingindo 94% de conversão e tempo de inibição de apenas 30 s na condição de 0,2%/2%/2% (PC/Ph-Br/EDB). Além disso, na condição de 0,2%/1%/1%, esse mesmo complexo também apresentou elevada eficiência, alcançando 90% de conversão com o mesmo baixo tempo de inibição.

Na condição de 0,2%/3%/3%, o sistema contendo Ni-FenPrz-ph apresentou uma diminuição na conversão, atingindo 53%, enquanto o tempo de inibição aumentou para 60 s. Ainda assim, esse desempenho permaneceu superior ao observado para os demais complexos avaliados. O complexo Ni-FenPrz também apresentou resultados relevantes, especialmente na condição de 0,2%/3%/3%, alcançando uma conversão de 55%, com tempo de inibição de 30 s.

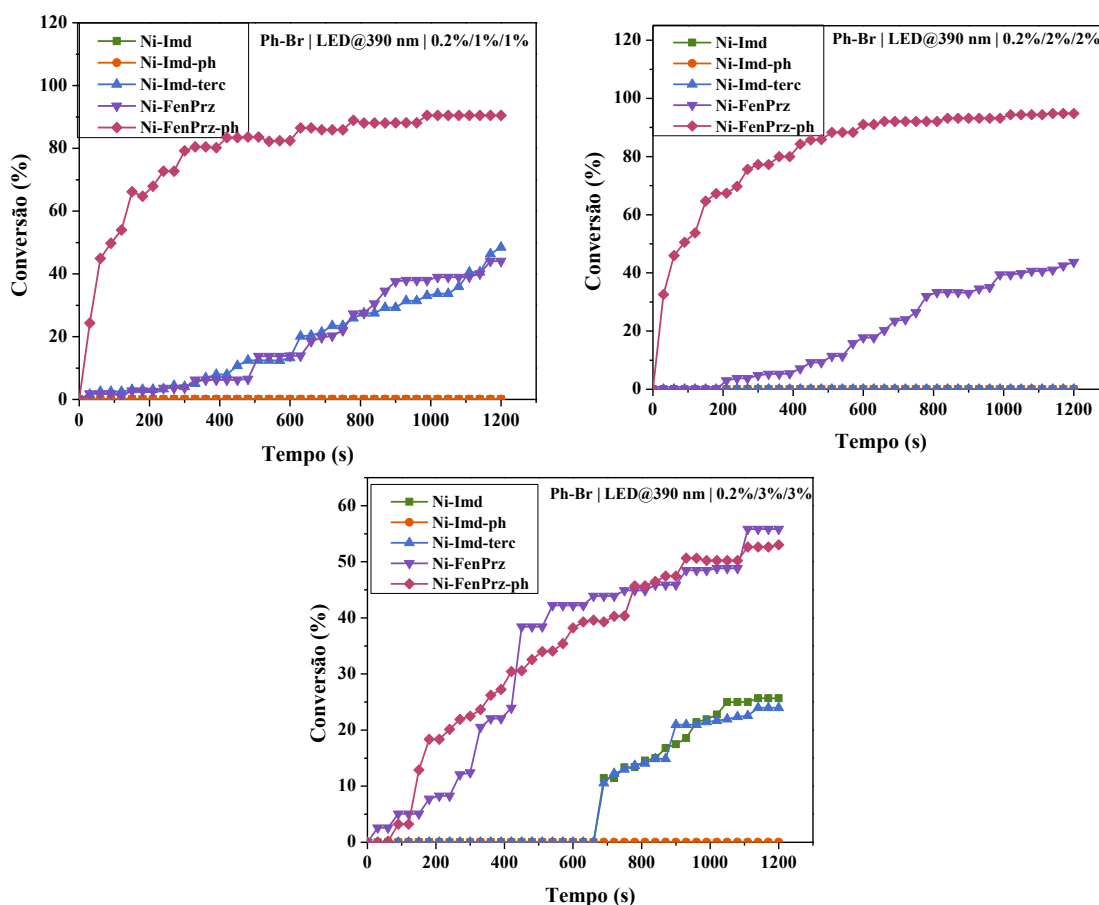
Os experimentos brancos, realizados na ausência de fotocatalisador, também não apresentaram polimerização, evidenciando a importância dos complexos de níquel na geração das espécies reativas responsáveis pela iniciação do processo fotopolimérico.

Tabela 8. As conversões finais do TMPETA obtidas após a exposição ao LED@390–405 nm, na presença de sistemas fotoiniciadores baseados em todos os complexos (Ni/Ph-Br/EDB).

Entrada	PC	Ni ^{II} /Ph-Br/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	Ni-FenPrz-ph	0,2%/1%/1%	90	30
2	Ni-FenPrz-ph	0,2%/2%/2%	94	30
3	Ni-FenPrz-ph	0,2%/3%/3%	53	60
4	Ni-FenPrz	0,2%/1%/1%	44	30
5	Ni-FenPrz	0,2%/2%/2%	43	210
6	Ni-FenPrz	0,2%/3%/3%	55	30
7	Ni-Imd	0,2%/1%/1%	---	---
8	Ni-Imd	0,2%/2%/2%	---	---
9	Ni-Imd	0,2%/3%/3%	25	690
10	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/1%/1%	48	30
11	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/2%/2%	---	---
12	Ni-Imd- <i>terc</i>	0,2%/3%/3%	23	690
13	Ni-Imd-ph	0,2%/1%/1%	---	---
14	Ni-Imd-ph	0,2%/2%/2%	---	---
15	Ni-Imd-ph	0,2%/3%/3%	---	---
16	---	0%/1%/1%	---	---
17	---	0%/2%/2%	---	---
18	---	0%/3%/3%	---	---

Fonte: Autoria própria.

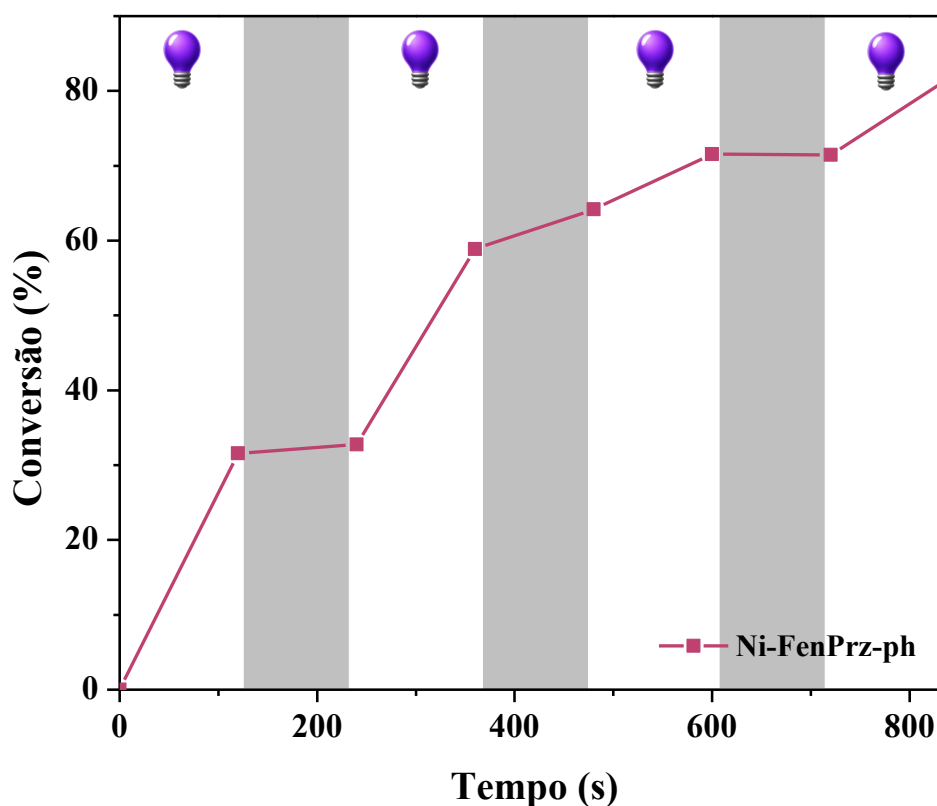
Figura 43. Conversão do TMPETA em função do tempo de irradiação com LED@390-405 nm, com diferentes fotocatalisadores e Ph-Br/EDB.



Fonte: Autoria própria.

O experimento de fotopolimerização on-off do TMPETA foi conduzido para observar como o sistema se comporta com e sem irradiação (Figura 44). Para isso, utilizou-se o sistema Ni/Iod/EDB em um ciclo on-off sob iluminação LED@365nm. Como mostrado na Figura 45, a conversão aumentou nos primeiros 120 segundos de irradiação. Após desligar o LED por 120 segundos, não houve mudança na conversão. Em seguida, o LED foi ligado novamente por 120 segundos, provocando novas conversões. Esse ciclo foi repetido diversas vezes, evidenciando a eficiência do sistema. Os resultados obtidos são consistentes com estudos anteriores, indicando que as espécies inativas na superfície podem ser reativadas durante a fotopolimerização.

Figura 44. Experimento de fotopolimerização "on-off" de TMPETA utilizando o sistema Ni/Iod/EDB (0,2%/2%/2% w/w/w); irradiação com LED@365 nm.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos com o TMPETA, observou-se que a fotopolimerização foi bem-sucedida, apresentando elevados valores de conversão na presença dos complexos avaliados. Diante desse desempenho, novos estudos foram realizados utilizando o biomonomero metacrilato de piperonila, com o objetivo de investigar a atividade catalítica do complexo que apresentou os melhores resultados.

Entre as três condições avaliadas (Figura 45), a que apresentou melhor desempenho para o fotocatalisador foi a de 0,2%/2%/2% (w/w/w), na qual foram obtidas conversões de 99%, 99% e 97% sob irradiação nos LEDs de 365 nm, 390 nm e 405 nm, respectivamente. Além disso, observou-se uma redução do tempo de inibição para aproximadamente 30 segundos (Tabela 9).

Quando comparado ao sistema controle, apresentado na Tabela 10, fica evidente a contribuição do fotocatalisador para a redução do tempo de inibição e, em alguns casos, para o aumento da conversão final. No controle irradiado em 365 nm, por exemplo, a condição 0%/1%/1% apresentou apenas 59% de conversão e tempo de inibição de 300 s, enquanto, na presença de Ni-FenPrz-ph, a conversão aumentou para 98% e o tempo de inibição foi reduzido

para 30 s. Já nas condições 0%/2%/2% e 0%/3%/3%, o controle também apresentou conversões elevadas, de 97% e 98%, respectivamente, porém com tempos de inibição superiores, principalmente na condição 0%/2%/2%, com 300 s. Dessa forma, mesmo quando a conversão final do controle foi semelhante à obtida com o fotocatalisador, a presença do complexo foi importante para acelerar o início da fotopolimerização.

Assim, os resultados indicam que o Ni-FenPrz-ph não apenas favorece maiores conversões em determinadas condições, mas principalmente contribui para uma ativação mais rápida e eficiente do sistema fotopolimerizável.

Tabela 9. As conversões finais do metacrilato de piperonila após irradiação com LEDs de 365, 390 e 405 nm, utilizando diferentes condições do sistema fotoiniciador contendo o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph (Ni/Iod/EDB).

Entrada	Ni-FenPrz-ph	Ni^{II}/Iod/EDB (w/w/w)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
1	LED@365 nm	0,2%/1%/1%	98	90
2	LED@365 nm	0,2%/2%/2%	97	30
3	LED@365 nm	0,2%/3%/3%	91	30
4	LED@390 nm	0,2%/1%/1%	88	30
5	LED@390 nm	0,2%/2%/2%	99	30
6	LED@390 nm	0,2%/3%/3%	96	30
7	LED@405 nm	0,2%/1%/1%	98	30
8	LED@405 nm	0,2%/2%/2%	99	30
9	LED@405 nm	0,2%/3%/3%	99	30

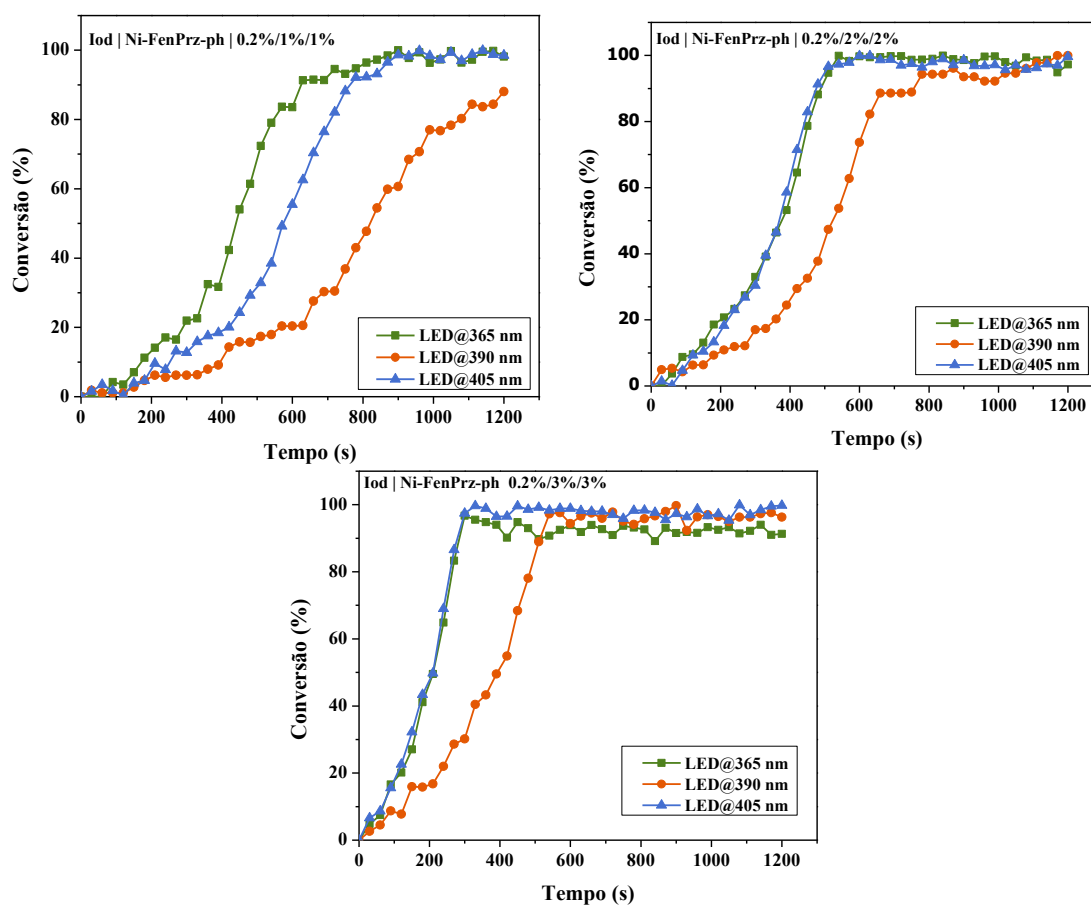
Fonte: Autoria própria.

Tabela 10. As conversões do metacrilato de piperonila após irradiação com LEDs de 365, 390 e 405 nm, utilizando diferentes condições do sistema controle com apenas aditivos (Iod/EDB).

Comprimento de onda (nm)	Condições (PC/Iod/EDB)					
	0%/1%/1%		0%/2%/2%		0%/3%/3%	
	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)	Conversão em 1200s (%)	Tempo de inibição (s)
365	59	300	97	300	98	150
390	---	---	74	510	98	300
405	---	---	90	120	91	150

Fonte: Autoria própria.

Figura 45. Conversão do Metacrilato de piperonila em função do tempo de irradiação com o Ni-FenPrz-ph e Iod/EDB com diferentes condições.

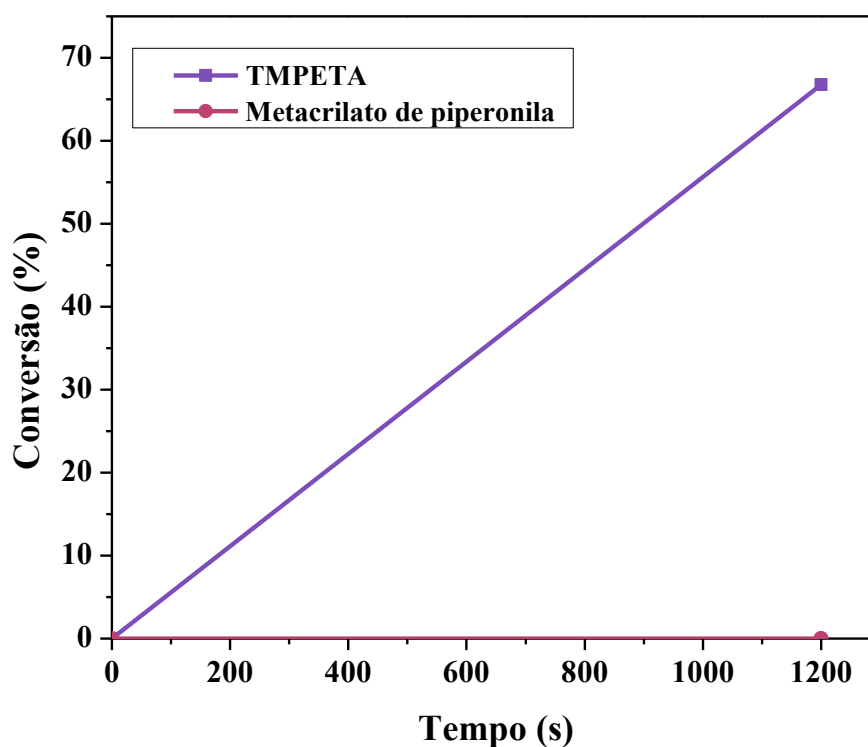


Fonte: Autoria própria.

Considerando o excelente desempenho apresentado nos dois monômeros avaliados, bem como a elevada atividade catalítica do complexo sob irradiação em LEDs de diferentes comprimentos de onda, o sistema fotoiniciador contendo Iod/EDB e o fotocatalisador Ni-FenPrz-ph foi posteriormente investigado em condições de luz solar. Para esses estudos, foram utilizados os monômeros TMPETA e metacrilato de piperonila, com o objetivo de avaliar a eficiência do sistema em uma fonte de radiação mais sustentável e de amplo espectro.

Os resultados obtidos (Figura 46) sob irradiação solar demonstraram que o sistema apresentou melhor desempenho para o monômero TMPETA, alcançando uma conversão de 66%. Por outro lado, o metacrilato de piperonila não apresentou formação significativa de polímero nas condições avaliadas, indicando que o sistema fotoiniciador não foi eficiente para promover sua fotopolimerização sob luz solar.

Figura 46. Conversões finais dos monômeros TMPETA e metacrilato de piperonila sob irradiação solar utilizando o sistema fotoiniciador Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB.

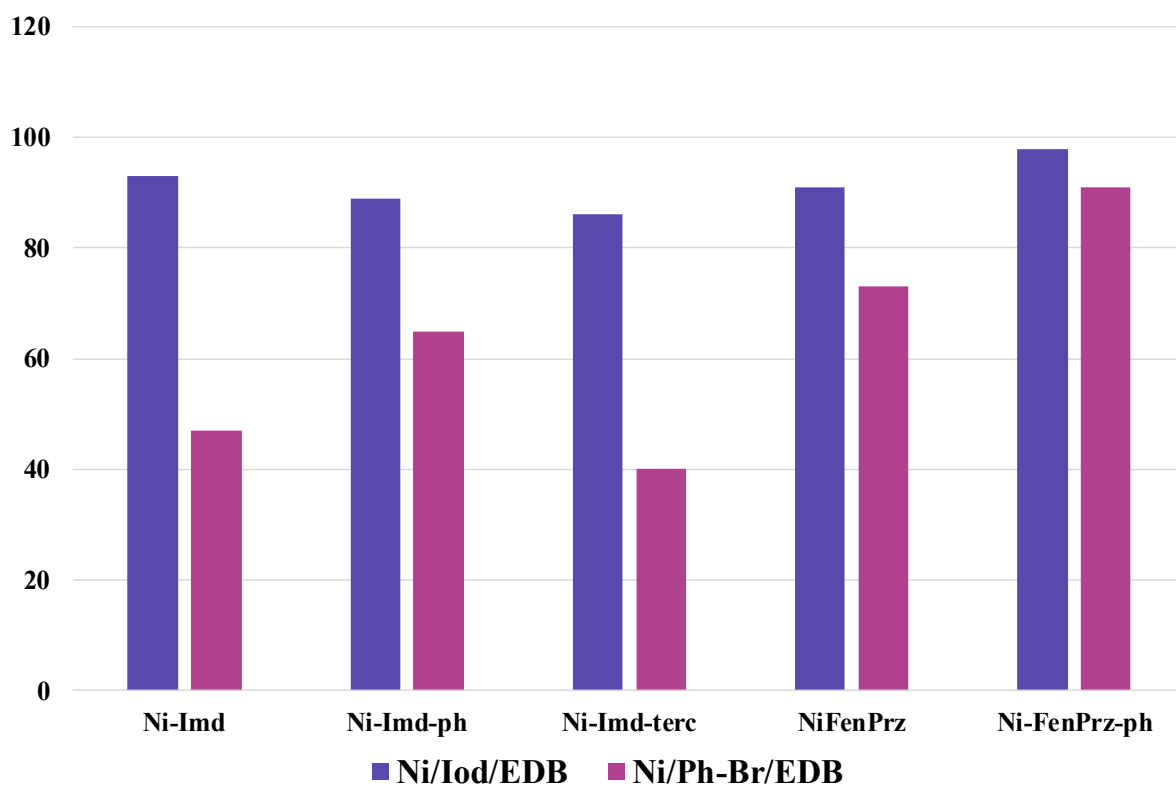


Fonte: Autoria própria.

A correlação entre intensidade e desempenho fotocatalítico ficou bem evidente, Ni-FenPrz-ph, com alta absorvidade e λ_{max} próximo à emissão do LED de 365 nm, apresenta maior eficiência na iniciação de polimerização radicalar livre (FRP), pois absorve mais fótons na faixa útil, gerando maior população de estados excitados reativos. Complexos com ϵ moderado (Ni-Imd-ph) têm desempenho intermediário, enquanto Ni-Imd-*terc*, com baixa

absorção nessa faixa, mostra menor atividade. O gráfico representado na Figura 47 demonstra uma comparação dos fotocatalisadores em sistemas avaliados com o sal de iodônio (Iod) e o brometo de fanacila (Ph-Br) na melhor condição de 0,2%/2%/2% e no melhor LED de 365 nm.

Figura 47. Comparação da atividade catalítica dos complexos de Ni(II) no sistema Ni/Iod/EDB e Ni/Ph-Br nas condições de 0,2%/2%/2% e LED@365 nm.



Fonte: Autoria própria.

No trabalho de Breloy et al. (2020), reportaram a utilização de complexos de zinco em um sistema AQ-ZnPC/Iod para fotopolimerização catiônica do monômero EPOX, obtendo graus de conversão em torno de 40% quando irradiados em LEDs de 385 e 405 nm, não havendo conversão significativa em comprimentos de onda maiores (455–530 nm). [49]

Na investigação conduzida por Breloy et al., o sistema AQ-ZnPC/Iod aplicado ao monômero TMPTA resultou em conversões moderadas, da ordem de 42–45% quando irradiado em LEDs em 385 e 405 nm. Resultados um pouco superiores foram obtidos quando o sistema fotoiniciador foi combinado à amina MDEA, com conversões próximas a 50% quando irradiados em 385 e 405 nm, embora ainda limitados a essa faixa espectral e com desempenho reduzido com 20–25% em comprimentos de onda maiores. [49]

No presente estudo, utilizando sistemas contendo Iod em combinação com monômeros acrilatos estruturalmente similares (como TMPETA), foram obtidos graus de conversão

significativamente mais elevados, ultrapassando 70% em 365 nm e superiores a 60% na faixa de 390–405 nm. De forma geral, as combinações de aditivos e monômeros avaliadas neste trabalho apresentaram maior eficiência fotopolimerizável em comparação com os sistemas descritos por Breloy et al., em termos de conversão máxima atingida em diferentes condições de irradiação.[49]

De modo geral, os resultados obtidos para a fotopolimerização do metacrilato de piperonila foram bastante satisfatórios, principalmente quando comparados aos sistemas avaliados com TMPTA. Observou-se que, na presença do fotocatalisador Ni-FenPrz-ph, as conversões finais foram elevadas em praticamente todas as condições testadas, alcançando valores próximos ou superiores a 90%, com tempos de inibição reduzidos. Esse comportamento indica que o metacrilato de piperonila apresentou maior eficiência no processo de fotopolimerização, favorecendo tanto uma maior conversão do monômero em polímero quanto uma ativação mais rápida do sistema fotoiniciador em comparação ao TMPTA.

4.8. INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO

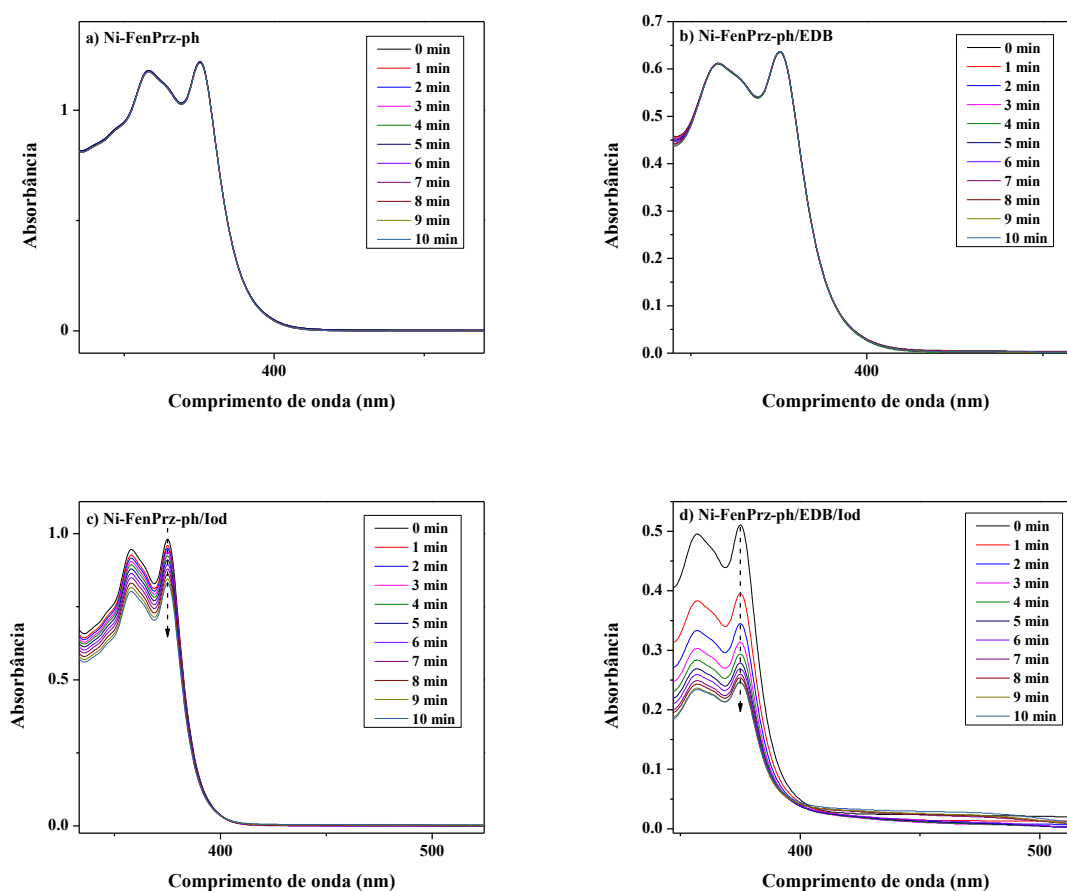
4.8.1. *Fotólise dos complexos de Ni(II)*

Os experimentos de fotólise em estado estacionário envolvendo o complexo Ni-FenPrz-ph foram realizados na presença de aditivos (Iod ou EDB/ Ph-Br ou EDB) em metanol sob irradiação de LED@365 nm (Figuras 48 e 49). Notavelmente, o complexo demonstrou estabilidade sob irradiação na ausência de aditivos, sem alterações detectáveis ao longo de um período de 600 segundos (Figuras 48a).

As interações do complexo de Ni(II) com Iod e EDB foram investigadas sob LED@365 nm. No sistema Ni-FenPrz-ph/Iod, o consumo de Ni(II) foi evidenciado por uma diminuição acentuada na banda de absorção na faixa de 330–380 nm, indicando uma interação eficaz com Iod (Figura 48c). A interação com EDB não demonstrou alterações ao longo do período de 600 segundos (Figura 49b).

A fotólise do sistema de três componentes (PC/Iod/EDB) foi investigada sob irradiação com LED@365 nm, revelando uma diminuição significativa nas bandas de absorção (Figura 48d). Esse resultado demonstra que o sistema apresenta elevada reatividade e desempenho na produção de fotoprodutos, favorecendo a rápida evolução da fotorreação e a formação de radicais essenciais para o início da fotopolimerização. [23]

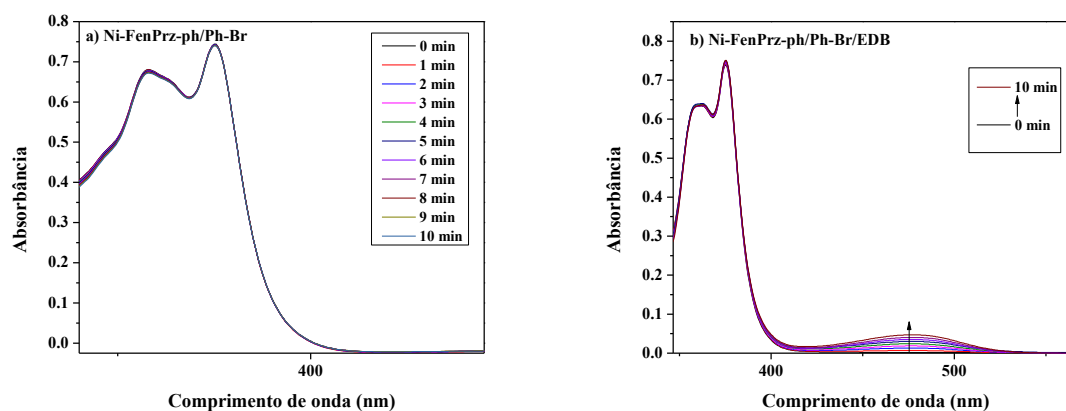
Figura 48. Espectros de UV–Vis do Ni-FenPrz-ph em MeOH: (a) sem aditivos, (b) com EDB, (c) com Iod e (d) com ambos Iod e EDB sob LED@365 nm para diferentes tempos.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, analisando a Figura 49a, houve uma moderada diminuição em 360 nm no sistema de Ni-FenPrz-ph/Ph-Br, enquanto na Figura 49b, para o sistema completo de Ni-FenPrz-ph/Ph-Br/EDB, foi observado que nos intervalos 600 s um acréscimo na região de 400-600 nm, idicando a interação química e formação de novos fotoprodutos durante o processo de fotólise.

Figura 49. Espectros de UV–Vis do Ni-FenPrz-ph em MeOH: (a) com Ph-Br, (b) com ambos Ph-Br e EDB sob LED@365 nm para diferentes tempos.

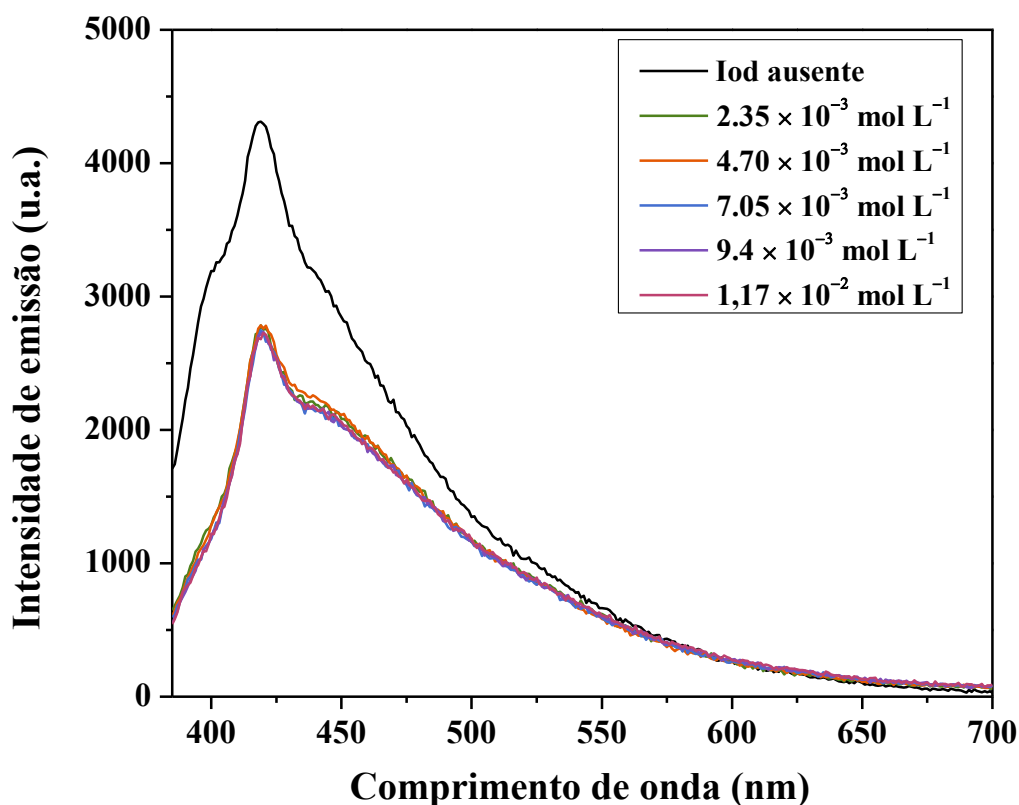


Fonte: Autoria própria.

4.8.2. Supressão

O complexo Ni-FenPrz-ph foi selecionado para os experimentos de supressão de fluorescência por ter apresentado o melhor desempenho nos experimentos de fotopolimerização. Dessa forma, os ensaios de supressão foram realizados com o objetivo de avaliar a interação desse complexo com os aditivos Iod e EDB em metanol excitando em 370 nm. A figura 50 referente à adição de Iod, observa-se uma redução expressiva da intensidade de emissão do Ni-FenPrz-ph após a primeira adição do aditivo. A amostra inicial, sem adição de Iod, apresentou maior intensidade de emissão, enquanto as curvas obtidas após a adição do aditivo exibiram uma queda acentuada da intensidade. Esse comportamento indica que o Iod atua como um supressor eficiente do estado excitado do Ni-FenPrz-ph, sugerindo uma interação significativa entre essas espécies no sistema fotoiniciador.

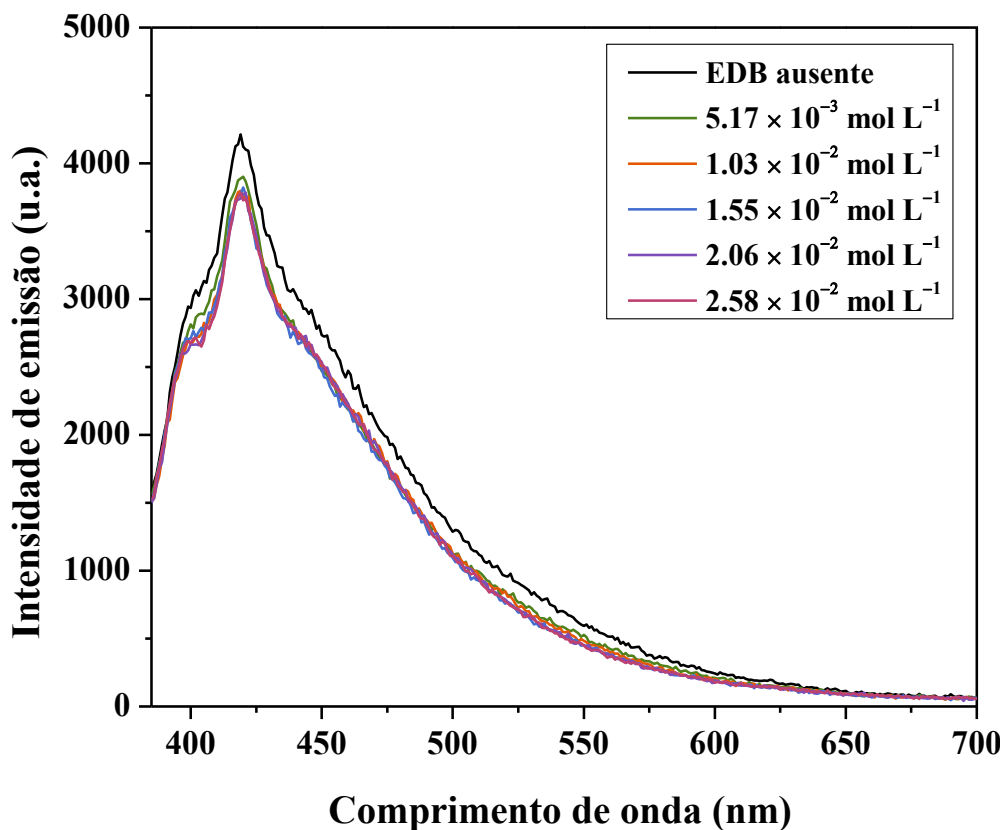
Figura 50. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph na presença de Iod em MeOH.



Fonte: Autoria própria.

Já para o sistema contendo EDB (Figura 51), também foi observada uma diminuição da intensidade de emissão do complexo, porém de forma menos pronunciada quando comparada ao sistema contendo Iod. As curvas apresentaram redução gradual da intensidade, principalmente na região do máximo de emissão, indicando que o EDB também interage com o estado excitado do Ni-FenPrz-ph, embora com menor eficiência de supressão. Dessa forma, os resultados indicam que ambos os aditivos participam da desativação do estado excitado do complexo, mas o Iod apresenta efeito de supressão mais intenso, o que sugere uma interação mais eficiente com o fotocatalisador. Esses resultados contribuem para a compreensão do mecanismo de fotoiniciação, indicando que o Ni-FenPrz-ph, após ser excitado pela luz, pode interagir com os aditivos e favorecer a formação de espécies reativas responsáveis pela iniciação da fotopolimerização.

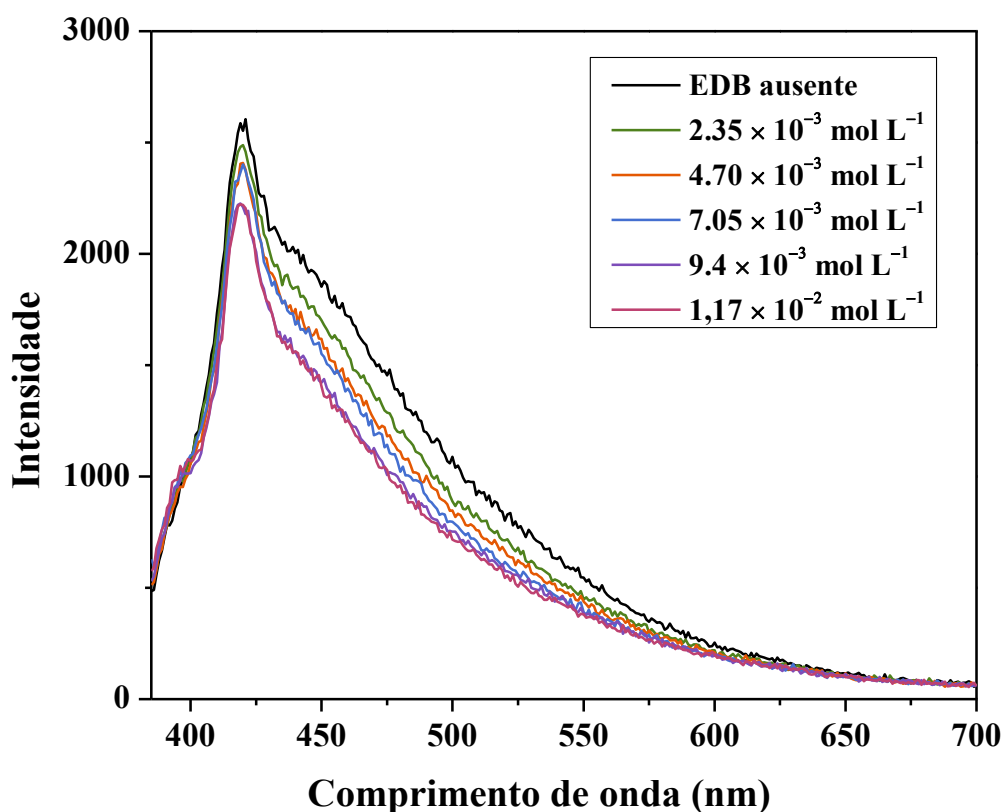
Figura 51. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph na presença de EDB em MeOH.



Fonte: Autoria própria.

Outro experimento de supressão foi realizado a partir de uma solução contendo o complexo Ni-FenPrz-ph na presença de Iod, seguida da adição gradual de EDB, com o objetivo de avaliar a participação da amina no sistema fotoiniciador completo. Conforme observado no gráfico da Figura 52, a solução inicial apresentou uma banda de emissão cuja intensidade foi reduzida após as sucessivas adições de EDB. No entanto, essa diminuição foi menos acentuada quando comparada à supressão observada anteriormente com a adição de Iod ao complexo isolado, indicando que a interação da EDB com o sistema excitado Ni-FenPrz-ph/Iod ocorre, mas de forma menos eficiente.

Figura 52. Supressão de fluorescência do Ni-FenPrz-ph com Iod na presença de EDB em MeOH



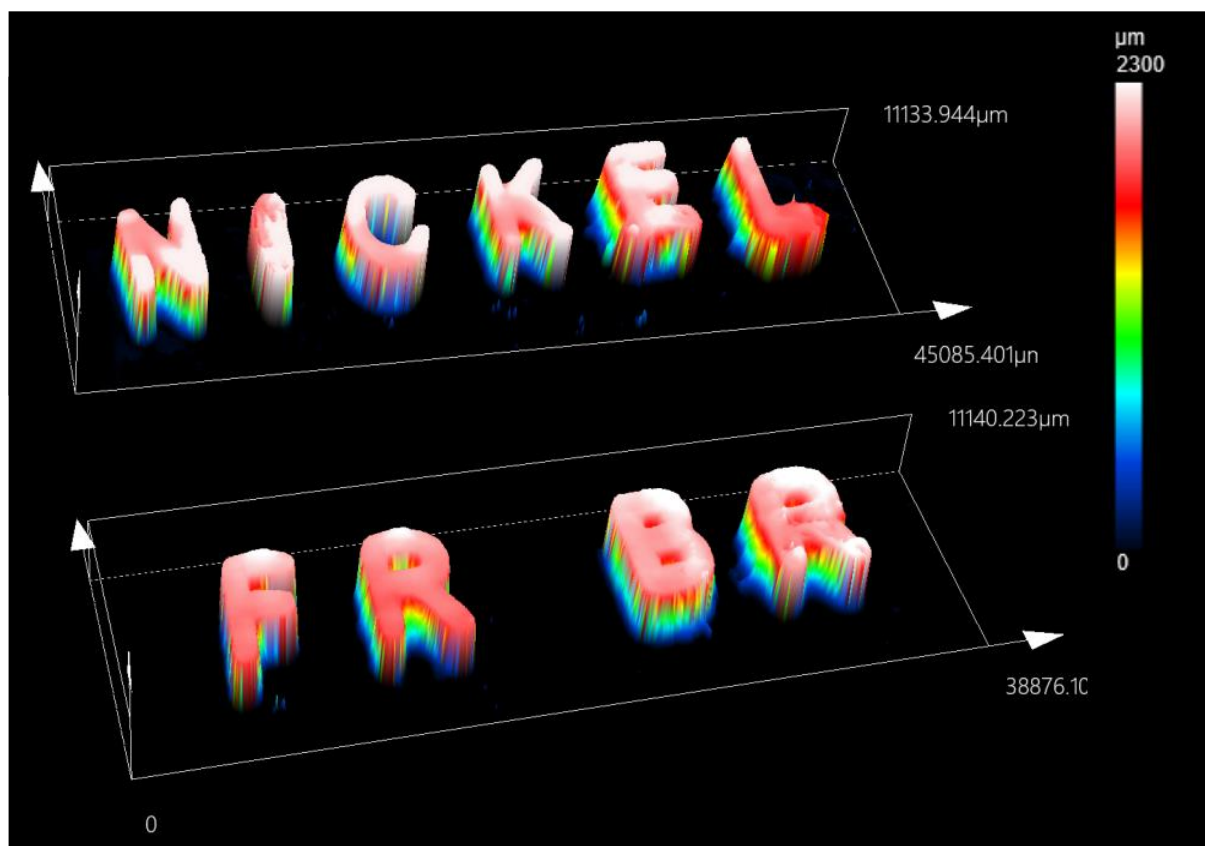
Fonte: Autoria própria.

Presume-se que, como o Iod suprimiu a emissão do Ni-FenPrz-ph de forma mais intensa do que a EDB, a interação principal ocorra entre o estado excitado do complexo e o Iod. Dessa forma, os resultados sugerem que o mecanismo mais provável envolve uma via oxidativa, na qual o fotocatalisador excitado atua como doador de elétrons para o Iod, favorecendo a formação de espécies radicalares responsáveis pela iniciação da fotopolimerização.

4.9. EXPERIMENTOS DE ESCRITA A LASER DIRETA (DLW)

A condição ótima de 0,2%/2%/2% w/w/w usando Ni-FenPrz-ph foi selecionada como o sistema modelo para realizar o DLW. Os padrões 3D foram analisados usando microscopia ótica numérica para avaliar as superfícies dos objetos 3D gerados (Figura 53). As letras "NICKEL", "FR" e "BR" foram produzidas com uma espessura controlada de 1,0 mm. Todas as letras exibiram uma superfície lisa e alta resolução espacial (Figura 54), indicando que essa formulação é adequada para a preparação de materiais poliméricos estruturados em 3D.

Figura 53. Experimentos de fotopolimerização utilizando escrita a laser foram conduzidos com sistemas fotoiniciadores de três componentes. A aparência 3D geral e os padrões de cor foram caracterizados por microscopia óptica numérica na presença de Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB a 0,2%/2%/2% em TMPETA (w/w/w).



Fonte: Autoria própria.

Figura 54. Letras impressas pela impressão 3D utilizando sistema Ni-FenPrz-ph/Iod/EDB.



Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÃO

A síntese de três ligantes inéditos para obtenção de cinco complexos de Ni(II) foram realizadas com sucesso seguindo os procedimentos descritos na literatura, sendo posteriormente caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN) para os ligantes e espectroscopia de massas ESI-MS. Os estudos de fotólise indicaram que o complexo Ni-FenPrz-ph apresenta uma boa atividade catalítica. Além disso, este mesmo complexo demonstrou desempenho superior na fotopolimerização radicalar livre (FRP) no sistema PC/Iod/EDB, nas condições de 0,2%/2% /2%, em comparação com os demais sistemas testados e teve um destaque na FRP com o biomonomero metacrilato de piperonila nessa mesma condição de 0,2%/2%/2%. A aplicação dos sistemas desenvolvidos em processos de escrita direta a laser (DLW) demonstrou a capacidade do fotocatalisador Ni-FenPrz-ph em promover a formação de estruturas tridimensionais estáveis e bem definidas. Esses resultados evidenciam que o elevado desempenho do complexo em reações de fotopolimerização radicalar livre (FRP).

6. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

A etapa já concluída deste trabalho contemplou a síntese, caracterização e estudos iniciais de desempenho fotocatalítico dos ligantes e complexos desenvolvidos. Como continuidade, serão conduzidos novos experimentos envolvendo a fotopolimerização radicalar livre (FRP), com o objetivo de ampliar a compreensão do potencial desses sistemas.

As próximas etapas incluem:

- ❖ Investigar as propriedades fotoquímicas dos complexos sintetizados em diferentes solventes, visando correlacionar suas características estruturais com o desempenho catalítico;
- ❖ Realizar estudos do tempo de vida com todos os complexos;
- ❖ Investigar as propriedades eletroquímicas dos complexos e ligantes;
- ❖ Avaliar diferentes condições reacionais para otimizar a eficiência dos sistemas fotocatalíticos, explorando variáveis como comprimento de onda, intensidade luminosa e composição do meio;

- ❖ Realizar estudos de fotólise com todos os complexos, de modo a compreender a estabilidade e interação na presença dos aditivos da FRP sob irradiação;
- ❖ Realizar a proposta do mecanismo com base nas técnicas espectroscópicas, cálculos teóricos e literatura.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	LÍVIA GONZALEZ BRUNETTI
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	BRUNETTI, L. G. BRUNETTI, Livia Gonzalez
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/5142811055542618
ORCID	https://orcid.org/0009-0004-7687-1723
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2024/2026	Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
2020/2023	Graduação em Química Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente/SP
2018/2019	Curso Técnico em Química Escola Técnica Estadual de Lins (ETEC), Centro Paula Souza, Lins/SP
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
BRUNETTI, L. G.; BARBOZA, T. B. Educação ambiental e metodologias ativas: uma sequência didática sobre chuva ácida para alunos do Ensino Médio. <i>In: I Encontro do Oeste Paulista de Ensino de Química</i> , 2023, Presidente Prudente (SP)	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	

1. II Feira de Ciências e Tecnologia da FCT-UNESP. 2020. (Feira)
2. IX Semana da Química: Indústria, Docência e Tecnologia. 2020. (Outro)
3. VII Encontro dos PET da Unesp. 2021. (Outro)
4. XXVI Encontro Nacional dos Grupos do Programa de Ensino e Tutorial (ENAPET). 2021. (Encontro)
5. XI Semana da Química: Sustentabilidade na Ciência. 2022. (Outro)
6. Participação do Minicurso Produção de Biodiesel. FCT-UNESP. 2022. (Minicurso)
7. I Encontro do Oeste Paulista de Ensino de Química. Educação ambiental e metodologias ativas: uma sequência didática sobre chuva ácida para alunos do Ensino Médio. 2023. (Encontro)
8. Participação no IV Simpósio de Pesquisa em Química. 2023. (Simpósio)
9. XXXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Desenvolvimento de novos complexos de Ni(II) de bases de Schiff como potenciais mediadores da foto-OMRP. 2023. (Congresso)
10. XXXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Desenvolvimento de novos complexos de Ni(II) de base de Schiff como potenciais mediadores de foto-OMRP. 2024 (Congresso)
11. 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química intitulado como "Advancing Radical Photopolymerization: Development of Novel Ni(II) Complexes Coordinated with Heterocyclic Compounds as Photocatalysts". 2025. (Congresso)
12. Participação do minicurso Fotocatálise: Processos Fundamentais e Aplicações, durante a 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2025. (Minicurso)
13. 2ª Jornada de Pesquisadoras. 2025. Bauru. Avanço da fotopolimerização radicalar: Desenvolvimento de Complexos de Ni(II) coordenados por Compostos Heterocíclicos como Fotocatalisadores. 2025 (Outro)
14. 49ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química intitulado como "Advancing Radical Photopolymerization: Development of Novel Ni(II) Complexes Coordinated with Heterocyclic Compounds as Photocatalysts". 2026. (Congresso)

REFERÊNCIAS

1. Anslyn, E.V. and D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, ed. U.S. Books. 2006, USA.
2. Neumann, M. and F. Quina, *Photochemistry in Brazil*. QUIMICA NOVA, 2002. 25: p. 34-38.
3. Cipriano, T.F., *Visão Geral sobre a fotoquímica a aplicada à polimerização: utilização de complexos metálicos na fotopolimerização de monômeros*. in *LUMEN ET VIRTUS*, A.I.C.S.D.C.R.S.d. Oliveira, Editor. 2024.
4. Gruber, H., *Photoinitiators for free-radical polymerization*. progress in polymer science, 1992. 17(6): p. 953-1044.
5. Bonardi, A.-H., *Organometallic vs organic photoredox catalysts for photocuring reactions in the visible region*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2018.
6. Almeida, A.M.d., *Recentes aplicações em síntese orgânica de catálise foto redox mediada por luz visível.*, in *Química Nova*, M.V.d. Almeida and G.W. Amarante, Editors. 2015.
7. Lalevée, J., H. Mokbel, and J. Fouassier, *Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems for Cationic Ring Opening Polymerization Operating at Any Wavelengths and under Low Light Intensity Sources*. MOLECULES, 2015. 20(4): p. 7201-7221.
8. Fouassier, J., X. Allonas, and D. Burget, *Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications*. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, 2003. 47(1): p. 16-36.
9. O'Brien, A.K., *Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure*. Macromolecules, 2006. 39.
10. Nowak, D., et al., *Photopolymerization of hybrid monomers Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers*. POLYMER TESTING, 2017. 64: p. 313-320.
11. Ribas-Massonis, A., et al., *Free-Radical Photopolymerization for Curing Products for Refinish Coatings Market*. Polymers, 2022. 14.
12. Kim, S., et al., *Electrochemical characteristics of TMPTA- and TMPETA-based gel polymer electrolyte*. ELECTROCHIMICA ACTA, 2004. 50(2-3): p. 317-321.
13. Fouassier, J.-P. and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, ed. J.W. Sons. 2012.
14. Zivic, N., *Photocatalysts in Polymerization Reactions*. ChemCatChem, 2016. 8.
15. Chen, M., *Update on Dental Nanocomposites*. JOURNAL OF DENTAL RESEARCH, 2010. 89(6): p. 549-560.
16. Lago, M., et al., *Photoinitiators: a food safety review*. FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS PART A-CHEMISTRY ANALYSIS CONTROL EXPOSURE & RISK ASSESSMENT, 2015. 32(5): p. 779-798.
17. Allen, N., *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties*. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY, 1996. 100(1-3): p. 101-107.
18. Rosário, I.S., *Síntese e Aplicação de Fotoiniciadores Quinolínicos em reações de fotopolimerização.*, in *Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)*. 2025, Universidade Estadual Paulista - UNESP: Bauru.
19. Randolph, L., et al., *Photopolymerization of highly filled dimethacrylate-based composites using Type I or Type II photoinitiators and varying co-monomer ratios*. DENTAL MATERIALS, 2016. 32(2): p. 136-148.

20. de Oliveir, D., et al., *Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths*. JOURNAL OF DENTISTRY, 2015. 43(12): p. 1565-1572.
21. Lalevée, J., et al., *Subtle Ligand Effects in Oxidative Photocatalysis with Iridium Complexes: Application to Photopolymerization*. CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 2011. 17(52): p. 15027-15031.
22. Xiao, P., et al., *Copper and iron complexes as visible-light-sensitive photoinitiators of polymerization*. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY, 2015. 53(23): p. 2673-2684.
23. Pesqueira, N.M., *Desenvolvimento de novos complexos de Ni(II) para reações de fotopolimerização radicalar e aplicação em impressão 3D*, in *Química*. 2025, Universidade Estadual Paulista - UNESP: Presidente Prudente.
24. Bignardi, C., *Novo complexo de Mn (II) com carbenos N-heterocíclicos como potencial fotocatalisador redox da CRP2*. 2023, Universidade Estadual Paulista (Unesp): Presidente Prudente.
25. Yamada, S.M.M., *Novos complexos de Fe(II) coordenados a bases de Schiff não-simétricas tetradentadas como fotocatalisadores redox da CRP2*, in *Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas*. 2023, Universidade Estadual Paulista: São José do Rio Preto.
26. Favaro, C., *Síntese e heterogeneização de complexos de níquel visando precursores catalíticos binários para polimerização do eteno*, K.B. Gusmão and P.H. Schneider, Editors. 2017.
27. Gonzalez, K. R. Toxicologia do níquel. Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v. 9, n. 2, 30 jun. 2016.
28. Miessler, G.L., P.J. Fischer, and D.A. Tarr, *Química Inorgânica*. 5 ed. 2014, São Paulo: Pearson Education do Brasil.
29. Oliveira, L., et al., *Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type CoII complexes*. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2021. 159.
30. Bignardi, C., et al., *Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by CoII complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands*. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY, 2022. 423.
31. Pesqueira, N., 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, 2023. 437.
32. Figueiredo, M., et al., *Well-defined non-symmetric NHC-iron(III) catalyst for photoinduced atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate*. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY, 2024. 452.
33. Pesqueira, N., et al., *Photo-induced organo-manganese-mediated radical polymerization of acrylates under LED irradiation*. APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 2024. 38(7).
34. Pesqueira, N., et al., *Advancing photopolymerization and 3D printing: High-Performance Ni II complexes bearing N 2 O 2 Schiff-base ligands as photocatalysts*. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2024. 216.
35. Pesqueira, N., et al., *Heteroleptic Copper(I) Complexes with Pyridine-Benzothiazole Ligands as Photocatalysts for Free Radical Photopolymerization and 3D Printing*. ACS APPLIED POLYMER MATERIALS, 2025. 7(4): p. 2615-2623.

36. Pesqueira, N., et al., *Visible light-promoted nickel-NHC photocatalysts for free radical photopolymerization and 3D printing application*. POLYMER CHEMISTRY, 2025. 16(20): p. 2436-2448.
37. Akula, S., et al., *Effect of Extended Conjugation of N-Heterocyclic Carbene-Based Sensitizers on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*. INORGANIC CHEMISTRY, 2017. 56(21): p. 12987-12995.
38. Oliveira, L.B.P.d., *Síntese e caracterização de complexos fosfínicos de Zn(II) e Ag(I) coordenados a ligantes planos.*, in *Programa de PósGraduação em Química*. 2020, Universidade Federal de Juiz de Fora: Juíz de Fora.
39. Silverstein, R.M. and G.C. Bassler, *Spectrometric identification of organic compounds*. Journal of Chemical Education, 1962.
40. Tai, X.-S., Y.F. Li, and W.H. Zhao, *Synthesis and crystal structure of tris(1,10-phenanthroline)-nickel(II) diperchlorate*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014. 6(4): p. 869-873.
41. Paiva, D.L., *Introdução à espectroscopia*, ed. C. Learning. 2010.
42. Arounaguiri, S., *Cobalt(III), nickel(II) and ruthenium(II) complexes of 1,10-phenanthroline family of ligands: DNA binding and photocleavage studies*, D. Easwaramoorthy, et al., Editors. 2000, Indian Academy of Sciences: India.
43. Moghadam, M.E., *Anticancer, antibacterial and antifungal activity of new ni (II) and cu (II) complexes of imidazole-phenanthrolina derivatives*. Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, 2017. 36.
44. Lima, R., et al., *Molecular structure determination of Nickel(II) isomers bearing bis (thiosemicarbazone) ligands: X-ray, DFT calculations and kinetic groundwork*. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 2024. 1295.
45. Shahadat, H., et al., *Homogenous electrochemical water oxidation by a nickel(ii) complex based on a macrocyclic N-heterocyclic carbene/pyridine hybrid ligand*. CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, 2019. 9(20): p. 5651-5659.
46. Ramírez-Delgado, V., et al., *Electrochemical Behavior of Ni(II) Complexes with N2S2 and N6 Ligands as Potential Catalysts in Hydrogen Evolution Reaction*. JOURNAL OF THE MEXICAN CHEMICAL SOCIETY, 2015. 59(4): p. 294-301.
47. Subhan, M.A., et al., *Spectroscopic Investigations, Anti-bacterial Activities and DNA-interactions of Metal Complexes (Cr(III), Zn(II), Ni(II)) Containing Phendione Ligand*. Journal of Scientific Research, 2015. 7(3): p. 113-128.
48. Hou, C., et al., *Photoluminescent nickel(II) carbene complexes with ligand-to-ligand charge-transfer excited states*. CHINESE CHEMICAL LETTERS, 2024. 35(1).
49. Breloy, L., et al., *Visible Light Anthraquinone Functional Phthalocyanine Photoinitiator for Free-Radical and Cationic Polymerizations*. MACROMOLECULES, 2020. 53(1): p. 112-124.