



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

Maria Luisa Botter de Figueiredo

**ATRP Fotocontrolada: uso de complexo de Fe(III) como catalisador
fotoredox**

São José do Rio Preto
2022

Maria Luisa Botter de Figueiredo

**ATRP Fotocontrolada: uso de complexo de Fe(III) como catalisador
fotoredox**

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

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi
Coorientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

São José do Rio Preto
2022

Figueiredo, Maria Luisa Botter de

ATRP Fotocontrolada: uso de complexo de Fe(III) como catalisador
fotoredox /Maria Luisa Botter de Figueiredo. – São
José do Rio Preto, 2022

98 f. : il., tabs.

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. foto-ATRP. 2. Complexo de ferro(III). 3. Metacrilato de metila.
4. ABPA.

Maria Luisa Botter de Figueiredo

**ATRP Fotocontrolada: uso de complexo de Fe(III) como catalisador
fotoredox**

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho
UNESP – Câmpus de Bauru, SP

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

Presidente Prudente
01 de julho de 2022

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer antes de tudo aos meus pais, Sueli e Moises, pois graças aos esforços deles pude chegar até aqui, e me tornei a pessoa que sou hoje.

À professora Beatriz e ao professor Valdemiro pelo apoio e orientação que foram indispensáveis para que este trabalho fosse realizado.

Aos meus amigos Gabi, Douglas, Murilo, Ana e Raphael, pois sem eles esta caminhada teria sido muito mais difícil do que ela se mostrou ser.

Ao meu namorado, Gustavo, por ter estado ao meu lado me apoiando, mesmo sem entender nada do que eu estava fazendo.

Ao programa de pós-graduação - Ibilce.

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

“Palavras são, na minha nada humilde opinião, nossa inesgotável fonte de magia, capazes de causar grandes sofrimentos e também de remediá-los.”

(Joanne Rowling, 2007, p. 346)

RESUMO

Houve um grande aumento no interesse pelo desenvolvimento de novos sistemas de polimerização radicalar controlada (CRP) nos últimos anos. Com base nisto, este trabalho apresenta uma síntese de um novo complexo de Fe(III) com ligantes carbenos N-heterocíclicos (NHC). Os precursores, o ligante e o complexo foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), voltametria cíclica e ressonância magnética nuclear (RMN ^1H). O complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ foi usado com mediador foto-redox na reação de *foto*-ATRP (Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo) do metacrilato de metila (MMA) em diferentes proporções molares $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$. O estudo cinético do sistema de polimerização apresentou um perfil de pseudo-primeira ordem. Na proporção com uma concentração intermediária de complexo de ferro(III) (200/1/0.04) observou-se a maior conversão (49.3%) e um controle adequado da polimerização, com um índice de polidispersidade de 1,10. Assim como verificou-se que o sistema possui controle temporal, em que na ausência de luz não há a continuidade da polimerização. Sendo assim, o sistema desenvolvido utiliza um complexo inédito de Fe(III) para polimerização do MMA, com um significativo controle temporal e seletividade (foto-induzido).

Palavras-chave: *foto*-ATRP. Complexo de ferro(III). Metacrilato de metila. ABPA.

ABSTRACT

There has been a great increase in the interest of development of new controlled radical polymerization (CRP) systems in recent years. Based on this, this work presents a synthesis of a new Fe(III) complex with carbene N-heterocyclic ligands (NHC). The precursors, ligand and complex were characterized by absorption spectroscopy in the UV-Vis region, vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), cyclic voltammetry and nuclear magnetic resonance (NMR ^1H). The $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ complex was used as a photo-redox mediator in *photo*-ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) reaction of methyl methacrylate (MMA) in different molar ratios $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$. The kinetic study of the polymerization system presented a pseudo-first order profile. In the proportion with an intermediate concentration of iron(III) complex (200/1/0.04), the highest conversion (49.3%) and good polymerization control were observed, with a polydispersity index of 1.10. As it was found that the system has temporal control, in which in the absence of light there is no continuity of polymerization. Therefore, the developed system uses an unprecedented Fe(III) complex for MMA polymerization, with a significant temporal control and selectivity (photo-induced).

Keywords: *photo*-ATRP. Iron(III) complex. Methyl methacrylate. EBPA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mecanismo geral de iniciação e alguns dos iniciadores mais utilizados em RP.....	13
Figura 2. Mecanismo geral de propagação em reações de RP.	14
Figura 3. Mecanismos gerais de terminação por desproporcionamento e terminação.	14
Figura 4. Mecanismo geral de CRP.....	16
Figura 5. Representação dos mecanismos de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).	17
Figura 6. Ilustração do mecanismo geral da reação de polimerização ATRP.....	19
Figura 7. Mecanismo geral de representação da <i>foto</i> -ATRP.....	22
Figura 8. Configuração d^5 em um campo octaédrico fraco e forte.....	24
Figura 9. Mecanismo geral de foto-ATRP de ferro.....	25
Figura 10. Intensidade da radiação incidente que chega a amostra (P_0), intensidade da radiação que emerge da amostra (P) em uma cubeta de quartzo de caminho óptico (b), preenchida com uma solução de determinada concentração (c) e perdas por reflexão e espalhamento que podem ocorrer.....	29
Figura 11. Reação geral de síntese do benzimidazol (Bzm).	34
Figura 12. Procedimento de síntese do benzimidazol (Bzm).	34
Figura 13. Reação geral da primeira etapa de substituição do Bzm, formando o Ph-Bzm.	35
Figura 14. Procedimento de síntese do Ph-Bzm.....	35
Figura 15. Reação geral da segunda etapa de substituição do Ph-Bzm, formando o Pmb.....	36
Figura 16. Procedimento de síntese do Pmb.	36
Figura 17. Reação geral de síntese do complexo, $[Fe(Pmb)_2Br]$	37
Figura 18. Procedimento de síntese do complexo, $[Fe(Pmb)_2Br]$	37
Figura 19. Procedimento para polimerização.	39
Figura 20. Reação geral de síntese do benzimidazol (Bzm).	40
Figura 21. Espectro FTIR do reagente precursor (o-fenilenodiamina) e do produto (Bzm), com as principais bandas destacadas.	41
Figura 22. Espectros de RMN de (a) 1H e (b) ^{13}C do Bzm.	42
Figura 23. Reação geral da primeira etapa de substituição do Bzm, formando o Ph-Bzm.	44

Figura 24. Espectro FTIR dos reagentes precursores (Bzm e iodobenzeno) e do produto (Ph-Bzm), com as principais bandas destacadas.	44
Figura 25. Espectro de absorção no UV-Vis do reagente precursor (Bzm) e do produto (Ph-Bzm), em CHCl_3 a $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L.....	46
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do Ph-Bzm.....	47
Figura 27. Reação geral da segunda etapa de substituição do Ph-Bzm, formando o Pmb.....	48
Figura 28. Espectro FTIR do reagente precursor (Ph-Bzm) e do produto (Pmb), com as principais bandas destacadas.	48
Figura 29. Espectro de absorção no UV-Vis do reagente precursor (Ph-Bzm) e do produto (Pmb), em CHCl_3 a $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L.....	49
Figura 30. Espectro de massas MALDI-TOF do Pmb.	50
Figura 31. Espectros de RMN de (a) ^1H e (b) ^{13}C do Pmb.....	51
Figura 32. Reação geral de síntese do complexo, $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$	52
Figura 33. Espectro FTIR dos reagentes precursores (FeBr_3 e Pmb) e do complexo ($[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$), com as principais bandas destacadas.	53
Figura 34. Espectro de absorção no UV-Vis dos precursores (FeBr_3 e Pmb) e do complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em CHCl_3 a $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L.....	54
Figura 35. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$	55
Figura 36. Voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em uma velocidade de 100 mV s^{-1}	56
Figura 37. Voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em uma velocidade de 100 mV s^{-1}	57
Figura 38. Espectros de absorção UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ em CHCl_3 a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, utilizando LEDs de 365 nm por 50 minutos a 25°C	59
Figura 39. Espectro de absorção no UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com iniciador (EBPA), em CHCl_3 em uma proporção $[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 1/0,04, com o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, utilizando LEDs de 365 nm por 40 minutos a 25°C . <i>Gráfico inserido: zoom na região de 300 a 400 nm.</i>	60
Figura 40. Espectro de absorção no UV-Vis do ($[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$) com monômero (MMA), em CHCl_3 em uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/0,04, com o complexo a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, incidido por luz (365 nm) por 40 minutos a 25°C	61
Figura 41. Espectro de absorção no UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com monômero (MMA) e iniciado (EBPA) em CHCl_3 em uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/1/0,04, com o complexo a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, incidido por luz em 365 nm por 30 minutos a 25°C	62
Figura 42. Dependência da conversão com a variação do tempo para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de	

100/1/0,02 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ com o tempo.* 64

Figura 43. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas..... 65

Figura 44. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas..... 65

Figura 45. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas..... 66

Figura 46. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ com o tempo.* 68

Figura 47. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas..... 69

Figura 48. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas..... 69

Figura 49. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas..... 70

Figura 50. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ com o tempo.* 72

Figura 51. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas..... 73

Figura 52. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas..... 73

Figura 53. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas..... 74

Figura 54. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[Fe(Pmb)_2Br]$ na razão molar $[MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ com o tempo.* 76

Figura 55. Dependência da massa molar pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.....	77
Figura 56. Dependência da polidispersidade pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.....	77
Figura 57. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.....	78
Figura 58. Dependência da conversão com o tempo para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.</i>	80
Figura 59. Dependência da massa molar pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.....	80
Figura 60. Dependência da polidispersidade pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.....	81
Figura 61. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.....	81
Figura 62. Dependência da conversão com o tempo para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.</i>	83
Figura 63. Dependência da massa molar pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.....	83
Figura 64. Dependência da polidispersidade pela conversão para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.....	84
Figura 65. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.....	84
Figura 66. Controle temporal da <i>foto</i> -ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 9 horas.....	87
Figura 67. Representação do mecanismo de <i>foto</i> -ATRP.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau de pureza e procência dos reagentes utilizados.	27
Tabela 2. Proporções utilizadas nas polimerizações.....	38
Tabela 3. Bandas de FTIR referentes ao benzimidazol (Bzm).	41
Tabela 4. Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H e ^{13}C para o Bzm.	43
Tabela 5. Bandas de FTIR referentes ao Ph-Bzm.....	45
Tabela 6. Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H para o Ph-Bzm.	47
Tabela 7. Bandas de FTIR referentes ao Pmb.	49
Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H para o Pmb.....	52
Tabela 9. Bandas de FTIR referentes ao Pmb.	53
Tabela 10. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas.....	63
Tabela 11. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas.....	67
Tabela 12. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas.....	71
Tabela 13. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.....	75
Tabela 14. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.....	79
Tabela 15. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.....	82
Tabela 16. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -ATRP do MMA para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ a 25°C por 12 horas, em diferenres razões molares....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrile
ARGET	Ativadores Regenerados por Transferência de Elétron (do inglês, <i>Activators Regenerated By Electron Transfer</i>)
ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (do inglês, <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>)
Bzm	Benzimidazol
CRP	Polimerização Radicalar Controlada (do inglês, <i>Controlled Radical Polymerization</i>)
DT	Transferência Degenerativa (do inglês, <i>Degenerative Transfer</i>)
eATRP	ATRP Mediada Eletroquimicamente (do inglês, <i>Electrochemically-Mediated ATRP</i>)
EBPA	Etil α -bromo fenilacetato (do inglês, <i>ethyl α-bromophenylacetate</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel (do inglês, <i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IPD	Índice de Polidispersidade (do inglês, <i>Polydispersity Index</i>)
LRP	Polimerização Radicar Viva (do inglês, <i>Living Radical Polymerization</i>)
LUMO	Orbital Molecular Ocupado Mais Baixo (do inglês, <i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>)
MM	Massa Molar
MMA	Metacrilato de Metila (do inglês, <i>Methyl Methacrylate</i>)
MLCT	Transferência de Carga Metal Ligante (do inglês, <i>Metal Ligand Charge Transfer</i>)
LMCT	Transferência de Carga Ligante Metal (do inglês, <i>Ligand Metal Charge Transfer</i>)
NHC	Carbenos N-Heterocíclicos (do inglês, <i>N-Heterocyclic Carbenes</i>)
OHRP	Polimerização Radicalar Mediada por Organo-heteroátomo (do inglês, <i>Organoheteroatom-Mediated Radical Polymerization</i>)
Ph-Bzm	1-fenil-1H-benzimidazol

PMMA	Polimetilmetacrilato (do inglês, <i>Polymethyl Methacrylate</i>)
RAFT	Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (do inglês, <i>Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization</i>)
RITP	Polimerização por Transferência Reversível de Iodo (do inglês, <i>Reversible Iodine Transfer Polymerization</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RP	Polimerização Radicalar (do inglês, <i>Radical Polymerization</i>)
R_p	Velocidade de Polimerização
RT	Terminação Reversível (do inglês, <i>Reversible Termination</i>)
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (do inglês, <i>Size Exclusion Chromatography</i>)
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

s	Segundos
X⁻	Haleto
k_a	Constante de ativação
k_d	Constante de desativação
k_p	Constante de propagação
k_t	Constante de terminação
λ	Comprimento de onda
ε	Absortividade molar
mol/L	Concentração molar
cm	Centímetros
nm	Nanômetros
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
E_{1/2}	Potencial de meia onda
h	Hora
Mn	Massa molar
Đ	Índice de polidispersidade
k_{obs}	Constante de polimerização observada
R_p	Velocidade de polimerização
V	Volts

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
1.1. Polimerização radicalar (RP)	13
1.2. Polimerização radicalar controlada (CRP).....	15
1.3. Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)	18
1.4. Foto-ATRP	21
1.5. Ferro (Fe).....	23
2. Objetivos	26
2.1. Objetivo geral.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
3. Parte experimental	27
3.1. Reagentes.....	27
3.2. Procedimento para retirada do inibidor do monômero metacrilato de metila (MMA)	28
3.3. Métodos.....	28
3.4. Equipamentos utilizados	28
3.5. Técnicas instrumentais.....	29
3.5.1. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis).....	29
3.5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	30
3.5.3. Voltametria cíclica	31
3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	31
3.5.5. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	33
3.5.6. Espectrometria de massas (MALDI-TOF MS).....	33
3.6. Procedimento experimental	33
3.6.1. Síntese do benzimidazol (Bzm)	33
3.6.2. Síntese do 1-fenil-1h-benzimidazol (Ph-Bzm)	34
3.6.3. Síntese do iodeto de 1-fenil-3-metil benzimidazol (Pmb)	36
3.6.4. Síntese do complexo de ferro ([Fe(Pmb)₂Br])	36
3.7. Foto-ATRP	38
4. Resultados	40
4.1. Benzimidazol (Bzm).....	40
4.2. 1-fenil-1h-benzimidazol (Ph-Bzm)	44
4.3. Iodeto de 1-fenil-3-metil benzimidazol (Pmb).....	48
4.4. Complexo de ferro ([Fe(Pmb)₂Br])	52
4.5. Reações de foto-ATRP	58

4.5.1.	Estudo do sistema de polimerização por Uv-Vis	58
4.5.2.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 100/1/0,02	62
4.5.3.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 100/1/0,04	67
4.5.4.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 100/1/0,06	70
4.5.5.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 200/1/0,02	74
4.5.6.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 200/1/0,04	79
4.5.7.	Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]: 200/1/0,06	82
4.5.8.	Avaliação da variação da razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]	85
4.5.9.	<i>Experimento on/off</i>	87
4.5.10.	Proposta do mecanismo de <i>foto</i> -ATRP	88
5.	Conclusão	89
	Referências	90

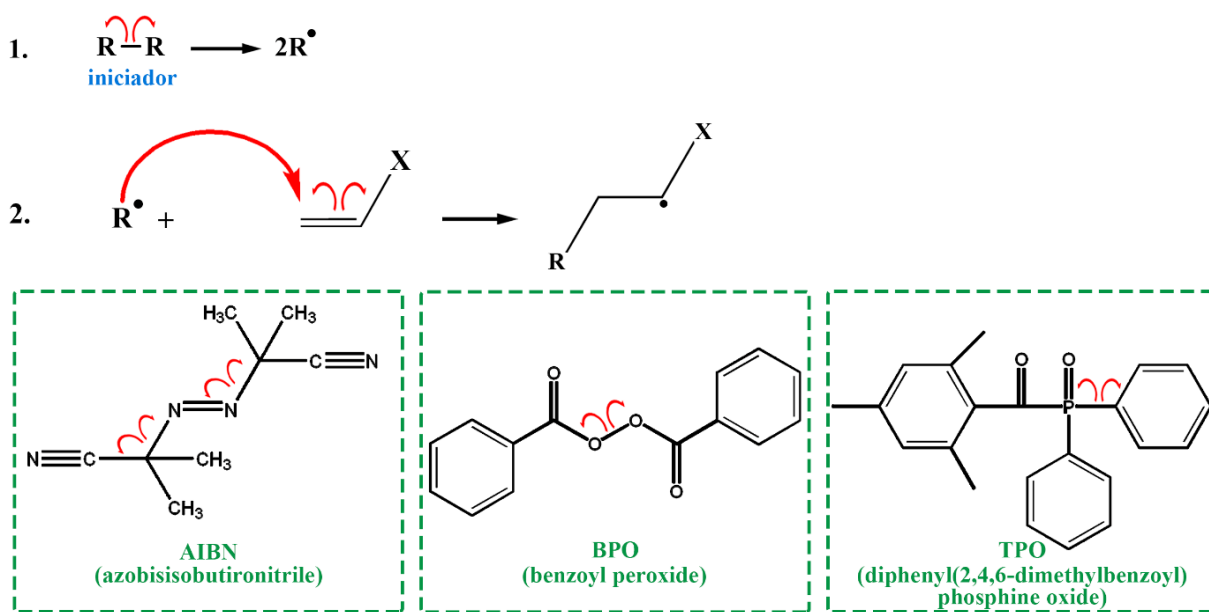
1. Introdução

1.1. Polimerização Radicalar (RP)

O uso da polimerização radicalar convencional (RP, do inglês *Radical Polymerization*), para a síntese e produção de materiais poliméricos, data de 1930.¹ É época na qual tal método era o mais estudado e disponível para uso. Sendo que cerca de 50% dos polímeros produzidos para fins comerciais eram gerados por esta técnica.^{2,3} A RP tem seu mecanismo baseado, assim como qualquer polimerização em cadeia, em quatro etapas principais: iniciação, propagação, transferência e terminação.²

Em uma análise destas etapas deve-se considerar, a princípio, que a iniciação se baseia na formação de uma espécie ativa, gerada por meio da clivagem homolítica do iniciador, formando radicais que se adicionam à molécula de monômero, iniciando a polimerização. A clivagem do iniciador pode ocorrer por via térmica ou fotoquímica. Os iniciadores térmicos, em sua maioria, apresentam o agrupamento azo ou peróxido. Os iniciadores fotoquímicos, por sua vez, normalmente possuem o grupo benzóila.⁴ A Figura 1 ilustra o mecanismo geral de iniciação e a estrutura dos iniciadores mais utilizados na polimerização radicalar.

Figura 1. Mecanismo geral de iniciação e alguns dos iniciadores mais utilizados em RP.

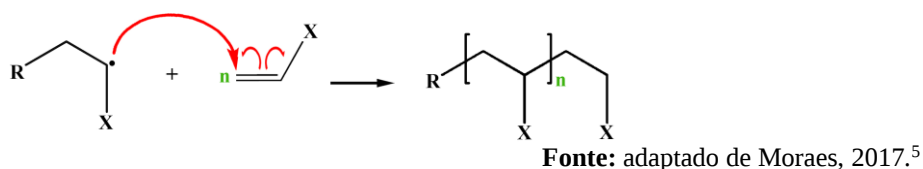


Fonte: adaptado de Young e Lovell, 2011.⁴

A propagação, segunda etapa do mecanismo de RP, se baseia no crescimento da cadeia, ocorrendo por sucessivas adições radiculares do centro ativo de crescimento da cadeia ao carbono menos substituído do monômero (Figura 2).^{4,5} Vale destacar que os monômeros

utilizados em reações de RP têm sua estrutura baseada no grupo vinílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), sendo classificados como: acrilatos, metacrilatos, acetatos de vinila, cloretos de vinila, dentre outros.⁶

Figura 2. Mecanismo geral de propagação em reações de RP.

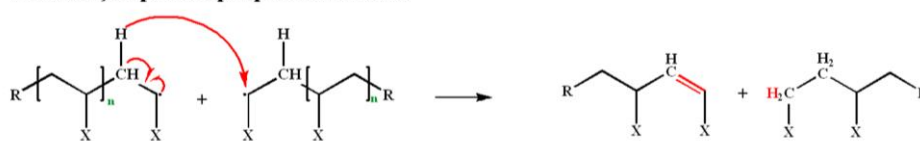


Na etapa de transferência, por sua vez, não há quebra da cadeia principal, possibilitando a formação de polímeros de alta massa molar com diversos monômeros. Além disso, por ter energia de ativação mais alta que a propagação, se torna mais importante em altas temperaturas.^{2,7}

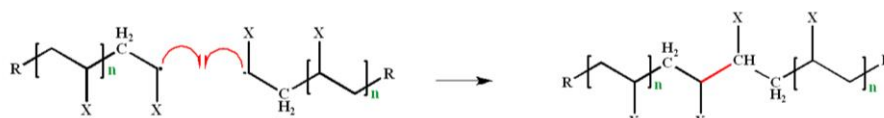
Por fim, na etapa de terminação há o desaparecimento do centro ativo, resultando no fim do crescimento das cadeias poliméricas. Tal etapa pode ocorrer por dois mecanismos: desproporcionamento, há a abstração de um hidrogênio β de uma cadeia propagante por outra; ou recombinação, duas cadeias poliméricas propagantes se acoplam, gerando um polímero de alta massa molar. A tendência de ocorrer um mecanismo em detrimento ao outro depende do grupo lateral da cadeia polimérica. Se este grupo é volumoso tende a ocorrer a terminação por desproporcionamento, uma vez que a aproximação dos centros ativos é impedida estericamente.⁸ A Figura 3 ilustra a forma com que estes mecanismos ocorrem.

Figura 3. Mecanismos gerais de terminação por desproporcionamento e terminação.

Terminação por desproporcionamento



Terminação por recombinação



Fonte: adaptado de Canevarolo Jr, 2002.⁸

Alguns outros aspectos também podem ser analisados acerca do mecanismo de RP. Como o fato de que as taxas de iniciação e terminação devem ser iguais e menores que a taxa de propagação (cerca de 1000 vezes), uma vez que uma terminação mais lenta permite o crescimento da cadeia. Isto pode ser alcançado pelo uso de iniciadores radicais com tempos de vida longos (cerca de 10 horas), pois possibilitam uma iniciação lenta e, conseqüentemente, a

taxa se torna menor que a de propagação. Entretanto, isto faz com que, ao fim da reação, iniciadores que não reagiram ainda estejam presentes.^{2,7}

Com base no mecanismo reacional, algumas características fizeram com que a RP se destacasse, como: uma boa reprodutibilidade dos polímeros; uma fácil implementação; a tolerância dos grupos funcionais em relação a presença de radicais; proporcionar a utilização de água e outros solventes próticos na polimerização; e a possibilidade de realizar a polimerização em *bulk* (sem solvente), em solução e em meios dispersos.^{2,3}

Entretanto, por mais que estes aspectos sejam interessantes, inclusive comercialmente, como já mencionado, há algumas restrições para a aplicação da polimerização radicalar convencional em escala industrial. Isto deve-se ao fato de a vida média da cadeia de propagação ser muito curta (cerca de 1s), ou seja, os radicais de propagação são muito reativos. Resultando um baixo controle da massa molar e do índice de polidispersidade (IPD). Além de não ser possível haver a funcionalização do final da cadeia, a manipulação sintética e formação de copolímeros em bloco, ou seja, não é possível o controle da arquitetura dos polímeros.^{2,7}

1.2. Polimerização Radicalar Controlada (CRP)

Em 1956 Michael Szwarc, conhecido como o “pai da polimerização viva” apresentou, com a publicação de dois artigos: “*Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers.*” (SZWARC; LEVY; MILKOVICH, 1956)⁹ e “*Living Polymers.*” (SZWARC, 1956);¹⁰ a primeira alternativa que abrangesse não apenas os aspectos positivos da RP, como também ultrapassasse os seus aspectos negativos de forma satisfatória.¹¹ Tal alternativa foi denominada de polimerização iônica viva, a qual foi amplamente estudada tanto em relação ao seu mecanismo como a sua cinética. Este método de polimerização também foi muito utilizado, no meio científico, para a formação de diversos polímeros e copolímeros em bloco, com estrutura e IPD controlados. Sendo então adaptado para a escala industrial, produzindo, principalmente, elastômeros termoplásticos.^{2,3}

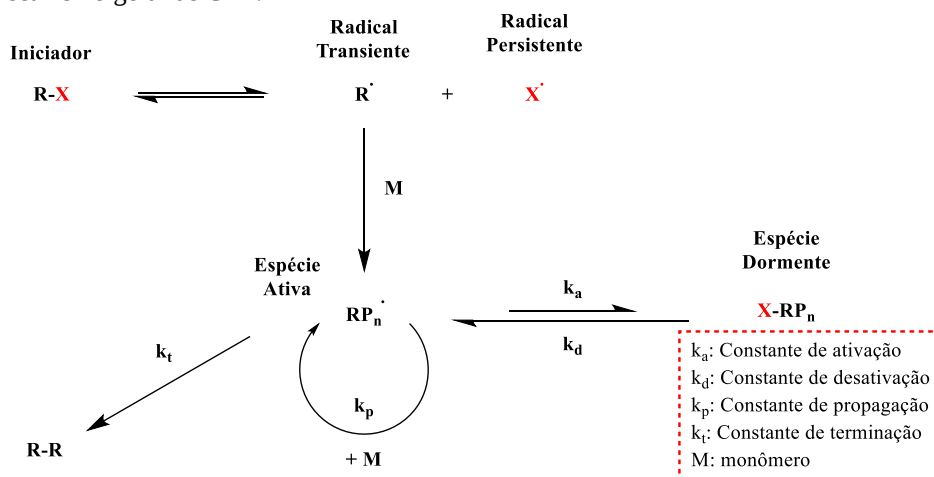
A síntese de polímeros por meio desta técnica demanda, para o controle do comprimento das cadeias, uma iniciação rápida e uma lenta propagação. Iso pode ser alcançado com o uso de iniciadores alquil lítio em solventes não polares, gerando pares de íons ou seus agregados.² Mas para que estas características sejam alcançadas é necessária uma alta pureza dos solventes e monômeros utilizados. Assim, por mais que os aspectos negativos da polimerização radicalar convencional tenha sido superados, as novas condições exigidas ainda

restringiam o uso da polimerização radicalar, em ampla escala, em situações que exigiam um grande controle da arquitetura do polímero. Tal empasse gerou então um desafio: a necessidade do controle da reatividade dos radicais, para a produção de polímeros com estruturas controladas, e com processos que fossem viáveis tanto em âmbito técnico como econômico.³

Este controle e o suporte de presença de impurezas foram propostos inicialmente nos anos 1980 por Tatemoto e Nakagawa¹² e Otsu e Yoshida¹³, em sistemas em que, durante a polimerização, havia a ativação e desativação reversível do crescimento da cadeia. Isto foi o início da polimerização radicalar controlada (CRP, do inglês *Controlled Radical Polymerization*), distinta da polimerização radicalar viva (LRP, do inglês *Living Radical Polymerization*), como a desenvolvida pro Szwarc.

A LRP e a CRP se diferenciam em diversos aspectos, como: há o aumento do tempo de vida das cadeias de crescimento, de cerca de 1 segundo na LRP para mais de 1 hora na CRP; a iniciação da CRP é mais rápida, resultando em um crescimento quase instantâneo das cadeias e em um controle da arquitetura do polímero; há uma menor quantidade de cadeias terminadas na CRP.² Também deve-se destacar que a LRP ocorre sem reações reversíveis de terminação e de transferência de cadeia. Enquanto na CRP as reações de terminação são reduzidas, devido a um impedimento de reações secundárias; e há um controle devido a um equilíbrio dinâmico entre espécies radicalares ativas e dormentes, resultando na manutenção, no meio reacional, de uma baixa concentração de espécies ativas, como apresentado na Figura 4.¹⁴

Figura 4. Mecanismo geral de CRP.



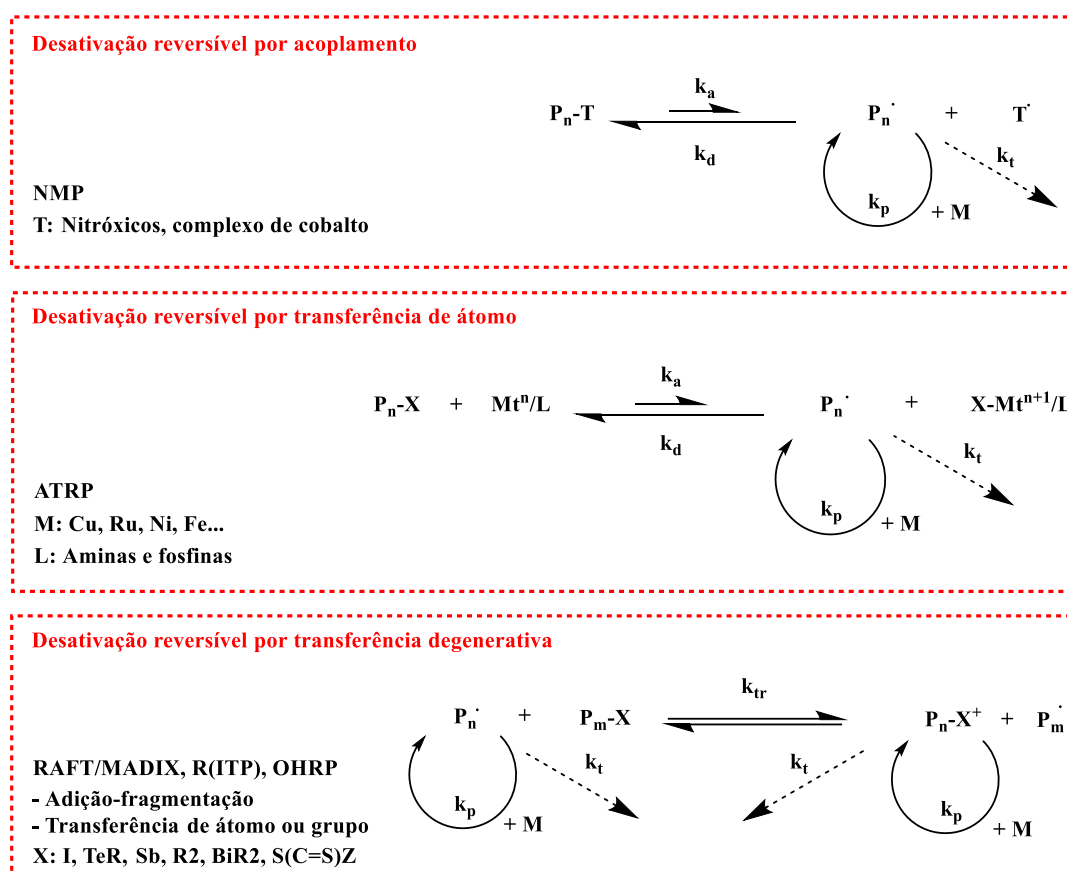
Fonte: adaptado de Moad, 2019.¹⁵

Com base nesta reversibilidade, novos sistemas foram desenvolvidos, cada qual com suas características e seu controle realizado por meio de distintos mecanismos, sendo eles: terminação reversível (RT, do inglês *Reversible Termination*) e transferência degenerativa (DT, do inglês *Degenerative Transfer*).

Dentre as reações que ocorrem por meio da terminação reversível estão: polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP, do inglês *Atom Transfer Radical Polymerization*);^{16,17} polimerização mediada por nitróxidos (NMP, do inglês *Nitroxide Mediated Polymerization*);^{2,18} e polimerização radicalar mediada por organocobalto (OCRP, do inglês *Organocobalt-mediated Radical Polymerization*).^{19,20}

Já as reações de CRP que ocorrem por transferência degenerativa são: transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT, do inglês *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization*) / desenho macromolecular por intercâmbio de xantatos (MADIX, do inglês *macromolecular design by Interchange of Xanthates*);^{21,22} polimerização radicalar mediada por organo-heteroátomo (OHRP, do inglês *Organoheteroatom-mediated Radical Polymerization*) e polimerização reversível por transferência de iodo (RITP, do inglês *reverse Iodine Transfer Polymerization*), dentre outras.^{23,24} A Figura 5 ilustra os diferentes tipos de mecanismos de CRP.

Figura 5. Representação dos mecanismos de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).



Fonte: adaptado de Destarac, 2010.²

1.3. Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)

Das diferentes reações de CRP mencionadas, destaca-se a ATRP, desenvolvida em 1995^{16,17} e originada a partir da ATRA (do inglês, *Atom Transfer Radical Polymerization*).^{25, 26} Esta se baseia na transferência de um átomo de um haleto orgânico para um complexo de metal de transição, resultando na ativação dos radicais orgânicos que são rapidamente desativados por transferência reversa, ou seja, o átomo vai do metal à espécie radical orgânica.²

O destaque da ATRP deve-se ao fato de ser uma ótima ferramenta para o desenvolvimento de polímeros estruturalmente complexos e híbridos com materiais inorgânicos de forma altamente precisa, utilizando as principais classes de monômeros.²⁷ Outras vantagens frente aos outros tipos de CRP's são: os materiais utilizados na ATRP são facilmente disponíveis comercialmente; e o equilíbrio entre espécies dormentes e os radicais propagantes pode ser facilmente ajustado, modificando o catalisador e o ligante do complexo.² Além disso, a ATRP pode ser realizada em diferentes condições com em *bulk*,²⁸ solventes orgânicos, sistemas aquosos heterogêneos^{29,30} e em misturas água-solvente.³¹

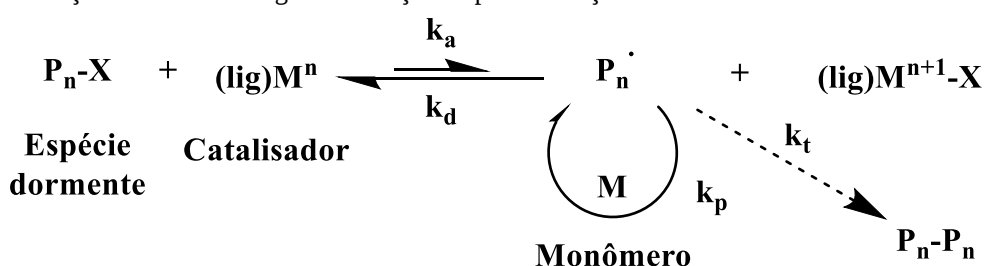
Esta técnica de polimerização tem sido bastante usada comercialmente em diversos locais do mundo como os Estado Unidos, Japão e Europa.³² Uma vez que os polímeros gerados por ATRP têm grande resistência às intempéries, calor e ao óleo, os mesmos são desenvolvidos para aplicação como selantes, adesivos, revestimentos, vasos e outras.³ A primeira empresa a aplicar a ATRP em grande escala foi a Kaneka, com o desenvolvimento dos produtos da linha Kaneka XMAP (um polímero acrílico, gerado a partir do PMMA (poli(metracilato de metila))). Que têm como característica serem telecéllicos, apresentarem baixo IPD, diversas massas molares e alta funcionalização final.^{33,34} Além do PMMA, a ATRP pode ser utilizada com outros tipos de monômeros, como: estirenos, metacrilatos, acetonitrilas e metacrilamidas.^{35,36}

Entretanto, o fato de a ATRP precisar de uma grande quantidade de complexo para o controle da polimerização limita sua aplicação,²⁸ devido a aspectos econômicos e ambientais.³ Desta forma, busca-se, variando as condições do sistema, o desenvolvimento de métodos que proporcionem: a síntese de polímeros que tenham estrutura, massa molar e IPD controlados com diferentes monômeros.³⁷ Assim como que possibilitem: que o complexo seja reciclado, como por absorção, extração ou imobilização;³⁸ o uso de materiais de baixo valor aquisitivo e *environmentally friendly*; o uso de água como solvente; uma polimerização a temperatura ambiente; e, principalmente, o uso de uma menor quantidade de material.³⁹ Para a compreensão da forma que tais aspectos podem ser afetados, deve-se analisar o mecanismo da ATRP.^{40,41}

Tal mecanismo se fundamenta no equilíbrio entre as espécies dormente e ativa, e no uso de um complexo de metal de transição como mediador, para a geração, intermitente, de radicais propagantes de haleto de alquila.⁴² A espécie dormente é um composto halogenado, enquanto a espécie ativa é o radical livre, responsável pelo início da propagação. Tal radical ($P_n^\bullet$) é gerado pela clivagem homolítica da ligação carbono-halogênio da espécie dormente (P_n-X), esta é a etapa de ativação, com constante de equilíbrio k_a .⁴³

O átomo de halogênio, proveniente da espécie dormente, é transferido para o centro metálico, promovendo sua oxidação em uma unidade (de $[(lig)M^n]$ para $[(lig)M^{n+1}X]$), formando a espécie desativadora. Esta transferência do átomo de halogênio para o complexo ocorre por um processo reversível de transferência de elétron da esfera interna (ISET, do inglês, *Inner Sphere Electron Transfer*).^{45,44} A espécie desativadora gerada é responsável pela interrupção do crescimento da cadeia ao interagir com a espécie ativa, formando novamente uma espécie dormente com o metal retornando ao estado de oxidação inicial – esta é a etapa de desativação, com constante de equilíbrio k_d . O controle da quantidade de radical no meio é dado pela presença do metal, agindo como mediador, o qual deve estar coordenado a ligantes, possibilitando a solubilização do complexo em meio orgânico.⁴⁵ A Figura 6 ilustra o mecanismo geral da ATRP, no qual além das constantes k_a e k_d , estão apresentadas as constantes k_p e k_t que correspondem a propagação e a terminação, respectivamente.⁴⁸

Figura 6. Ilustração do mecanismo geral da reação de polimerização ATRP.



Fonte: adaptado de Matyjaszewski, 2012.⁴⁶

Deste modo, o equilíbrio e, consequentemente, a atividade catalítica da ATRP, se baseia na força relativa das ligações carbono-halogênio da espécie dormente e metal-haleto da espécie desativadora.⁴⁷ Desta forma, o controle da ATRP depende da formação de um equilíbrio adequado entre os processos de ativação (formação de radicais) e desativação (formação de haletos de alquila). O efeito do radical persistente influencia este equilíbrio, deslocando-o para a formação da espécie dormente, fazendo com que a concentração de radical seja baixa e estável, possibilitando o crescimento das cadeias de forma simultânea, além de diminuir terminações bimoleculares.⁴⁸

Como a base do mecanismo se dá por este equilíbrio, a razão entre as constantes de ativação e desativação ($K_{\text{ATRP}} = k_a/k_d$) que determina a concentração dos radicais, a razão de polimerização e terminação e o IPD obtido.⁴⁹ A K_{ATRP} deve ser pequena (para se manter uma baixa concentração de radicais, diminuindo reações de terminação), enquanto k_a e k_d devem ser grandes (com $k_a \ll k_d$), para que haja um controle adequado da polimerização e esta ocorra em uma taxa razoável. Além disto, k_p deve ser maior que k_d , uma vez que isto possibilita a geração de polímero no meio racional, frente a tendência de um consumo da espécie ativa. Os valores destas constantes (K_{ATRP} , k_a , k_d e k_p), bem como suas relações dependem do catalisador, iniciador, estrutura do monômero, solvente e as condições reacionais. A compreensão da forma com que estas condições influenciam nas constantes da reação possibilita o aperfeiçoamento da ATRP, tornando-a mais eficiente.

Dentre as condições mencionadas, pode-se destacar, primeiramente, a influência do iniciador, um haleto de alquila (RX).⁵⁰ A concentração deste estabelece a quantidade de cadeias poliméricas crescentes, se a iniciação ocorre de forma rápida enquanto a transferência e a terminação são muito lentas (insignificantes), a quantidade de cadeias crescentes não varia e se iguala a concentração de RX. Além disso, o haleto (X^-), deve migrar de forma seletiva e rápida entre a cadeia crescente e o metal, para que sejam obtidos polímeros com bons IPD. Em relação a estrutura do iniciador a sua influência sobre k_a depende: (a) do haleto, sendo os melhores cloro e o bromo, enquanto o iodo apresenta bons resultados para sistemas com cobre como centro metálico, e o flúor não é usado, devido a grande força da ligação C-F que impede que haja uma quebra homolítica da ligação; (b) do grau de substituição (primário < secundário < terciário); e (c) dos grupos estabilizantes do radical ($\text{Ph} \sim \text{C}(\text{O})\text{OR} < \text{CN}$).⁵¹

Já em relação ao monômero, mesmo utilizando o mesmo catalisador e as mesmas condições reacionais, diferentes valores de K_{ATRP} , k_a e k_d serão obtidos. Além disto, cada monômero possui sua própria razão de propagação intrínseca (k_p), sendo necessário o uso de um catalisador com reatividade adequada para que haja um controle na polimerização.⁵²

Por fim, a influência do metal de transição utilizado se baseia em alguns pré-requisitos para que seja eficiente na ATRP. Primeiro, dois estados de transição, separados por um elétron, devem ser acessíveis. Segundo, o halogênio deve ter afinidade com o centro metálico. Terceiro, o metal deve possuir uma esfera de coordenação que seja expansível a oxidação, para que acomode o halogênio. Por fim, o metal deve ser complexado, de maneira relativamente forte, pelo ligante e pelo halogênio.^{44,53}

Deste modo, buscando a otimização do sistema, diversos tipos de ATRP foram desenvolvidos. Dentre os quais pode-se citar: mediada eletroquimicamente (*e*ATRP), utilizada

no trabalho de Park *et al.*⁵⁴ em que os autores utilizaram o acrilato de butila como monômero e um fio de alumínio como contra eletrodo de sacrifício, sendo obtidos polímeros com pequena distribuição de massa molar (MM) e com seu crescimento próximo ao teórico; com ativadores regenerados por transferência de elétron (ARGET ATRP), presente no trabalho de Jakubowski e Matyjaszewski,⁵⁵ no qual o polímero e o complexo utilizados foram o estireno e o CuCl/Me₆TREN, respectivamente. O sistema foi estudado com base em diversas variáveis como a quantidade de complexo e de ligante, a temperatura e a presença de ar no meio, sendo obtidos polímeros com pequena distribuição da massa molecular.

Há também a ATRP induzida por micro-ondas, realizada por Wang e Wu⁵⁶ que utilizaram o copolímero estireno-acrilonitrila, o complexo FeCl₃/IA (ácido isoftálico) e o iniciador AIBN (*azobisisobutironitrila*) para a obtenção de polímeros com crescimento linear da massa molar em relação a conversão de monômero. Há também a ATRP induzida por ultrassom, reportada por Wang *et al.*⁵⁷ que fizeram uso do metacrilato de éter metílico de oligo(óxido de etileno) (OEOMA, do inglês *oligo(ethylene oxide) methyl ether methacrylate*) como monômero e o Cu/TPMA (do inglês, *tris(2-pyridylmethyl)amine*) como catalisador e obtiveram polímeros de elevada massa molecular e baixo IPD.

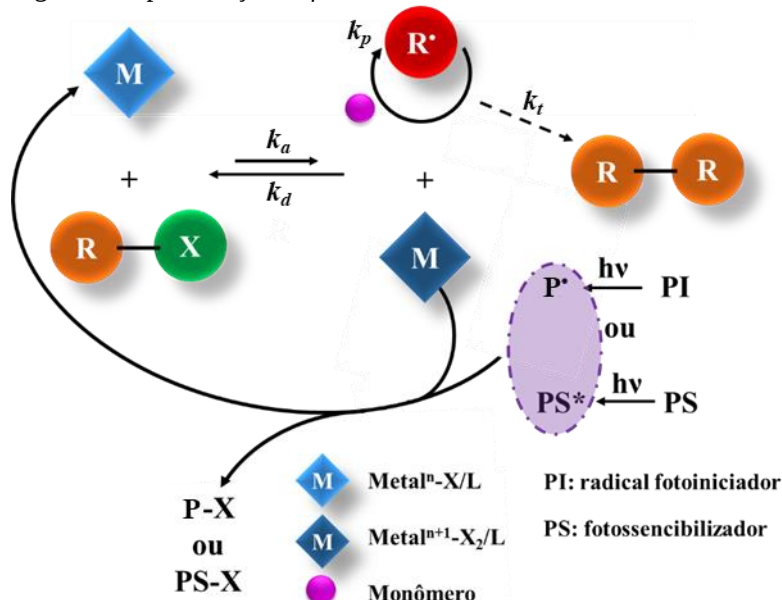
Por fim, destaca-se a ATRP fotocontrolada (*foto-ATRP*), a qual está presente no trabalho de Pan *et al.*⁵⁸, e se baseia no uso do mesmo monômero e complexo reportados por Wang *et al.*⁵⁹ e do PEO₂₀₀₀-BPA (do inglês, *poly(ethylene oxide)-bromophenylacetate*) como macroiniciador. Os polímeros obtidos apresentaram baixo IPD e massas molares próximas às teóricas, além disto, nenhuma polimerização ocorria na ausência de luz, portanto, o sistema era de fato fotoinduzido. Sendo assim, como pode-se observar, há diferentes formas para que polímeros possam ser obtidos, cada qual com suas características e mecanismos específicos, assim como suas vantagens e desvantagens.

1.4. *Foto-ATRP*

Dentre os diversos tipos de ATRP's mencionados anteriormente, a *foto-ATRP* destaca-se por permitir o desenvolvimento de sistemas mais simples, rápidos e relativamente baratos, com condições mais brandas como temperatura ambiente e ausência de solvente.^{59,60} As polimerizações fotocontroladas também apresentam alta eficiência e baixa energia de ativação, possibilitando um controle espacial e temporal do crescimento do polímero.⁶¹ Além disto, a *foto-ATRP* é considerada como *environmentally benign*, ou seja, benéfica ao meio ambiente pelo fato de a luz ser um recurso amplamente disponível e não invasivo

ambientalmente, e por utilizar catalisadores em pequenas quantidades, diminuindo a poluição ambiental.⁶² Tais aspectos são aqueles mencionados anteriormente como importantes para uma boa polimerização, tanto em aspectos técnicos, ambientais e econômicos. O mecanismo da ATRP está ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Mecanismo geral de representação da *foto*-ATRP.



Fonte: adaptado de Yilmaz e Yagci, 2018.⁶³

Considerando-se as vantagens da *foto*-ATRP e a influência, sobre a polimerização, dos metais usados como centro dos complexos, diversos trabalhos são desenvolvidos buscando variar esta condição. O cobre (Cu), um dos primeiros metais a ser usado, foi aplicado no trabalho de Konkolewicz, *et al.*⁶⁴, em que foram feitos três complexos com os seguintes ligantes: TPMA (do inglês, *tris(2-pyridylmethyl) amine*), PMDETA (do inglês, *N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine*) e TPMA* (do inglês, *tris((4-methoxy-3,5-dimethylpyridin-2-yl)-methyl)amine*), e foram realizadas medidas com LED's de diferentes comprimentos de onda, assim como com a incidência da luz do sol. Os autores constataram que os polímeros obtidos apresentaram massa molar próxima ao esperado e com baixos valores de IPD, além de terem sido sintetizados copolímeros em bloco.

Outro material utilizado foi o rutênio (Ru), o qual foi reportado pela primeira vez em 2010 por Lalevée *et al.*⁶⁵, com o complexo de [Ru(II)(bpy)₃]Cl₂ (no qual *bpy* é a 2,2'-bipiridina). Por mais que tenha apresentado elevada capacidade fotocatalítica, nenhum outro complexo de Ru com foco em fotopolimerização foi estudado. Isto também ocorreu com o paládio (Pd(II)), reportado pela primeira vez em 2012 por Tehfe *et al.*⁶⁶ Tal falta de interesse

nestes metais deve-se ao elevado custo dos precursores, dificultando aplicações industriais, além do baixo rendimento das sínteses, entre 40-50%.^{67,68}

Complexos de irídio (Ir(III)) também são utilizados. Tais sistemas se baseiam em reações nas quais ocorre a excitação do metal.⁶⁹ Os principais ligantes são as polipiridinas, que podem ser modificadas, fazendo com que haja o deslocamento da absorção desde regiões no azul até o vermelho.⁷⁰ Entretanto, assim como o Ru(II) e o Pd(II) sua aplicação é limitada devido ao valor econômico e baixo rendimento de síntese.⁷¹

Outra alternativa são os complexos de ferro (Fe). Como no trabalho de Dadashi-Silab, Pan e Matyjaszewski⁷² o ligante utilizado para a formação do complexo de Fe foi o TBABr (do inglês, *tetrabutylammonium bromide*), sendo o monômero e o iniciador o MMA (metacrilato de metila) e o EBPA (do inglês, *ethyl α -bromophenylacetate*), respectivamente, com irradiação feita com um LED azul (450 nm). Diferentes fatores foram estudados, dentre eles a presença de gás oxigênio (O₂) no meio, a copolimerização e o controle temporal. Os autores observaram que para uma proporção maior do que 50% de oxigênio no meio nenhuma polimerização ocorria, sendo que a copolimerização e o controle temporal foram muito bem sucedidos. Este metal destaca-se, principalmente, por aspectos econômicos, por ser barato comercialmente, e por aspectos ambientais, ser *environmentally friendly* (não é tóxico ao meio ambiente).⁷⁴

1.5. Ferro (Fe)

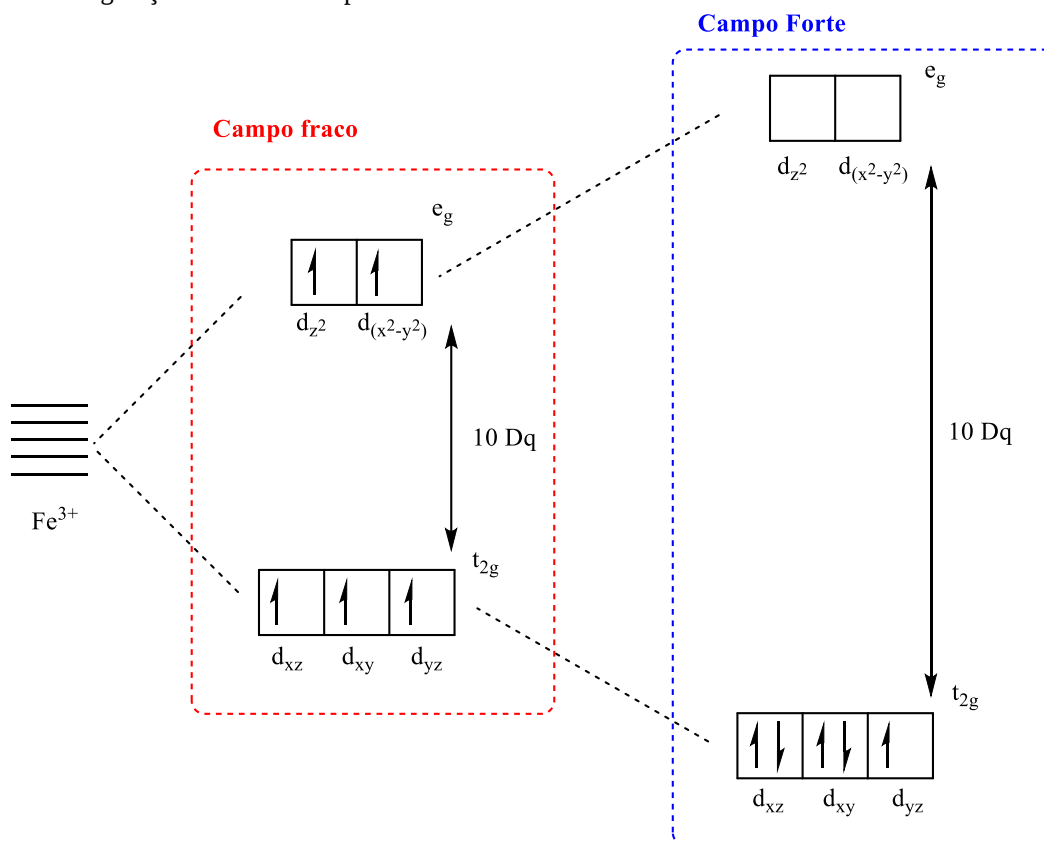
O ferro (Fe) é um metal pertencente a primeira série dos metais de transição, presente no grupo 8 da Tabela Periódica dos Elementos, com configuração eletrônica [Ar] 3d⁶ 4s². Possui número e peso atômico de 26 e 55,85u, respectivamente. O ferro é o metal mais abundante, em massa, da terra, sendo seguido pelo oxigênio (O) e o sexto elemento mais abundante no universo. Pode apresentar diversos estados de oxidação: 4-, 2-, 1-, 0, 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ e 7+, sendo Fe(II) e Fe(III) os principais. Os sais de Fe(II) são considerados os mais estáveis, estando presentes em solução aquosa, e o Fe(III) é considerado ligeiramente oxidante, mas ainda assim é bastante estável. As principais fontes de ferro são os óxidos de ferro(III) (Fe₂O₃) e ferro(II) (FeO).⁷³

São encontrados quatro isótopos estáveis de ferro, sendo eles: ⁵⁴Fe (5.845%), ⁵⁶Fe (91.754%), ⁵⁷Fe (2.119%) e ⁵⁸Fe (0.282%). O isótopo ⁵⁶Fe, mais abundante, destaca-se no âmbito da ciência nuclear, por ser um dos produtos finais mais comuns de nucleossíntese. Sua formação se dá a partir do ⁵⁶Ni, produzido por processos alfa de núcleos mais leves em reações nucleares em supernovas, uma vez que a adição de outra partícula resultaria na formação de

^{60}Zn , o que requer muita energia. Sendo assim, este ^{56}Ni formado – com tempo de meia vida de 6 dias – decai para ^{56}Co e então para ^{56}Fe , estável.⁷⁴ Além disto, o Fe(II) é o centro metálico da hemoglobina, proteína presente no sangue, responsável pela respiração celular.

Os complexos de Fe(III) podem apresentar arranjo tanto de campo spin alto como de spin baixo, uma vez que o Fe(III) é d^5 . De modo que se o ligante for de campo forte a configuração é de spin baixo, e se o ligante for de campo fraco a configuração é de spin alto, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Configuração d^5 em um campo octaédrico fraco e forte.



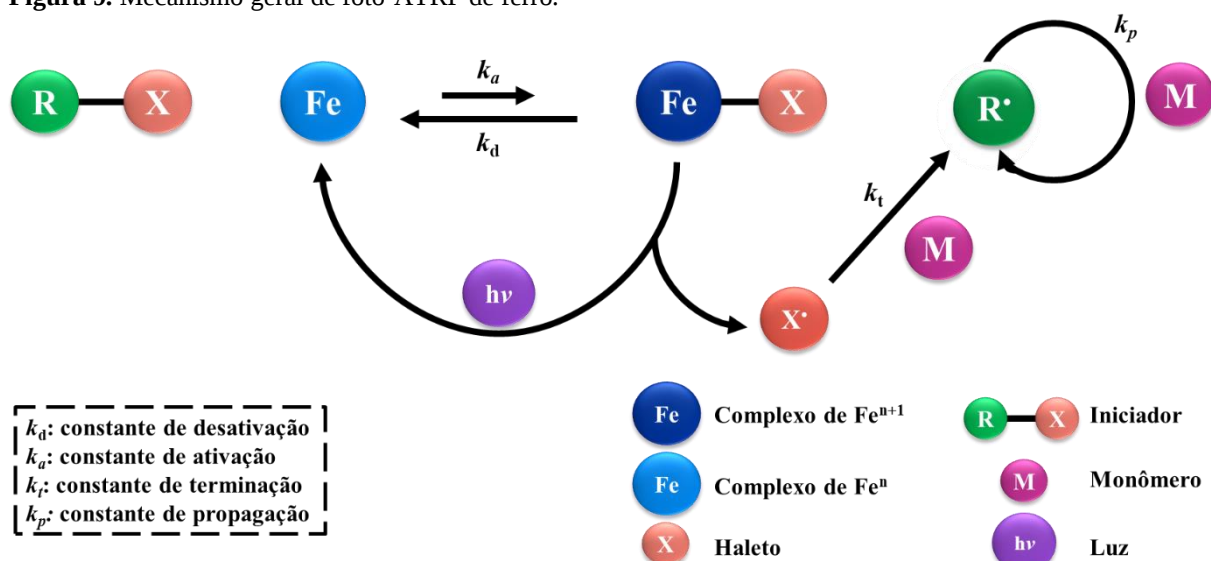
Fonte: adaptado de Lee, 1999.⁷⁵

O Fe(III) pode se coordenar tanto ao oxigênio (O) como ao nitrogênio (N) dos ligantes, entretanto, há uma preferência de que esta coordenação ocorra aos átomos de O. Além disto, complexos em que são utilizados ligantes quelantes contendo átomos de N como coordenantes são formados com Fe(III) , mas seus correspondentes com Fe(II) são mais estáveis. Iste deve-se ao fato deste ligantes proporcionarem o emparelhamento dos elétrons, ou seja, favorece a formação de uma estrutura de campo forte, resultado em uma configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^0$, no caso do Fe(II) .

Na literatura estão presentes diversos trabalhos com complexos de Fe(III) . Para aplicação em atividade antimicrobiana,⁷⁶ biosensor,⁷⁷ assim como polimerização, em especial

a *foto*-ATRP.⁷² Nestes sistemas o complexo de Fe(III) (espécie desativadora), induzido pela luz, libera um átomo de halogênio e é reduzido, formando seu correspondente Fe(II) (espécie ativadora), o qual abstrai um átomo de halogênio do iniciador (espécie dormente), gerando um radical (espécie ativa). A espécie ativa proporciona o crescimento da cadeia, controlado pelo equilíbrio gerado entre as espécies ativadora e desativadora,⁷⁴ como ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Mecanismo geral de *foto*-ATRP de ferro.



Fonte: adaptado de Silab, Pan e Matyjaszewski, 2017.⁷⁴

Os complexos reportados, na literatura, para o desenvolvimento da *foto*-ATRP com Fe(III) utilizam diversos ligantes. Há trabalhos usando ligantes carbeno *N*-heterocíclicos (NHC) com a coordenação se dando aos átomos de N e/ou O de grupos laterais, mas não apenas aos átomos de carbono (C) da estrutura. Além disto, estes materiais são utilizados para outras aplicações como para foto sensibilizadores de energia solar, reportado por Ferrere.⁷⁸ Os ligantes do tipo NHC, para complexos com metais de transição, destacam-se devido a grande capacidade de serem doadores σ , além de influenciarem nas doações e retrodoações entre o ligante e os elétrons presentes no orbital d do metal.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral é sintetizar um complexo de Fe(III) como catalisador fotoredox na ATRP fotocontrolada.

2.2. Objetivos específicos

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

- Sintetizar o carbeno *N*-heterocíclico utilizado como ligante bidentado no complexo de Fe(III);
- Sintetizar o complexo de Fe(III) coordenado ao ligante NHC planejado;
- Avaliar a eficiência do complexo de Fe(III) sintetizado como catalisador fotoredox na ATRP fotocontrolada do monômero metacrilato de metila;
- Estabelecer relações entre a reatividade na reação de *foto*-ATRP com as características cinética, espectroscópica e eletroquímica do complexo de Fe(III);
- Avaliar as microestruturas, as distribuições de massa molar e as propriedades dos polímeros obtidos e correlacionar com as características do complexo e também com o uso na fotoquímica.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Na Tabela 1 estão representados os reagentes utilizados.

Tabela 1. Grau de pureza e procedência dos reagentes utilizados.

Reagentes	Procedência	Grau de Pureza
2-etoxietanol	Sigma-Aldrich	99%
Acetato de etila	Sigma-Aldrich	99,9%
Acetona	Synth	99%
Ácido fórmico	Synth	85%
Brometo de ferro(III)	Sigma-Aldrich	98%
Bromobenzeno	Sigma-Aldrich	99%
Carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)	Sigma-Aldrich	≥99%
Clorofórmio	Synth	99%
Diclorometano	Synth	99,5%
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma-Aldrich	99,5%
Éter de petróleo	Synth	----
Ethyl α-bromophenylacetate (EBPA)	Sigma-Aldrich	97%
Hidreto de cálcio (CaH ₂)	Sigma-Aldrich	95%
Hidróxido de potássio (KOH)	Sigma-Aldrich	97%
Hidróxido de sódio (NaOH)	Sigma-Aldrich	97%
Iodeto de cobre (CuI)	Sigma-Aldrich	98%
Iodobenzeno	Sigma-Aldrich	98%
Iodometano	Sigma-Aldrich	≥99%
Metacrilato de metila (MMA)	Sigma-Aldrich	99%
O-fenilenodiamina	Sigma	99,5%
Potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHDMS)	Sigma-Aldrich	65%
Sulfato de magnésio (MgSO ₄)	Synth	≥99,5%
Tetrahidrofurano (THF)	Sigma-Aldrich	≥99,9%

Fonte: a autora.

3.2. Procedimento para retirada do inibidor do monômero metacrilato de metila (MMA)

Inicialmente, adicionou-se, em um funil de separação, 50% em volume do monômero e 50% em volume de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5% para que houvesse a remoção do inibidor (hidroquinona). Agitou-se a mistura e a após a separação das fases, retirou-se a solução de NaOH que, por ser mais densa que o monômero, ficou na parte inferior do funil de separação. Repetiu-se a lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e então por três com água para retirar o excesso da base. Então, adicionou-se hidreto de cálcio (CaH_2) para a remoção de água e o sistema foi deixado em agitação por 24 horas. Decorrido este tempo, destilou-se o monômero e o secou em sulfato de magnésio anidro (MgSO_4), para garantir que não houvesse água. Por fim, o monômero foi filtrado e armazenado em baixa temperatura.

3.3. Métodos

As manipulações foram realizadas, salvo em situações descritas, seguindo as técnicas de Schlenk, em atmosfera de nitrogênio. Os polímeros foram caracterizados por meio de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

3.4. Equipamentos Utilizados

- Cromatógrafo HPLC Shimadzu;
- Espectrofotômetro PerkinElmer-Frontier FT-IR®, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM;
- Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente ao Laboratório Organometálica e Materiais – LaCOM;
- Espectrofotômetro Bruker DRX-400®, pertencente a central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP;
- Espectrômetro Bruker Daltonics – Autoflex III smartbeam MALDI TOF/TOF MS, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Proteômica (LMProt) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- Fotoreator acoplado a uma incubadora modelo SL-117/42, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM;
- Potenciostato modelo PGSTAT204.

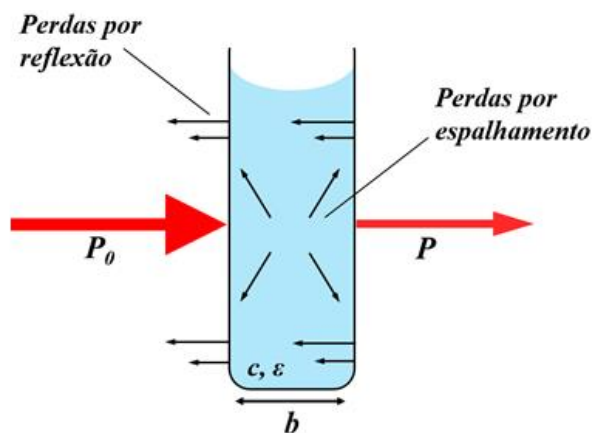
3.5. Técnicas Instrumentais

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

A espectroscopia é um termo geral relacionado ao estudo da interação de diferentes tipos de radiação com a matéria. Na absorção no UV-Vis, portanto, estão envolvidas interações da matéria com radiações eletromagnéticas de energia correspondente a região do visível, podendo alcançar o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo. As medidas são realizadas pela incidência de radiação que promove a transição de elétrons do estado menos energético e fundamental (HOMO) para o mais energético e excitado (LUMO). Na espectroscopia de absorção no UV-Vis as medidas são realizadas a partir da transmitância ou absorbância, medindo a quantidade de energia absorvida pela excitação, representada pelo comprimento de onda (λ). O qual é inversamente proporcional a energia correspondente a transição, sendo a intensidade da absorção dependente da probabilidade de a transição ocorrer.⁷⁹

A Figura 10 apresenta a radiação de intensidade P_0 , que atinge a cubeta de comprimento b , sendo P adotado com a intensidade do feixe que atravessa a amostra e chega ao detector. Parte da energia incidente é absorvida pela amostra, então $P < P_0$. Também há a dependência do coeficiente de absorção molar (ϵ) do analito. Parte da energia incidente também pode ser perdida na forma de reflexão ou espalhamento. Portanto, há uma comparação entre a potência do feixe transmitido através da solução com a potência que atravessa somente o solvente ou o branco dos reagentes, mantendo-se o mesmo comprimento do caminho óptico.⁸¹

Figura 10. Intensidade da radiação incidente que chega a amostra (P_0), intensidade da radiação que emerge da amostra (P) em uma cubeta de quartzo de caminho óptico (b), preenchida com uma solução de determinada concentração (c) e perdas por reflexão e espalhamento que podem ocorrer.



Fonte: adaptado de Skoog, 2006.⁸¹

A absorvância (A) e a transmitância (T) de uma amostra são dadas pelas Equações 1 e 2, e podem ser determinadas por meio da equação de Beer (Equação 3) para concentrações relativamente baixas de analito.

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\varepsilon b c} \quad (1)$$

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (2)$$

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

Sendo:

- P_0 : intensidade da radiação incidente na amostra;
- P : intensidade da radiação que chega ao detector (emerge da amostra);
- ε : coeficiente de absorção molar;
- c : concentração da solução (mol/L);
- b : caminho óptico (cm);

A lei de Beer, definida pela Equação 3 relaciona a concentração da amostra com o caminho óptico da cubeta, sendo que para cada amostra e comprimento de onda se tem um coeficiente de absorção.

Foram obtidos espectros de absorção no UV-Vis dos precursores, ligante e complexo, bem como do iniciador, do monômero e do sistema de polimerização utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, na região de 200 a 800 nm. Utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM para a obtenção dos espectros de absorção.

3.5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (FTIR) é uma técnica não-destrutiva, ou seja, mantém a integridade da amostra, e tem sido amplamente aplicada para acompanhamento de cinética de fotopolimerização, nos últimos anos. A análise da cinética se baseia na intensidade da absorção, por ser proporcional à concentração de analito. Desta forma, a análise das bandas de absorção no infravermelho do monômero e/ou polímero possibilita o acompanhamento do processo de fotopolimerização, de forma rápida e contínua. No caso do sistema utilizado, acompanha-se a banda em 1639 cm^{-1} , referente a ligação vinílica do monômero metacrilato de metila (MMA). A definição do grau de conversão é feita com base na Equação 4.⁸⁰

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (4)$$

Sendo:

- A_0 : absorvância inicial; e
- A_t : absorvância no tempo t.

A parte linear das curvas de conversão em função do tempo são utilizadas como base para determinação das velocidades de polimerização, como apresentado na Equação 5.

$$R_p = [X] \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (5)$$

Sendo:

- $[X]$: a concentração inicial de ligações C=C em M.

Foram realizadas medidas de FTIR, na faixa de número de onda de 4000 a 200 cm^{-1} durante 120 varreduras, dos precursores, do ligante e do complexo, assim como acompanhamento cinético de *foto*-ATRP utilizando o espectrômetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier, com resolução de 2 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.

3.5.3. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram feitos utilizando uma célula voltamétrica, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM, de três eletrodos, contendo um disco estacionário de platina como eletrodo de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl/KCl como eletrodo de referência e fio de platina como contra-eletrodo. O *software* Nova 1.10 foi usado para operar o equipamento. O complexo foi analisado a temperatura ambiente (25°C), em atmosfera inerte de N_2 , a uma concentração de 1×10^{-3} mol/L, utilizando como solvente clorofórmio e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF6) como eletrólito suporte (0,1 mol/L). Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico e catódico, como apresentado na Equação 6.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (6)$$

3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*) é considerada, para análise e separação de materiais poliméricos, como um dos métodos mais utilizados. Neste tipo de análise, as colunas (fase estacionária), são constituídas de partículas que possuem diversos tamanhos, fazendo com que a separação ocorra a partir da diferença entre os tamanhos das moléculas. Este processo é denominado de

cromatografia por exclusão de tamanho (SEC, do inglês *Size Exclusion Chromatography*). Esta separação ocorre de modo que as moléculas de menor tamanho percorrem uma maior parte da coluna, por entrarem mais facilmente na maioria poros, resultando em um maior tempo de retenção. Já as macromoléculas passam pela coluna mais rapidamente.⁷⁴

Por meio desta técnica, pode-se determinar diversos aspectos da amostra de polímero, dentre eles: a massa molar numérica média ($\bar{M}_n$), a massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$) e a polidispersidade de uma amostra de polímero. O primeiro aspecto mencionado ($\bar{M}_n$) está associado ao número de moléculas de polímero presente na solução, independente da estrutura ou do tamanho do mesmo, isto está representado na Equação 7.⁷⁸

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (7)$$

Sendo:

- $\bar{M}_n$: massa molar numérica média;
- M_i : massa molar de moléculas de classe i ;
- n_i : número de moléculas de classe i .

A massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$), expressa na Equação 8, depende do número e da massa de cada molécula presente em solução:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (8)$$

Sendo:

- $\bar{M}_w$: massa molar ponderal média;
- M_i : massa molar de moléculas de classe i ;
- n_i : número de moléculas de classe i .

A relação entre $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$, ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) que define a polidispersidade da amostra polimérica, sendo que quanto maior seu valor, mais heterogêneo é o peso molar do polímero obtido.⁷⁸

Um cromatógrafo líquido Shimadzu Proeminence série 20A®, equipado com uma bomba LC-20AD®, um degaseador DGU-20A5®, um módulo de comunicação CBM-20A®, um forno CTO-20A® e um detector RID-10A® conectado a duas colunas PL gel® (5 mm MIXED-C®: 30 cm, Ø = 7.5 mm, com empacotamento de estireno-divinilbenzeno) foi utilizado para a determinação da massa molar e polidispersidade dos polímeros por cromatografia de permeação em gel. O tempo de retenção foi calibrado com padrão de poliestireno monodisperso, utilizando THF grau HPLC como eluente, a 40 °C com velocidade de fluxo igual a 1,0 mL/min. Os

polímeros foram solubilizados em THF em uma proporção 1:10 alíquota:solvente, para que fossem analisados. Antes das injeções as amostras foram duplamente filtradas em filtros descartáveis de teflon ($\varnothing$ poros = 0,45 μ m). O volume injetado foi de 20 μ L.

3.5.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

3.5.6. Espectrometria de Massas (MALDI-TOF MS)

Um espectrômetro Bruker Daltonics – Autoflex III smartbeam MALDI TOF/TOF MS acoplado a um medidor termogravimétrico modelo SDT-Q600TA utilizando um faixa temperatura de 30 a 1.000 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar estático constante de 10 mL/min, foi utilizado para a obtenção dos espectros de massas. As medidas foram realizadas com fonte de ionização por dessorção a laser assistido por matriz e analisador de tempo de voo (MALDI-TOF – Matrixassisted laser desorption/ionization-Time of Flight). Isto possibilita a análise de moléculas não voláteis e de elevada massa molar comparado aos métodos de ionização por elétrons (EI) e ionização química (CI).⁷⁴ Nesta técnica a amostra é ionizada com um ou mais prótons (H^+) gerando um íon molecular que sofre uma série de fragmentações. O espectro de massas apresenta a abundância relativa de cada íon (molecular e fragmentos) de razão massa/carga (m/z). As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Proteômica (LMProt) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

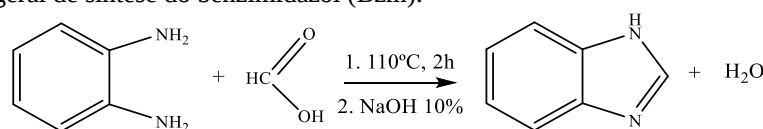
3.6. Procedimento Experimental

3.6.1. Síntese do benzimidazol (Bzm)

Esta síntese foi realizada de acordo com o reportado na literatura por Furniss,⁸¹ com adaptações e sem a necessidade de uso de atmosfera inerte. Inicialmente colocou-se em um balão de fundo redondo 0,3 mol (2 eq.) de ácido fórmico e 0,15 mol (1 eq.) de *o*-fenilenodiamina, então o conectou a um sistema de refluxo e o posicionou sobre um banho termostático a 110 $^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. Após este tempo, retirou-se o sistema do banho e esperou-se que o mesmo atingisse a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução de NaOH 10% gota a gota até que houvesse a mudança do pH, verificada por meio de papel

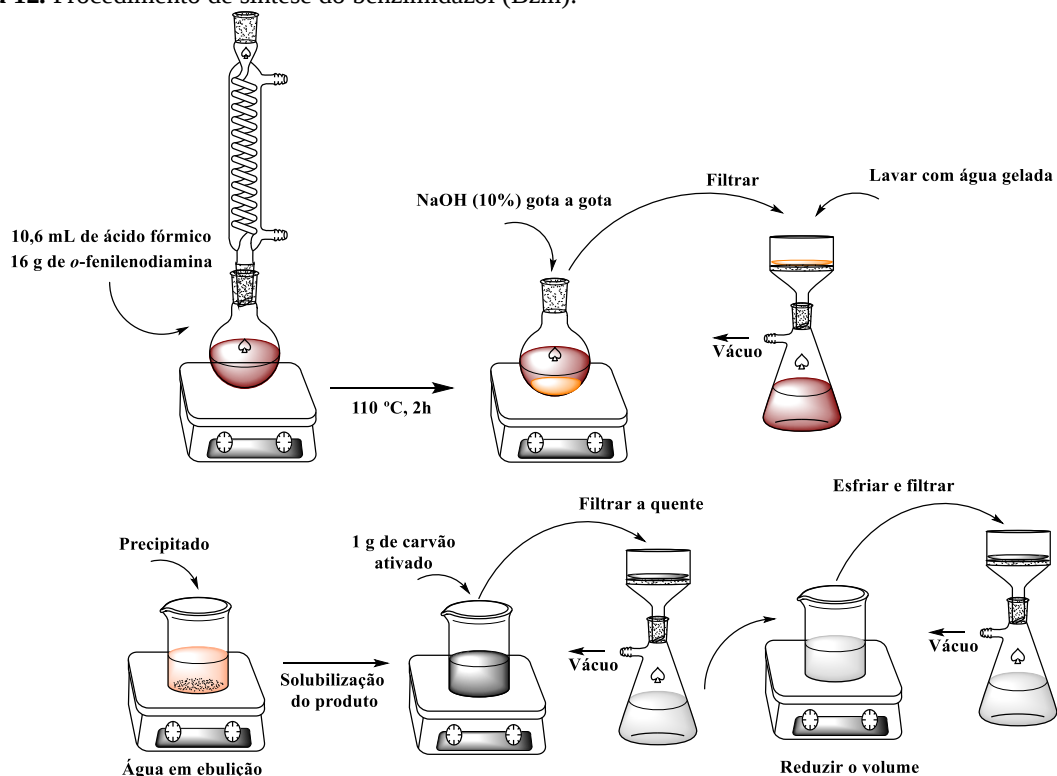
tornassol vermelho. Em seguida o sistema foi filtrado a vácuo, lavando-se o precipitado com água destilada gelada. Então, realizou-se a recristalização do produto, transferindo o mesmo para um béquer com água em ebulição até que houvesse a solubilização. Após isto, adicionou-se 1 g de carvão ativado, e deixou-se o sistema em digestão por 15 minutos. Decorrido este tempo, filtrou-se a vácuo o sistema ainda quente utilizando um funil de Büchner previamente aquecido. Por fim, lavou-se o precipitado com água quente e o colocou em uma dessecadora. As Figuras 11 e 12 ilustram a reação e o procedimento de síntese do benzimidazol (Bzm), respectivamente. O produto obtido é um pó branco, e o rendimento da síntese foi de 56,7%.

Figura 11. Reação geral de síntese do benzimidazol (Bzm).



Fonte: a autora.

Figura 12. Procedimento de síntese do benzimidazol (Bzm).



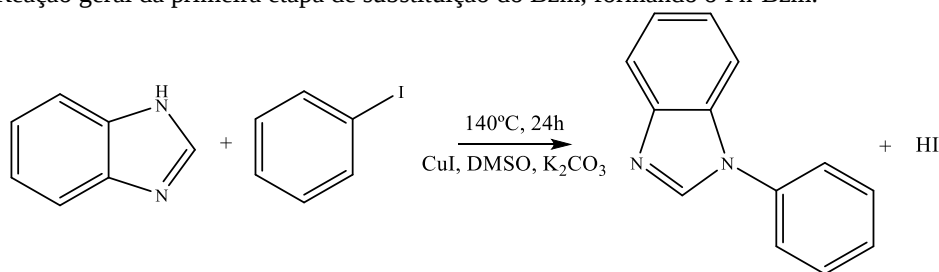
Fonte: a autora.

3.6.2. Síntese do 1-fenil-1H-benzimidazol (Ph-Bzm)

A primeira etapa de substituição do Bzm é baseada em métodos reportados na literatura.^{82,83} Inicialmente, pesou-se o benzimidazol obtido (7,50 mmol, 1,50 equiv.), o CuI (0,5 mmol, 0,100 equiv.) e o K₂CO₃ (10 mmol, 2,00 equiv.) e os transferiu para um balão de duas bocas, na qual acoplou-se um sistema de refluxo e realizou-se três ciclos de vácuo e gás nitrogênio (N₂) de 30 minutos, para garantir que a reação ocorresse em atmosfera inerte. Após

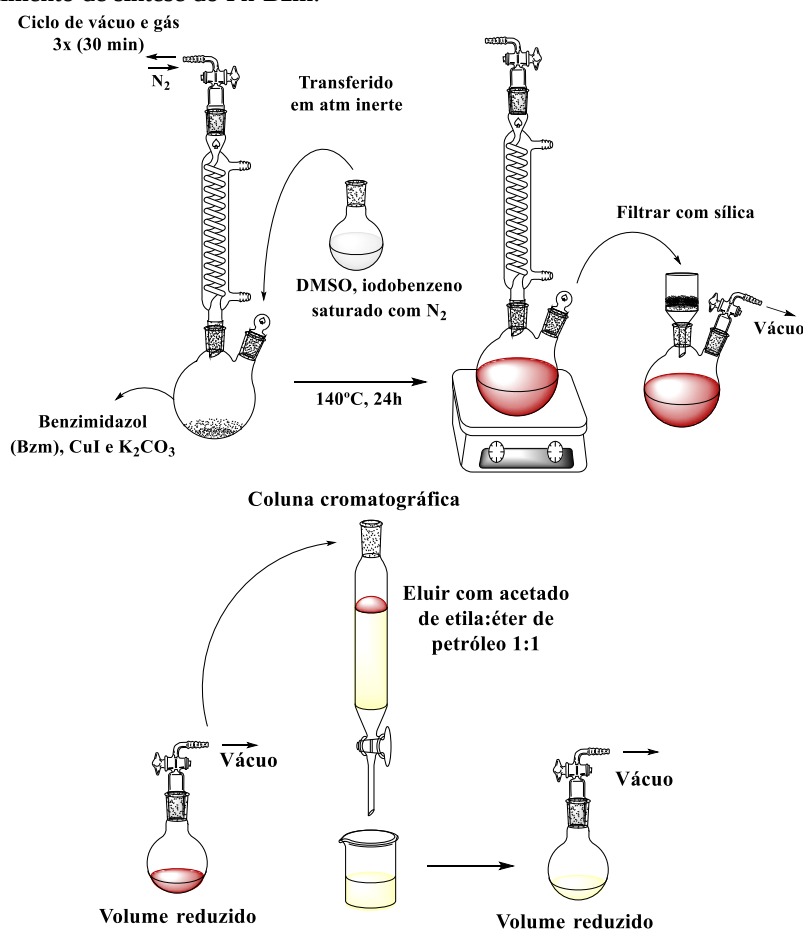
isto, colocou-se iodobenzeno (5,00 mmol, 1,00 equiv.) e 8 mL de DMSO (previamente seco com peneira molecular, de acordo com Burfield e SmitHers⁸⁴) em outro balão de fundo redondo, borbulhou-se N₂ e transferiu-se para o sistema no qual estava acoplado o condensador. Manteve-se a mistura reacional em um banho termostático a 140°C por 25 horas. Decorrido este tempo, retirou-se o sistema do banho e esperou-se que resfriasse a temperatura ambiente, então filtrou-se a mistura utilizando sílica gel e evaporou-se o solvente a vácuo. Por fim, purificou-se o produto por coluna cromatográfica de sílica gel, com uma mistura de éter de petróleo e acetato de etila (1/1) como eluente. As Figuras 13 e 14 ilustram esta síntese. O produto obtido é um óleo amarelado, e o rendimento da síntese foi de 60%.

Figura 13. Reação geral da primeira etapa de substituição do Bzm, formando o Ph-Bzm.



Fonte: a autora.

Figura 14. Procedimento de síntese do Ph-Bzm.

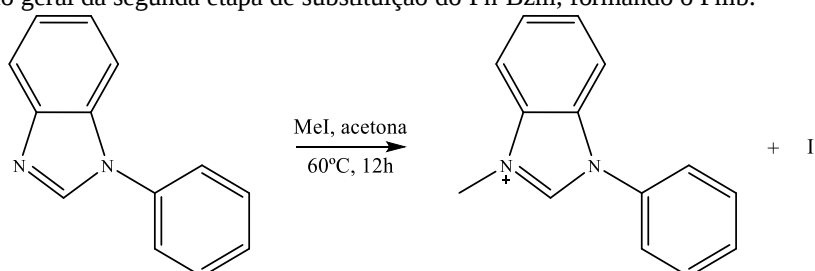


Fonte: a autora.

3.6.3. Síntese do iodeto de 1-fenil-3-metil benzimidazol (Pmb)

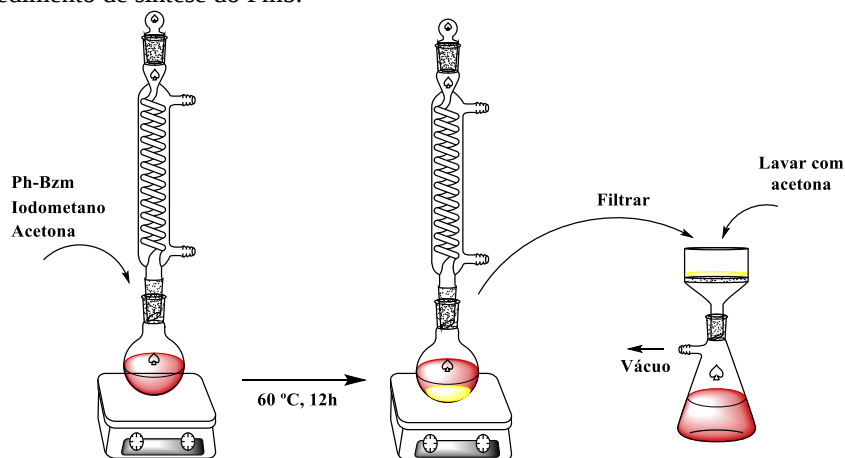
Esta etapa foi baseada no método reportado por Wu *et al.*¹⁷, a qual não há a necessidade de uso de atmosfera inerte. Inicialmente transferiu-se o produto anterior (1,00 mmol, 1,00 equiv.) para um balão de fundo redondo e adicionou-se iodometano (2,00 mmol, 2,00 equiv.) e acetona (3 mL). Então acoplou-se um sistema refluxo e a manteve-se a reação em banho termostático a 60°C por 12 horas. Após isto, filtrou-se o sistema a vácuo e lavou-se o produto com acetona gelada e o colocou em uma dessecadora. As Figuras 15 e 16 ilustram esta síntese. O produto obtido é um pó branco, e o rendimento da síntese é de 67%.

Figura 15. Reação geral da segunda etapa de substituição do Ph-Bzm, formando o Pmb.



Fonte: a autora.

Figura 16. Procedimento de síntese do Pmb.



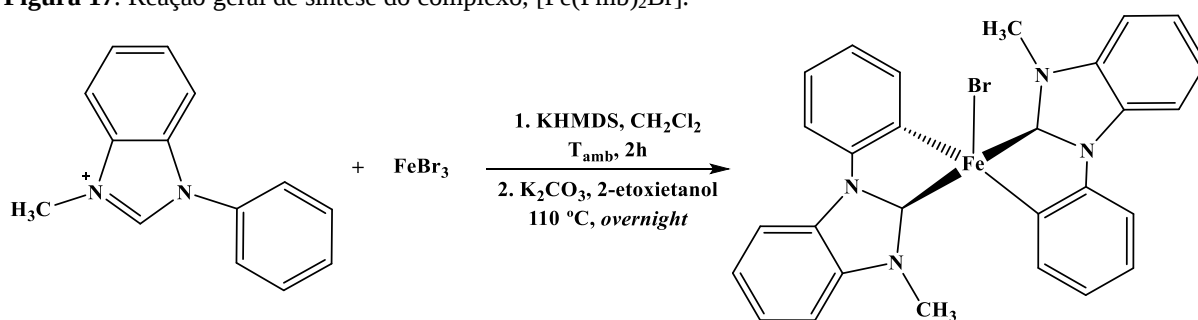
Fonte: a autora.

3.6.4. Síntese do complexo de ferro ([Fe(Pmb)₂Br])

Esta síntese é inédita e foi elaborada com base em métodos semelhantes da literatura.⁸⁵ Inicialmente colocou-se em um balão de fundo redondo o Pmb (2 mmol, 2 equiv) e a base KHMDS (potassium bis(trimethylsilyl)amide) (2 mmol, 2 equiv.), e foram feitos 3 ciclos de vácuo e gás nitrogênio de 30 minutos. Em seguida, ainda sob atmosfera inerte transferiu-se 50 mL e diclorometano (seco com CaH₂ e destilado)⁸⁶ para um segundo balão, borbulhou-se gás nitrogênio no solvente e o transferiu para o balão contendo a base e o ligante, de modo que se mantivesse a atmosfera inerte. Esta mistura foi mantida em agitação por 2 horas

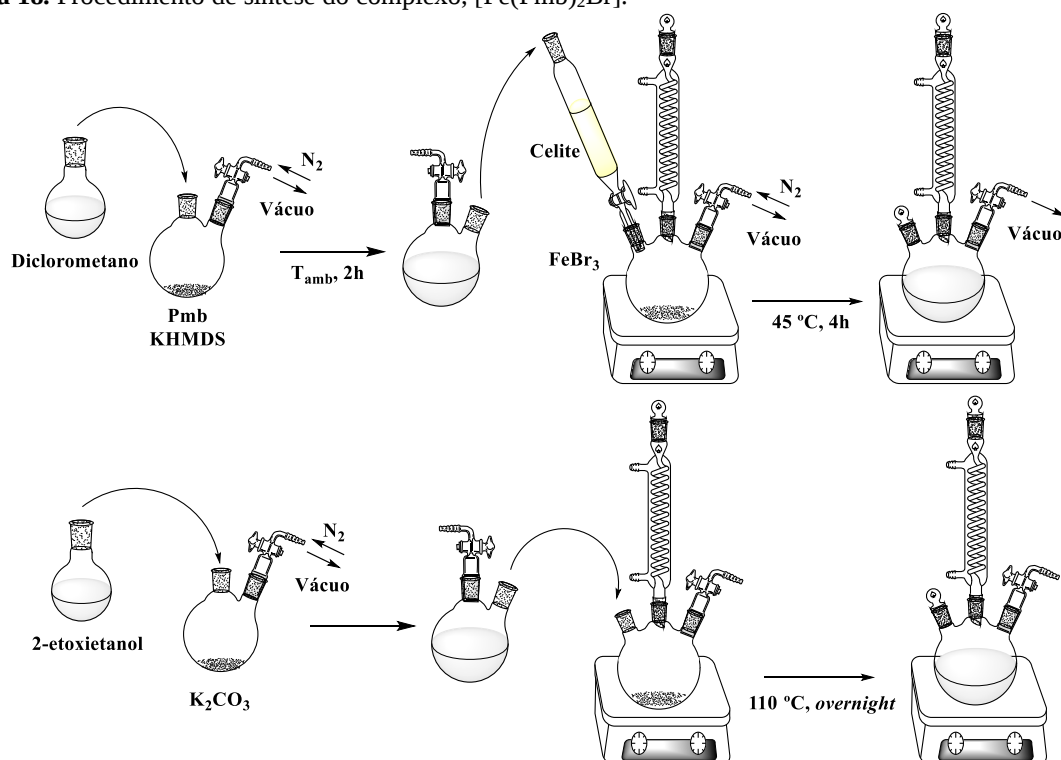
em temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se esta solução, passando-a por celite para um Schlenk contendo FeBr_3 (1 mmol, 1 equiv.), em atmosfera inerte. Este sistema foi mantido em agitação em banho termostático a 45°C por 4 horas. Separadamente a este sistema, colocou-se em um balão K_2CO_3 (2 mmol, 2 equiv.), realizou-se ciclos de vácuo e gás nitrogênio e transferiu-se para este balão 50 mL de 2-etoxietanol (previamente seco com MgSO_4 ,⁸⁸ filtrado e borbulhado com gás nitrogênio). Decorrido o tempo de 4 horas da solução contendo o metal, evaporou-se o solvente a vácuo e transferiu-se sob atmosfera inerte a solução de K_2CO_3 . Acoplou-se um sistema de refluxo e a reação foi deixada *overnight* em um banho termostático a 110°C . Por fim, o solvente foi evaporado a vácuo, e o complexo lavado com éter etílico, filtrado por cânula e colocado em uma dessecadora. As Figuras 17 e 18 ilustram esta síntese. O produto obtido é um pó alaranjado escuro, e o rendimento da síntese é de 30,1%.

Figura 17. Reação geral de síntese do complexo, $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$.



Fonte: a autora.

Figura 18. Procedimento de síntese do complexo, $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$.



Fonte: a autora.

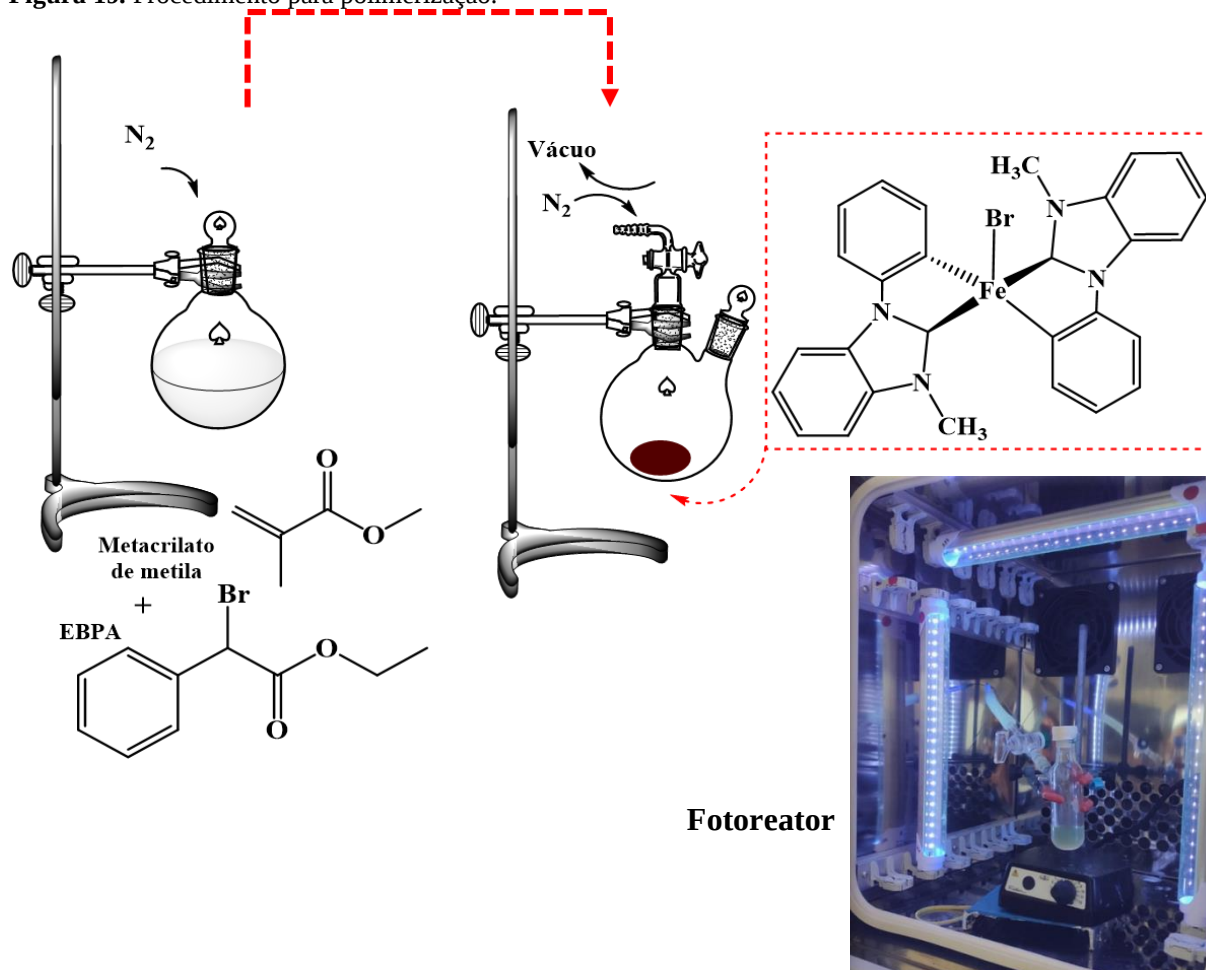
3.7. Foto-ATRP

As reações de *foto*-ATRP foram realizadas em seis (6) condições, em triplicata. Separadas em dois grupos, mantendo-se uma proporção de iniciador e de complexo de ferro(III) de: 1/0,02; 1/0,04; 1/0,06. E variando-se a a quantidade de monomero em 100 e 200 (Tabela 2). O iniciador utilizado foi o EBPA (do inglês ethyl α -bromophenylacetate). Inicialmente, colocou-se o complexo e um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética, vedou-se o sistema com uma rolha de vidro e então foram feitos três ciclos de vácuo e gás nitrogênio, para garantir a ausência de água e gás oxigênio (O₂) no sistema. Em seguida, adicionou-se o EBPA e o então o monômero (MMA), previamente desoxigenados. Vedou-se novamente o frasco e o colocou no fotoreator, a 25°C e utilizando-se LED's de comprimento de onda de 365 nm (Figura 19). Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL do meio reacional no tempo inicial (T0) e em intervalos regulares, realizando-se medidas por FTIR para os cálculos de conversão, e diluiu-se as mesmas de 1 mL de THF, juntamente com o TEMPO (do inglês (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl), para análise em GPC para determinação das massas molares e índices de polidispersidade.

Tabela 2. Proporções utilizadas nas polimerizações.

Razão molar	
[MMA]: 100	[MMA]:200
[EBPA]/[Fe ^{III}]	
1/0,02	
1/0,04	
1/0,06	

Figura 19. Procedimento para polimerização.



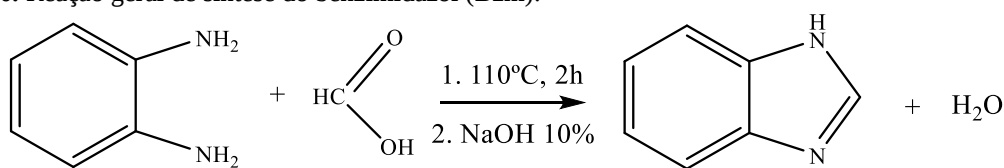
Fonte: a autora.

4. Resultados

4.1. Benzimidazol (Bzm)

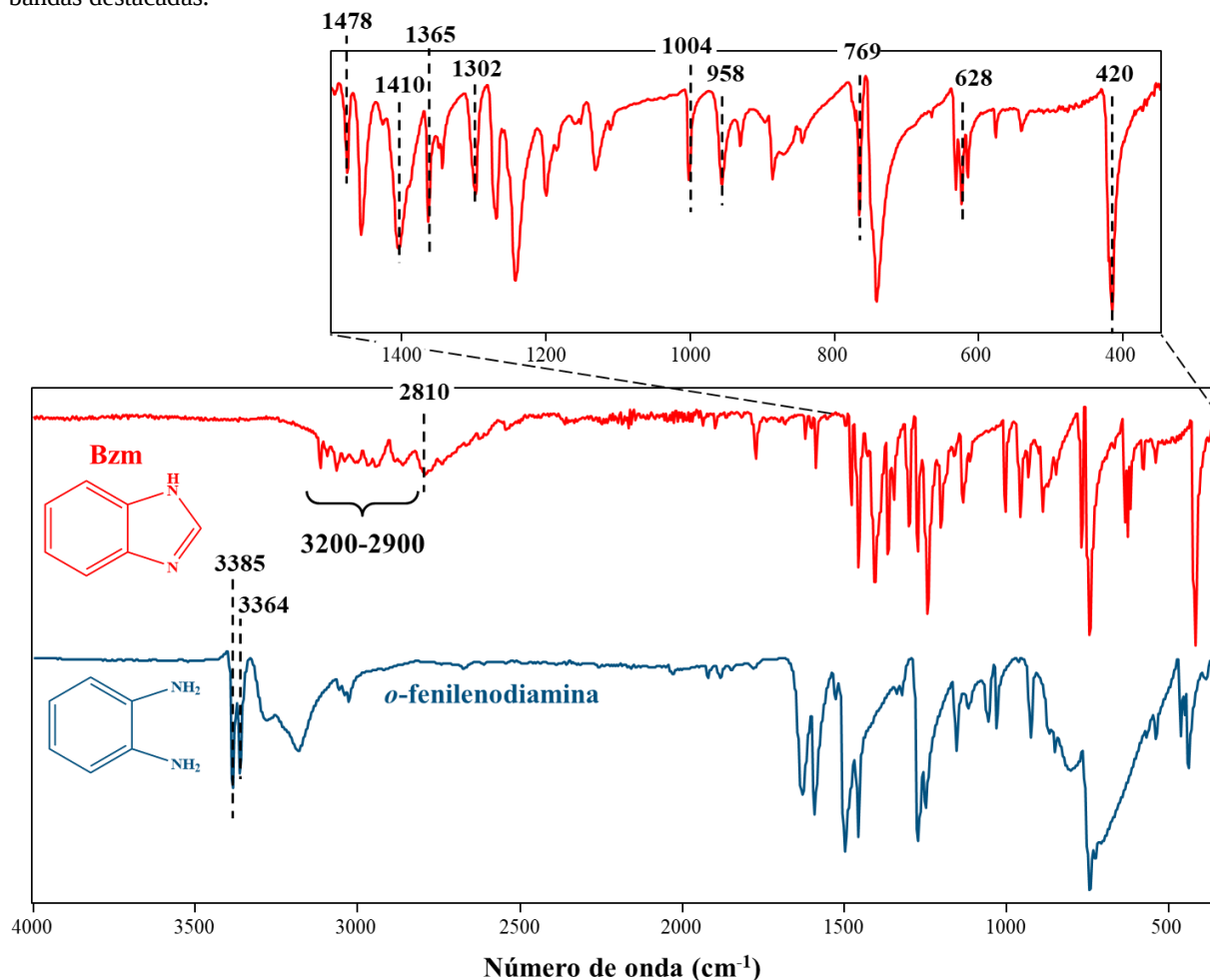
O esquema geral de reação está apresentado na Figura 20, para uma melhor compreensão da discussão da síntese. O produto obtido (Bzm, benzimidazol) foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (FTIR), comparando-se as bandas apresentadas no espectro obtido com o precursor (*o*-fenilenodiamina) e com a literatura⁸⁷, como apresentado na Figura 21. Na Tabela 3 estão atribuídas as principais bandas (mais intensas) que estão destacadas na Figura 21, que não coincidem com o reagente precursor e que correspondem ao produto desejado. Na Figura 22 estão apresentados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em CDCl_3 do produto, em que os sinais obtidos foram quantificados por meio de integral para a obtenção da quantidade de hidrogênios presentes na molécula. A Tabela 4 apresenta os sinais dos deslocamentos químicos para o RMN de ^1H e ^{13}C do Bzm.

Figura 20. Reação geral de síntese do benzimidazol (Bzm).



Fonte: a autora.

Figura 21. Espectro FTIR do reagente precursor (*o*-fenilenodiamina) e do produto (Bzm), com as principais bandas destacadas.



Fonte: a autora.

Tabela 3. Bandas de FTIR referentes ao benzimidazol (Bzm).

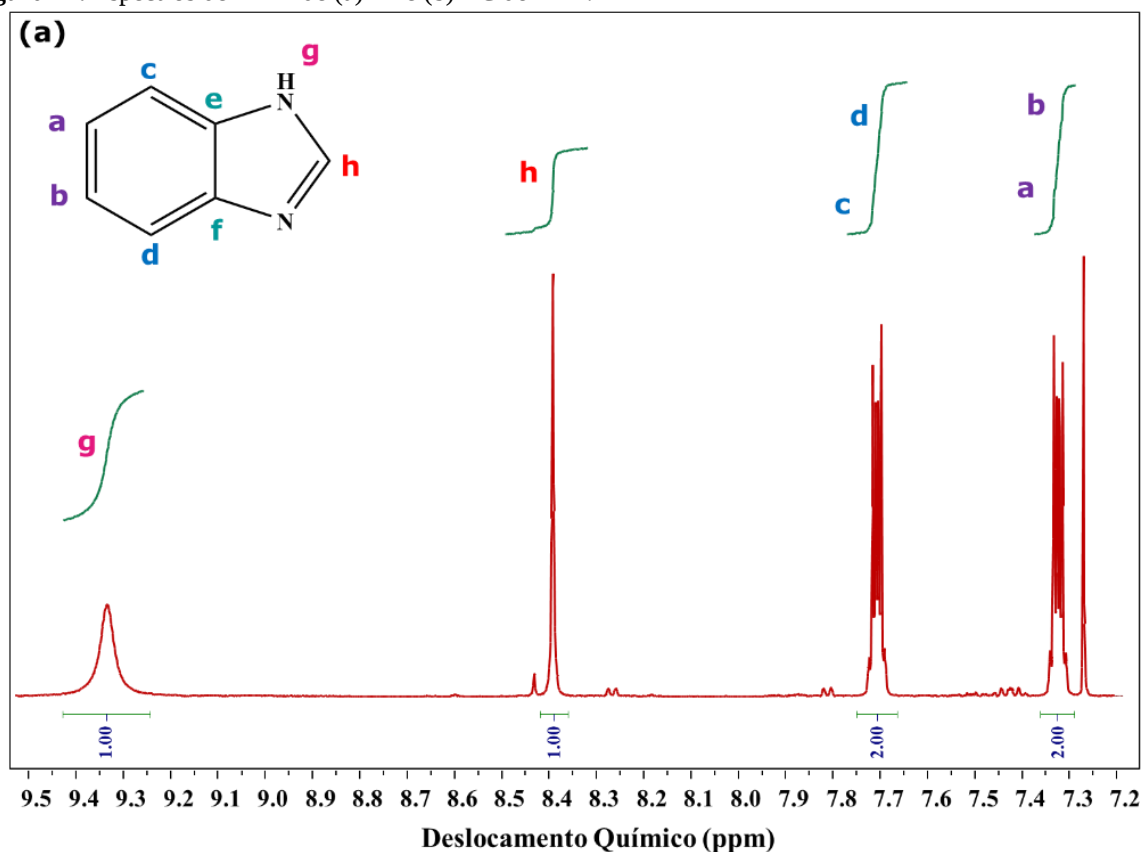
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3200-2900	C-H ~ estiramento
2810	1478+1365
1478	C=C ~ estiramento
1410	C=C ~ estiramento
1365	C-N ~ estiramento
1302	C-N ~ estiramento
1004	C-C-C ~ deformação trigonal
958	C-H ~ deformação fora do plano
769	C-H ~ deformação fora do plano
628	N-H ~ deformação fora do plano
420	C-C-C ~ deformação no plano

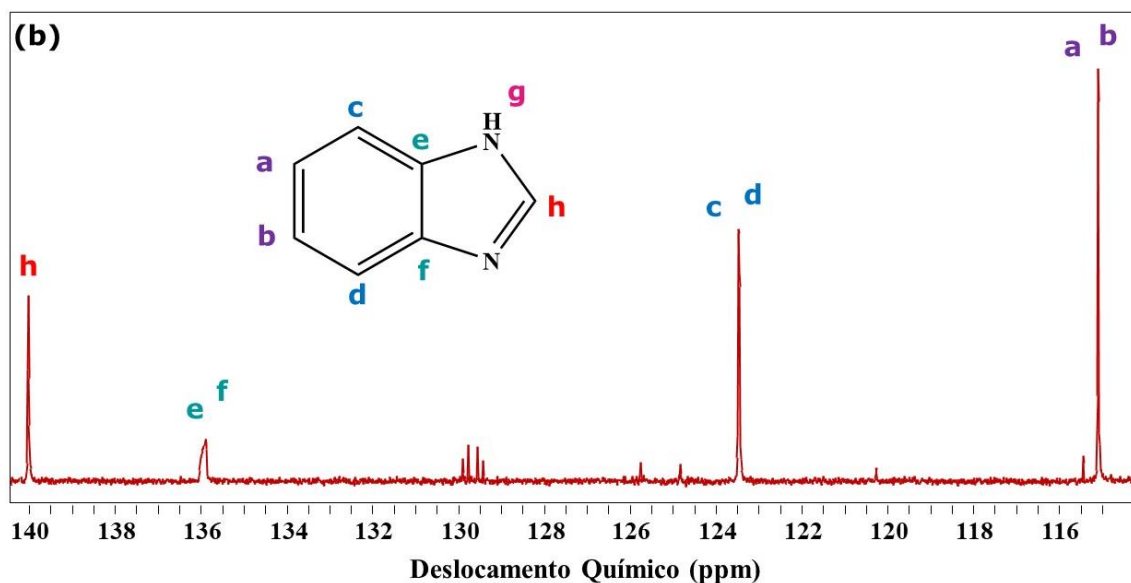
Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁷

Como pode-se verificar por meio da análise da Figura 21 e da Tabela 3, o produto apresenta bandas intensas e estreitas nas regiões de 1365 e 1302 cm⁻¹, indicando a presença do

$\nu(\text{C-N})$. Há também a banda na região de 628 cm^{-1} , associada à deformação fora do plano da ligação N-H, essencial para a próxima etapa de síntese. Outro aspecto bastante relevante é a ausência de ligações em regiões associadas ao grupo ácido carboxílico, como em 1760 cm^{-1} do $\nu(\text{C=O})$. Não há também ligações N-H associadas a aminas, presentes no espectro da *o*-fenilenodiamina, em 3364 e 3385 cm^{-1} .⁸⁹ Assim como há uma maior definição e um deslocamento para menores energias das ligações relacionadas aos $\nu(\text{C-H})$ de carbonos sp^2 , no espectro do Bzm, na região de 3200 a 2800 cm^{-1} , devido a inserção do carbono proveniente do ácido fórmico e a formação de ligações com os nitrogênios da *o*-fenilenodiamina, proporcionando o fechamento do anel.

Figura 22. Espectros de RMN de (a) ^1H e (b) ^{13}C do Bzm.





Fonte: a autora.

Tabela 4. Valores de deslocamento químico para RMN de ¹H e ¹³C para o Bzm.

Grupo	Sinal/ δ ¹ H (ppm)	Sinal/ δ ¹³ C (ppm)
a	7,30	115
b	7,30	115
c	7,70	123
d	7,70	123
e	---	135
f	---	136
g	9,34	---
h	8,39	140

Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁸

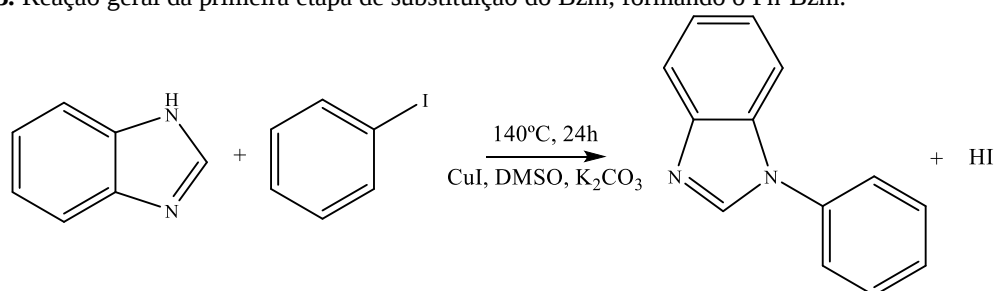
A análise da Tabela 4, assim como da Figura 22 (a), evidencia a presença de sinais em: 7,70 e 7,30 ppm, dos hidrogênios do anel aromático; 8,40 ppm, do hidrogênio ligado ao carbono apenas do imidazol; e 9,30 ppm do hidrogênio ligado ao nitrogênio do imidazol, sendo este o mais ácido. A Figura 22 (b), por sua vez, apresenta sinais em: 140 ppm do carbono exclusivo do anel imidazólico; em 136 ppm dos carbonos que interligam os anéis; e em 123 e 115 ppm dos outros carbonos do anel aromático.^{88, 89}

Deste modo, por meio da análise dos dados apresentados verifica-se que houve a formação do produto de interesse. Deve-se destacar que a modificação na síntese, utilizando uma menor quantidade de carvão ativado do que o indicado na literatura, foi necessária para que um rendimento maior fosse obtido (56,7%). Uma vez que o Bzm é muito pouco solúvel em água, meio no qual ocorre a recristalização, sendo então, difícil de ser realizada a separação do carvão ativado, adicionado para a retirada de impurezas referentes a colorações.

4.2. 1-fenil-1H-benzimidazol (Ph-Bzm)

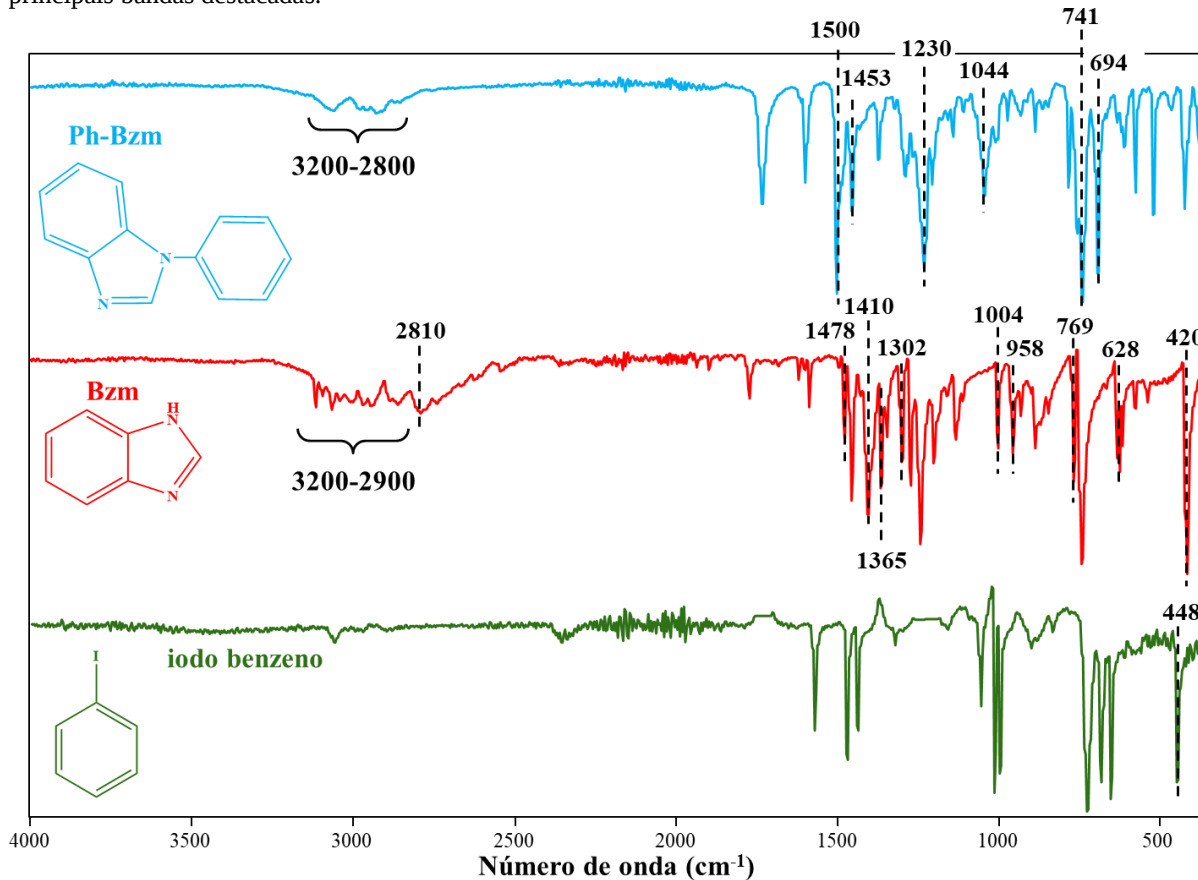
A reação está apresentada na Figura 23, para uma melhor compreensão da discussão da síntese. A caracterização do produto se deu por espectroscopia no FTIR e UV-Vis, Figuras 24 e 25, respectivamente. Nestas figuras estão apresentados os espectros do produto, bem como dos reagentes precursores, sendo destacadas as bandas referentes às principais ligações ou transições dos respectivos espectros. Também foi realizado RMN de ^1H em CDCl_3 , os sinais obtidos foram quantificados por integral para a obtenção da quantidade de hidrogênios presentes na molécula (Figura 26), a Tabela 6 apresentam os deslocamentos químicos.

Figura 23. Reação geral da primeira etapa de substituição do Bzm, formando o Ph-Bzm.



Fonte: a autora.

Figura 24. Espectro FTIR dos reagentes precursores (Bzm e iodobenzeno) e do produto (Ph-Bzm), com as principais bandas destacadas.



Fonte: a autora.

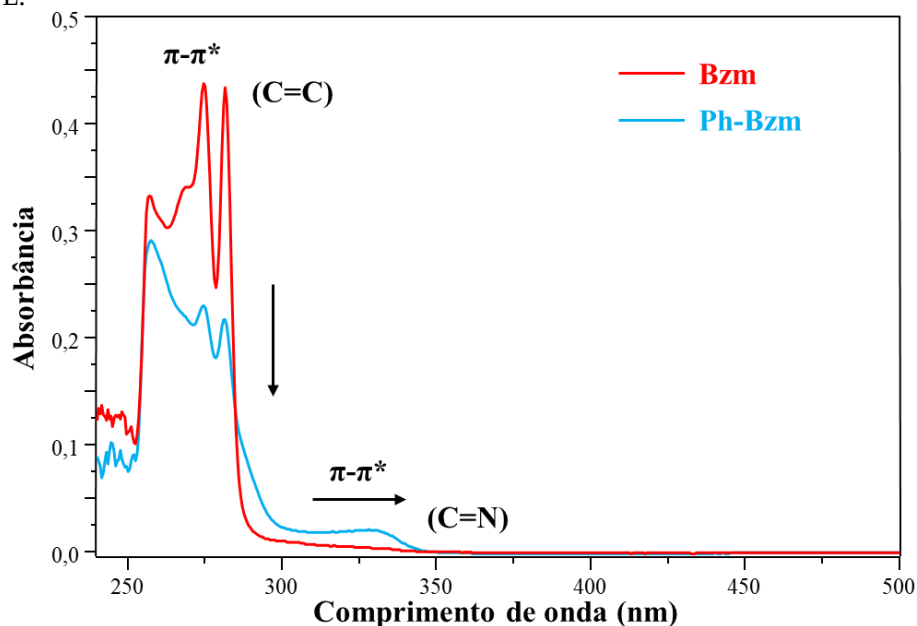
Tabela 5. Bandas de FTIR referentes ao Ph-Bzm.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3200-2800	C-H ~ estiramento
1500	-HC=N ~ estiramento
1453	-HC=N ~ estiramento
1230	C-N ~ estiramento
1044	C=C ~ deformação
741	C-H ~ deformação
694	C-H ~ deformação

Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁹

Analizando a Figura 24, verifica-se que a banda em 448 cm^{-1} , correspondente a ligação C-I,⁹⁰ presente no espectro do reagente precursor, está ausente no espectro do produto (Ph-Bzm). Deste modo, constata-se a baixa concentração deste reagente no produto obtido, ou até mesmo sua ausência. Outra banda que deve ser analisada é em 2810 cm^{-1} , atribuída aos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{N}-\text{H})$ para o Bzm, a qual tem intensidade consideravelmente menor no espectro obtido para o produto (Ph-Bzm). Isto ocorre pela ausência da ligação N-H no Ph-Bzm, devido a ligação do grupo fenil ao nitrogênio do anel benzimidazólico, indicando a formação do produto desejado, assim como uma concentração muito baixa do reagente precursor (Bzm). Destaca-se também as bandas 1453 e 1500 cm^{-1} , associadas a $\nu(-\text{HC}=\text{N})$, que foram deslocadas para menor energia e têm suas intensidades relativas modificadas em relação ao reagente precursor (Bzm), devido a conjugação da ligação C=N do anel benzimidazólico e da N-alquilação.⁹¹ As outras bandas destacadas, presentes no espectro do produto, por sua vez, estão elencadas na Tabela 5, e correspondem às ligações esperadas, corroborando com a evidência de formação do produto de interesse.

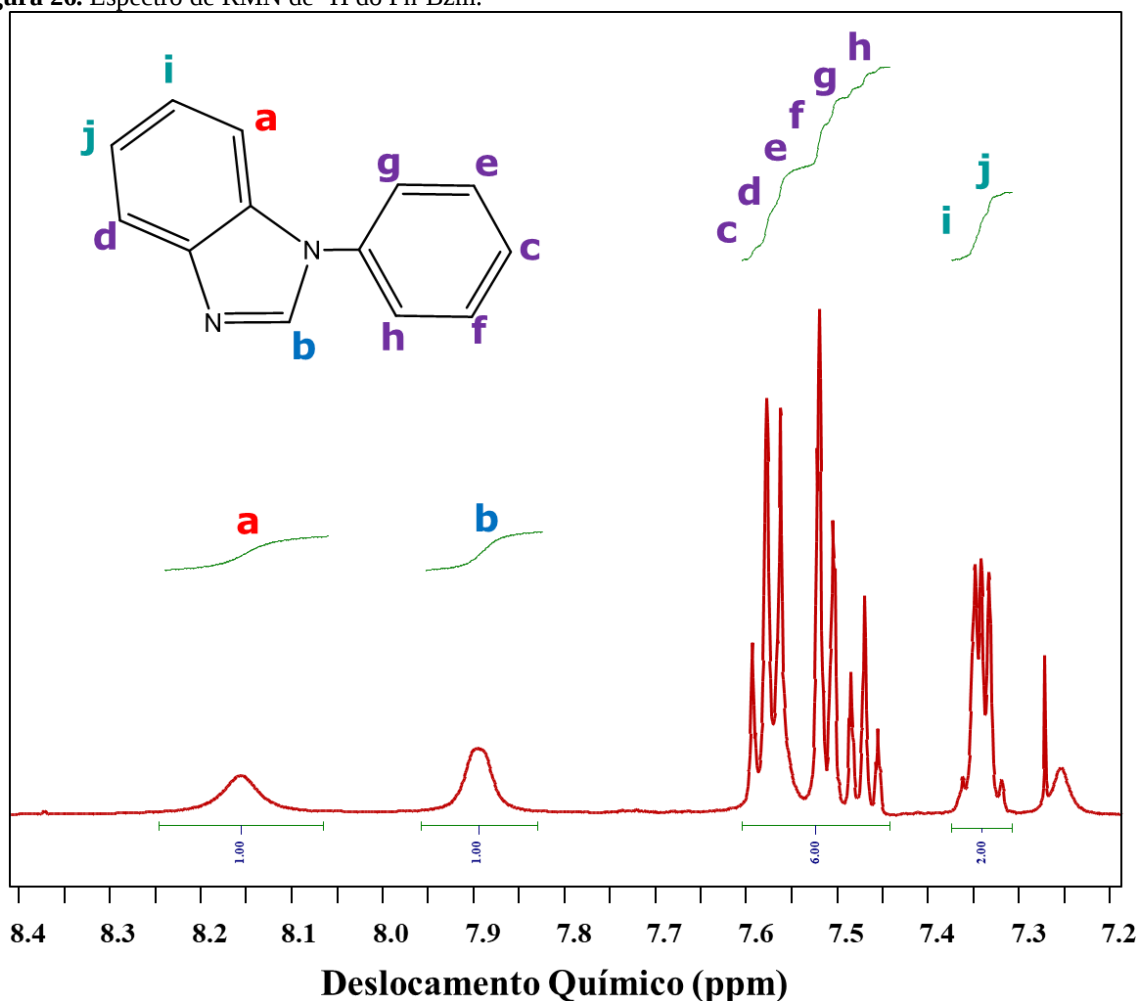
Figura 25. Espectro de absorção no UV-Vis do reagente precursor (Bzm) e do produto (Ph-Bzm), em CHCl_3 a $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L.



Fonte: a autora.

Por meio da análise do espectro de absorção no UV-Vis (Figura 25), constata-se que o produto possui efeito hipocrômico (diminuição da intensidade) das bandas em 257, 268, 274 e 282 nm, as quais então presentes tanto no reagente como no produto, e são associadas a transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático ($\text{C}=\text{C}$). Há também o surgimento de uma banda em maior comprimento de onda (330 nm), ou seja, em menor energia, relacionada a transições $\pi-\pi^*$ do grupo imina ($\text{C}=\text{N}$).

Estas modificações nos espectros de absorção, então associadas a inserção do grupo substituinte (fenil) no Bzm, e ocorrem devido ao caráter doador de densidade eletrônica deste grupo, resultando uma maior deslocalização eletrônica do sistema π conjugado presente no Bzm. Sendo assim, as transições $\pi-\pi^*$ do grupo imina são facilitadas e deslocadas para regiões de maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico), sendo necessária uma menor energia para que a excitação eletrônica ocorra. Isso faz com que a quantidade de transições possíveis na região de 257 a 282 nm diminua, resultando no efeito hipocrômico mencionado.⁹²

Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do Ph-Bzm.**Fonte:** a autora.**Tabela 6.** Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H para o Ph-Bzm.

Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm)
a	8,15
b	7,90
c-h	7,60 - 7,45
i-j	7,38 - 7,30

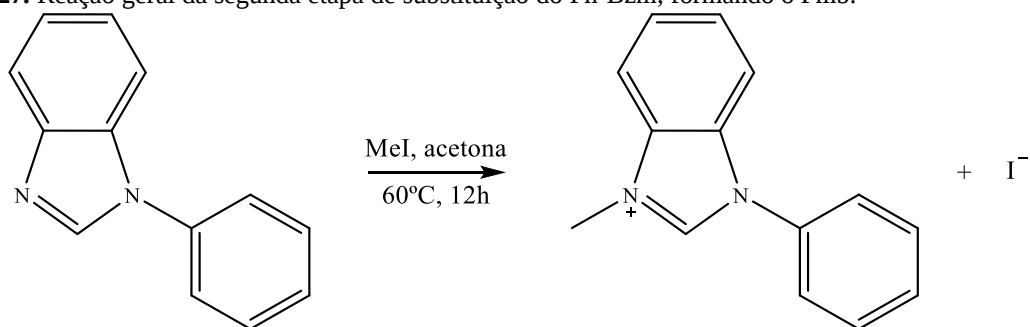
Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁹

Por fim, analisando-se a Figura 26 e a Tabela 6, observa-se a presença de sinais em: 8,15 ppm do hidrogênio do carbono do anel benzênico do benzimidazol, adjacente ao nitrogênio ao qual houve a inserção do grupo fenil; 7,9 ppm do hidrogênio do carbono do anel imidazólico; 7,6 a 7,45 ppm e 7,35 ppm dos hidrogênios dos outros carbonos da molécula, que compõem os anéis benzênicos, tais deslocamentos estão de acordo com o reportado na literatura. Deve-se destacar que os sinais presentes em 8,15 e 7,9 ppm apresentam um alargamento em razão do grupo fenil (inserido) poder estar alinhado no mesmo plano da molécula ou perpendicularmente, em razão da possibilidade de rotação proporcionada pela ligação σ .^{93, 94}

4.3. Iodeto de 1-fenil-3-metil benzimidazol (Pmb)

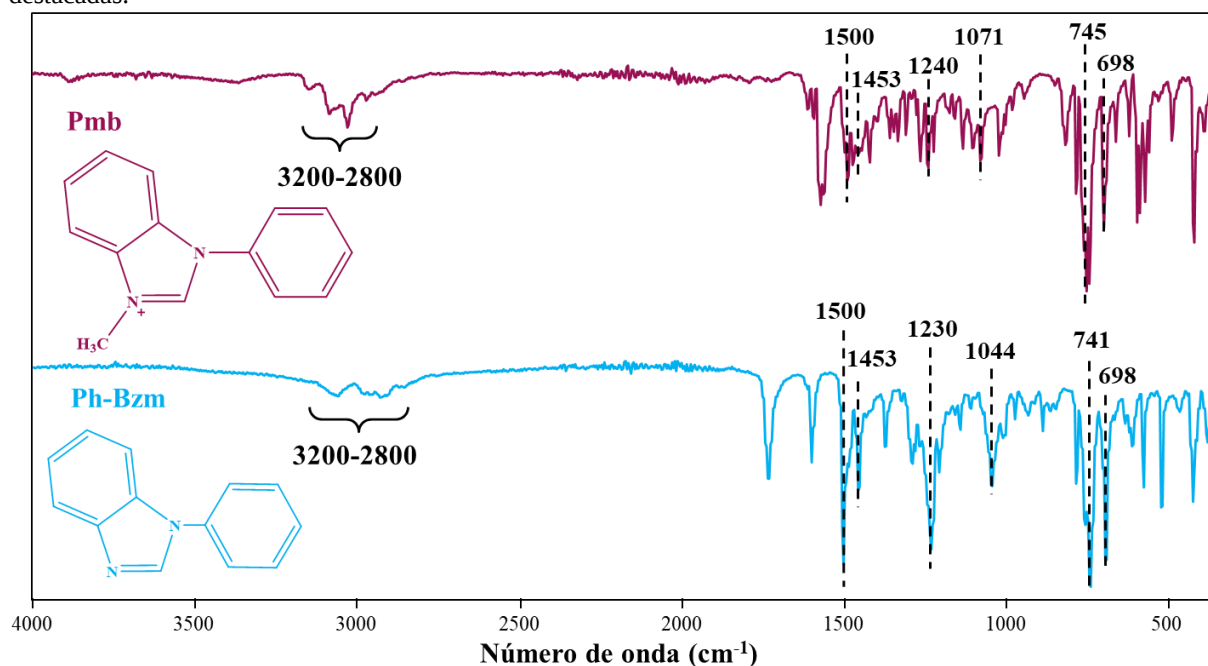
O esquema geral de reação está apresentado na Figura 27, para uma melhor compreensão da discussão da síntese. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia no FTIR e UV-Vis, Figuras 28 e 29, respectivamente. As bandas destacadas na Figura 28 estão atribuídas na Tabela 7. Já as bandas presentes na Figura 29 estão atribuídas de acordo com as transições correspondentes, como reportado na literatura.⁸⁹ A Figura 30 apresenta o espectro de massas do Pmb. A Figura 31 apresenta o espectro de RMN de ^1H e ^{13}C em CDCl_3 do produto, os sinais obtidos foram quantificados por meio de integral para a obtenção da quantidade de hidrogênios presentes na molécula, a Tabela 8 apresenta os sinais dos deslocamentos químicos para o RMN de ^1H e ^{13}C do Pmb.

Figura 27. Reação geral da segunda etapa de substituição do Ph-Bzm, formando o Pmb.



Fonte: a autora

Figura 28. Espectro FTIR do reagente precursor (Ph-Bzm) e do produto (Pmb), com as principais bandas destacadas.



Fonte: a autora.

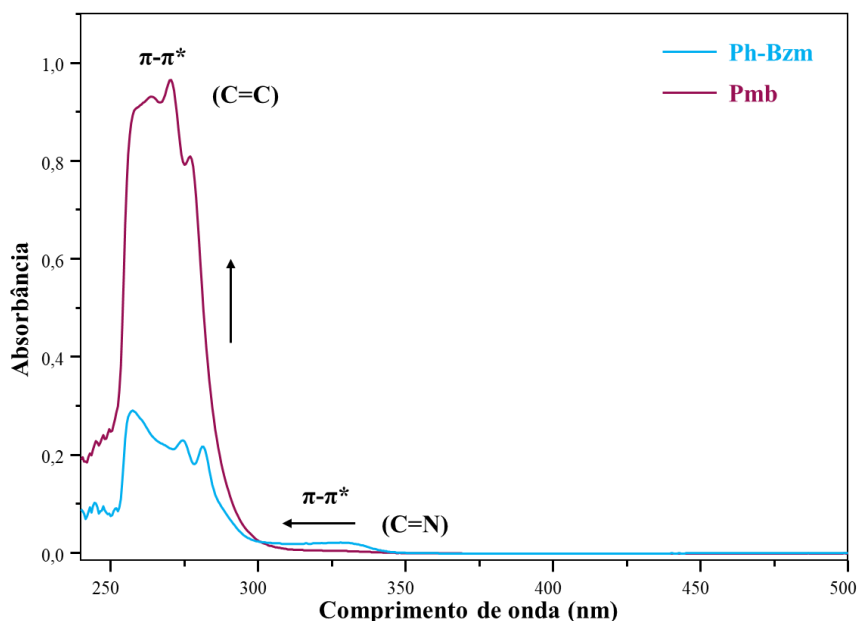
Tabela 7. Bandas de FTIR referentes ao Pmb.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3200-2800	C-H ~ estiramento
1500	-HC=N ~ estiramento
1453	-HC=N ~ estiramento
1240	C-N ~ estiramento
1071	C=C ~ deformação
745	C-H ~ deformação
698	C-H ~ deformação

Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁹

Analisando-se a Figura 28 verifica-se a presença das ligações anteriormente mencionadas, devido a semelhança na estrutura dos materiais caracterizados. As bandas em 1500 e 1453 cm⁻¹, correspondentes ao $\nu(-HC=N)$, como mencionado anteriormente, tem suas intensidades reduzidas. Há também um deslocamento das bandas em 1240 ($\nu(C-N)$), 1071 ($\delta(C=C)$), 745 e 698 cm⁻¹ ($\delta(C-H)$). Estas modificações no espectro estão associadas à alquilação do nitrogênio (inserção da metila) do anel imidazólico, uma vez que o grupo alquila age como um grupo doador de densidade eletrônica para o sistema.⁸⁹ Há também uma maior definição das bandas na região de 3200 a 2800 cm⁻¹, referentes ao $\nu(C-H)$ de carbonos com hibridação sp² e sp³. Esta maior definição das bandas está relacionada ao aumento das ligações C-H pela inserção da metila na estrutura, além do fato de que no precursor (Ph-Bzm) há apenas carbonos sp², enquanto no Pmb há também carbonos sp³, devido ao grupo metila.

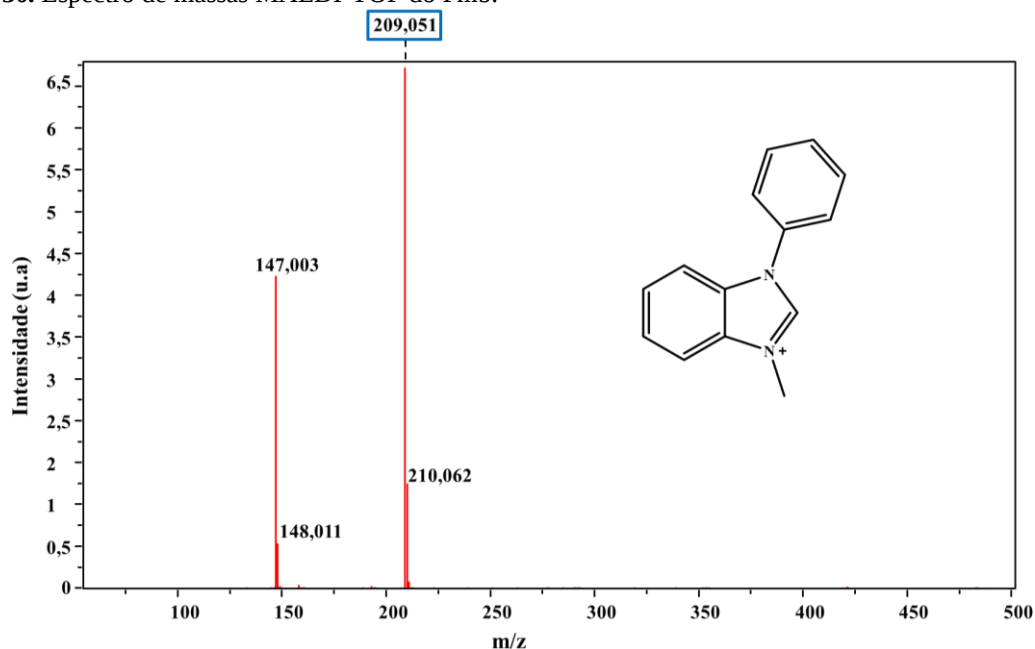
Figura 29. Espectro de absorção no UV-Vis do reagente precursor (Ph-Bzm) e do produto (Pmb), em CHCl₃ a 1,0x10⁻⁴ mol/L.



Fonte: a autora.

Na Figura 29, por sua vez, verifica-se que o produto possui efeito hiperacrômico (aumento de intensidade) das bandas em 257, 264, 270 e 277 nm, e que não apresenta a banda em 330 nm do Ph-Bzm, mas há um alargamento da banda na região de 290 nm. Tais efeitos então associados a inserção da metila na estrutura, e ocorrem pelo fato deste grupo ser um doador de densidade eletrônica e não proporcionar um deslocamento do sistema π conjugado. Isso gera um deslocamento hipsocrômico da banda em 330 nm, atribuída as transições π - π^* do grupo imina ($C=N$), assim com um aumento da probabilidade das transições π - π^* tanto do anel aromático ($C=C$) como do grupo imina ($C=N$) ocorrerem, resultando em um efeito hiperacrômico.

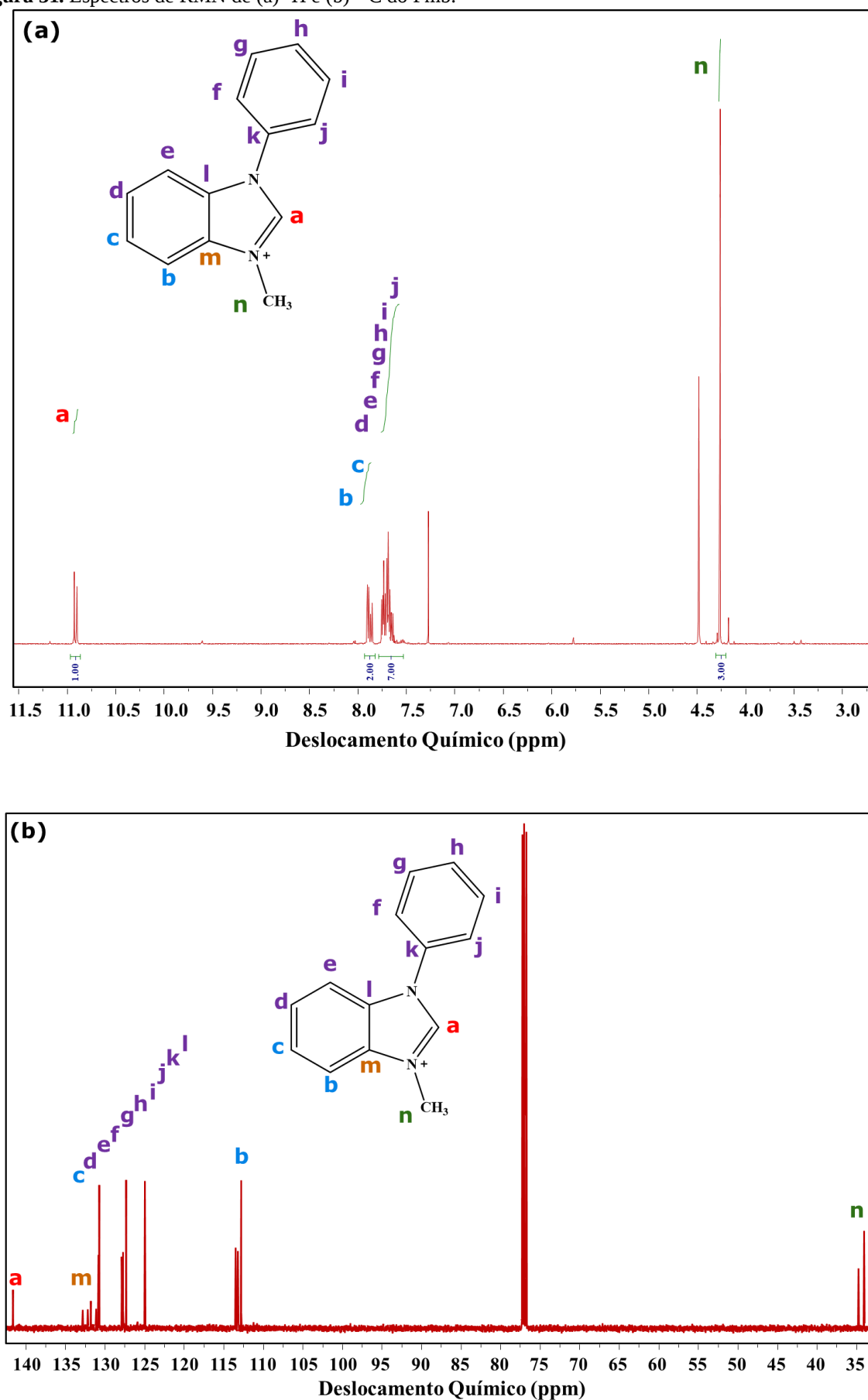
Figura 30. Espectro de massas MALDI-TOF do Pmb.



Fonte: a autora.

O espectro de massas ilustrado na Figura 30 apresenta um pico em m/z 209,051, referente ao ligante Pmb. Além disto também pode-se verificar um pico em m/z 147,003 referente a presença do ligante simétrico (com a presença de duas metilas ligadas ao anel imidazólico), provavelmente associada a presença do benzimidazol não reagido no produto da etapa anterior, de inserção do grupo fenil.

Figura 31. Espectros de RMN de (a) ^1H e (b) ^{13}C do Pmb.



Fonte: a autora.

Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN de ^1H para o Pmb.

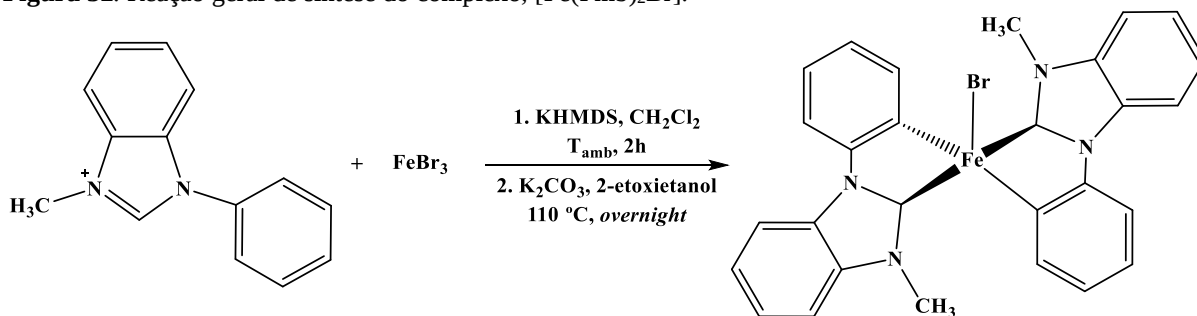
Grupo	Sinal/ δ ^1H (ppm)	Sinal/ δ ^{13}C (ppm)
a	10,95	142,75
b-c	7,90-7,84	---
b	---	113,51
c-m	---	131,32 – 125,00
d-j	7,78 – 7,62	---
n	4,36	34,60

Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁹⁵

Por fim, analisando-se a Figura 31 (a) e a Tabela 8, observa-se a presença de sinais em: 10,95 ppm, do hidrogênio do carbono do anel imidazólico, sendo o mais ácido; 4,36 do hidrogênio correspondente a metila adicionada ao nitrogênio do benzimidazol, sendo o menos ácido; 7,90 a 7,84 e 7,78 a 7,62 dos demais hidrogênios dos anéis aromáticos. Já a Figura 31 (b) apresenta sinais em: 142,75 ppm do carbono exclusivo do anel imidazólico; 34,60 do carbono do grupo metila; 113,51 e 131,32 a 125 ppm dos carbonos associados aos anéis benzênicos do benzimidazol e do fenil.⁹⁵

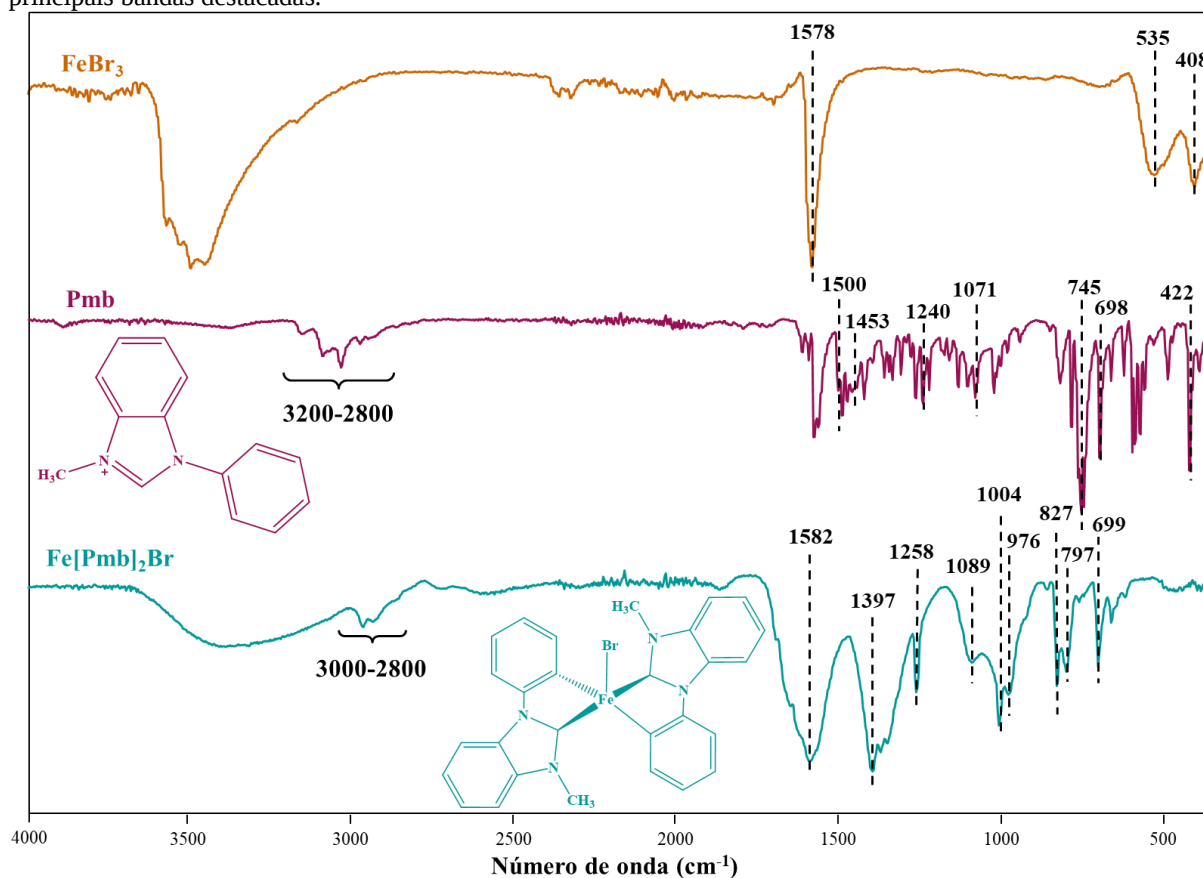
4.4. Complexo de ferro ([Fe(Pmb)₂Br])

O esquema geral de reação está apresentado na Figura 32, para uma melhor compreensão da discussão da síntese. O complexo obtido foi caracterizado por espectroscopia FTIR e UV-Vis, as Figuras 33 e 34 apresentam os espectros correspondentes do complexo e dos precursores. Na Tabela 9 estão atribuídas as principais bandas destacadas na Figura 33. A Figura 35 apresenta o espectro de massas referente ao complexo. Por fim, as Figuras 36 e 37 representam os voltamogramas cíclicos do complexo, com velocidade de 100 mV s⁻¹ e de 100 a 450 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,1 a 1,7 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

Figura 32. Reação geral de síntese do complexo, [Fe(Pmb)₂Br].

Fonte: a autora.

Figura 33. Espectro FTIR dos reagentes precursores (FeBr_3 e Pmb) e do complexo ($[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$), com as principais bandas destacadas.



Fonte: a autora.

Tabela 9. Bandas de FTIR referentes ao Pmb.

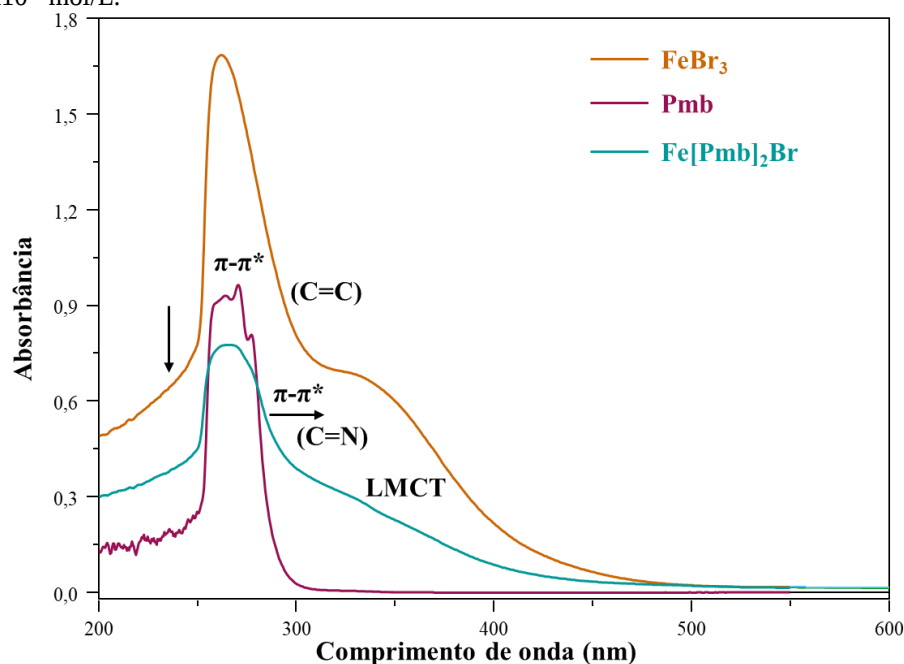
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3000-2800	C-H ~ estiramento
1582	Fe-Br
1397	C-H ~ deformação
1258	C-N ~ estiramento
1089	C=C ~ deformação
1004	C=C ~ deformação
976	C=C ~ deformação
827	C=C ~ deformação
797	C-H ~ deformação
699	C-H ~ deformação

Fonte: Mohan, S.; Sundaraganesan, N.; MInk, J.⁸⁹

Por meio da análise da Figura 34 verifica-se a presença das bandas associadas aos ligantes, como na região de 3000 a 2800 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C-H})$ dos carbonos sp^2 e sp^3 . Houve também o deslocamento de algumas bandas no espectro do complexo em relação ao espectro do ligante, sendo elas em 1258 ($\nu(\text{C-N})$), 1071 ($\delta(\text{C=C})$) e 698 cm^{-1} ($\delta(\text{C-H})$). Também

é possível contatar a presença de bandas associadas as ligações Fe-Br, como em 1582 cm^{-1} e em outras regiões do espectro (destacadas na Figura 33), uma vez que tais bandas são observadas tanto no espectro do FeBr_3 como no espectro do complexo, e não estão presentes no espectro do Pmb. Tal banda é bastante relevante, uma vez que é devido a presença da mesma que o complexo é influenciado pela luz. Pois nas reações de *foto*-ATRP de Fe(III) a luz cliva a ligação Fe-Br, formando um radical $\text{Br}^\bullet$ e reduzindo o complexo a Fe(II), possibilitando que o mesmo abstraia o Br do iniciador, gerando um radical (espécie ativa) e a polimerização ocorra.⁷⁴

Figura 34. Espectro de absorção no UV-Vis dos precursores (FeBr_3 e Pmb) e do complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em CHCl_3 a $5,0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$.

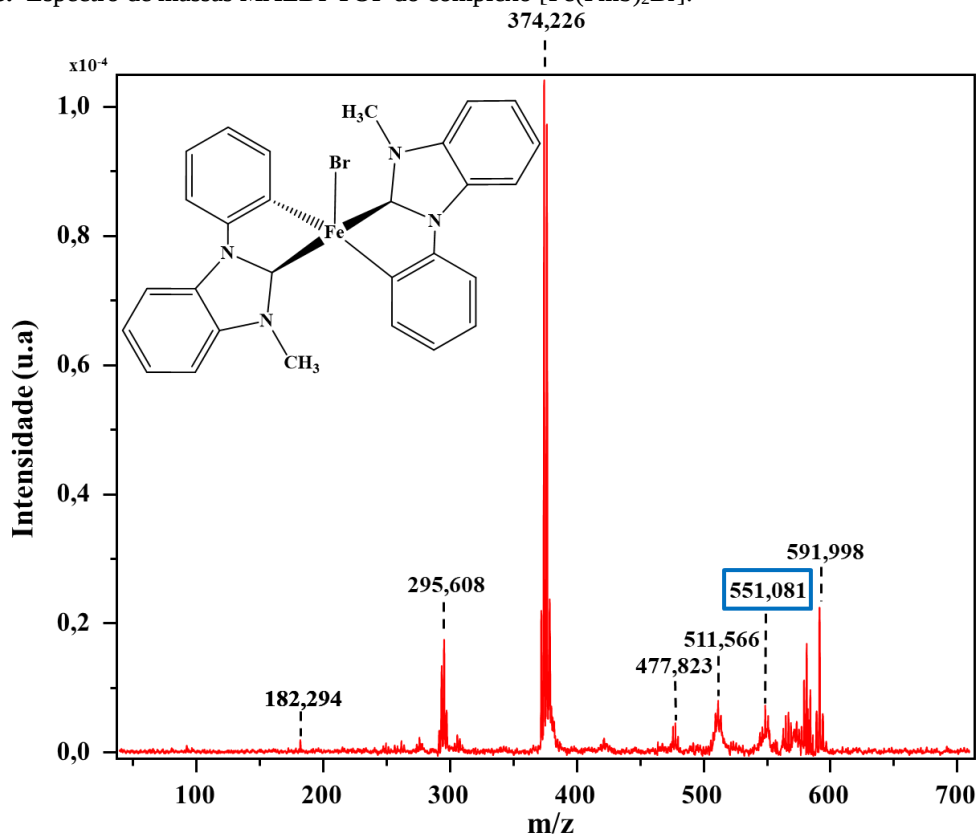


Fonte: a autora.

Na Figura 34 observa-se que, comparando o espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com o ligante, há um alargamento no sentido batocrômico da banda referente as transições $\pi-\pi^*$ do grupo imina ($\text{C}=\text{N}$) para 285 nm, indicando a coordenação ao centro metálico do ferro(III). No espectro de absorção do complexo verifica-se também a presença de uma banda alargada na região de 320 nm a 400 nm, a qual pode estar associada: à transferência de carga do orbital d do metal para o orbital p do ligante (carbono do anel benzimidazólico) (MLCT, do inglês, *Metal Ligand Charge Transfer*); ou à transferência de carga do ligante (Br) para o metal (LMCT, do inglês, *Ligand Metal Charge Transfer*).⁹⁶ Entretanto, deve-se considerar que no caso da LMCT o novo estado de oxidação do centro metálico é Fe(II), o qual é bem mais estável que no caso da MLCT, em que o novo estado de oxidação é Fe(IV). Desta forma, a banda observada na região de 320 a 400 nm tem maior probabilidade de ser referente a LMCT.

Outro aspecto a ser destacado em relação ao espectro do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ é o fato do mesmo apresentar banda de absorção na região de 250 a 450 nm, sendo então necessário o uso de radiação nesta faixa na reação de *foto*-ATRP. O complexo apresenta $\varepsilon = 79,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a banda em 330 nm.

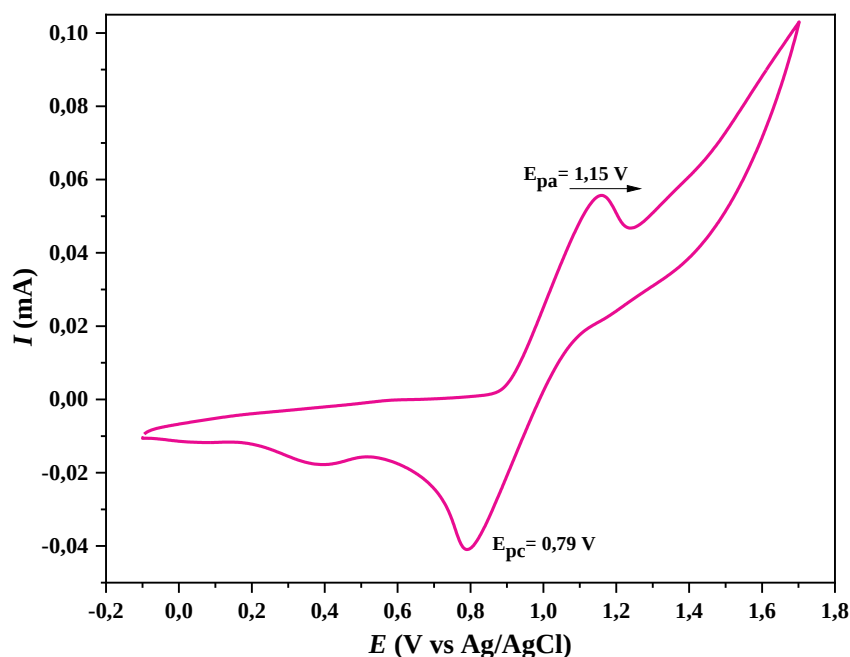
Figura 35. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$.



Fonte: a autora.

O espectro de massas da Figura 35 apresenta um pico em m/z 551,081, referente ao íon molecular do complexo de ferro(III), $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}] + [\text{H}^+]$. Além disto também pode-se verificar um pico em m/z 591,998, 551,556 e 477,823 associados, respectivamente, ao: complexo com o K^+ utilizado como base da medida; complexo na ausência do radical $\text{Br}^\bullet$ e na presença do K^+ ; e com a ausência de um dos grupos fenil lateral do ligante.

Figura 36. Voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em uma velocidade de 100 mV s^{-1} .

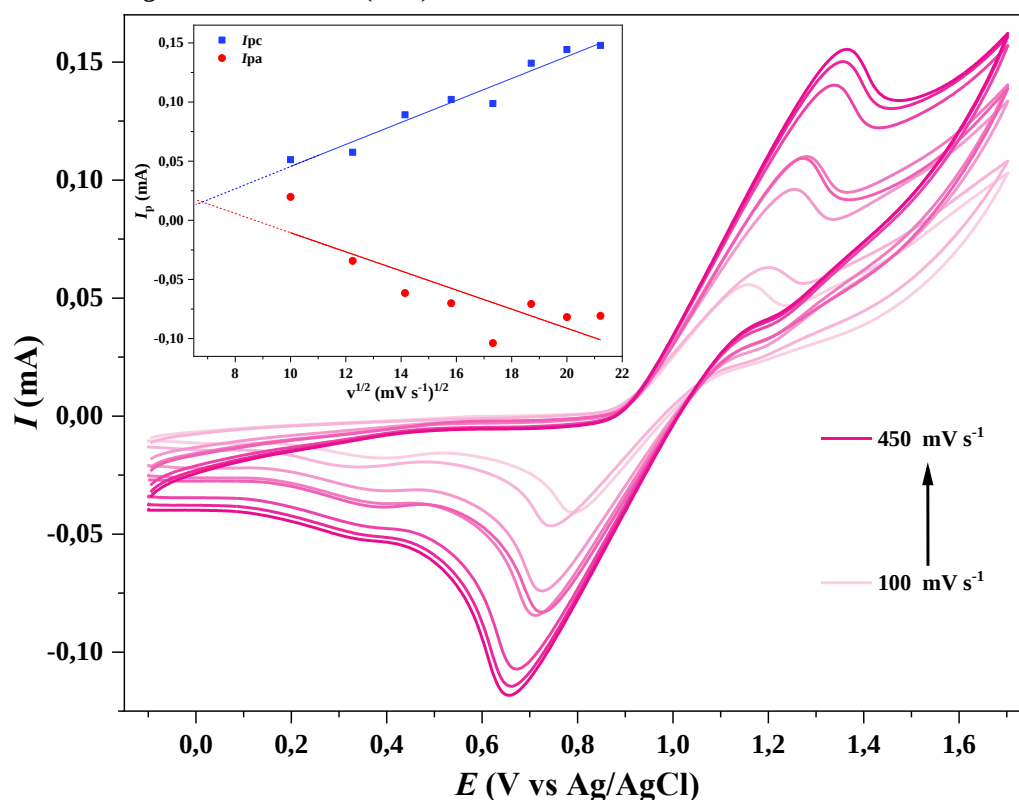


Fonte: a autora.

Na Figura 36 observa-se um pico de potencial no sentido anódico de $E_{pa} = 1,15 \text{ V}$, referente à oxidação do par redox Fe(II)/Fe(III) . Já no sentido catódico verifica-se a presença de dois picos, um em $0,79 \text{ V}$ e outro em $0,38 \text{ V}$. De acordo com sistemas semelhantes descritos na literatura, atribui-se o pico em $0,79 \text{ V}$ à redução do par Fe(III)/Fe(II) ($E_{pc} = 0,79 \text{ V}$).^{97,98} A variação de potencial ΔE observada para este complexo foi de $0,36 \text{ V}$, indicando que há um processo de transferência eletrônica que é quase irreversível. A razão entre as correntes de pico catódico e anódico ($I_{pa}/I_{pc} = 2,58$) corrobora com a análise do sistema ser quase irreversível. O potencial de meia onda calculado foi de $E_{1/2} = 0,97 \text{ V}$, indicando a facilidade com que a oxidação/redução pode ocorrer (mas não correspondendo a reversibilidade do material).

Para que o grau de reversibilidade do complexo fosse verificado, realizou-se um estudo de voltametria cíclica variando as velocidades de varredura, apresentado na Figura 37. Verificou-se que há um aumento dos valores de corrente conforme se aumenta a velocidade de varredura, havendo também um deslocamento dos picos catódico e anódico para maior e menor potencial, respectivamente. Este comportamento de variação dos potenciais, resultando em um maior ΔE conforme se aumenta a velocidade de varredura, está associado à presença de uma alta barreira de transferência dos elétrons, portanto, indicando a irreversibilidade do sistema.

Figura 37. Voltamograma cíclico do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, em uma velocidade de 100 mV s^{-1} .



Fonte: a autora.

Na Figura 37 também está apresentado o gráfico da variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. O qual indica um processo em que as espécies presentes no seio da solução migram, para sofrerem a reação eletroquímica, à superfície do eletrodo, ou seja, representa o transporte de massa que se dá na célula eletroquímica. A análise deste gráfico permite que a reversibilidade do par redox Fe(III)/Fe(II) seja investigada. Estrapolando-se a reta se obtém valores distantes de zero, corroborando com o fato de o sistema ser quase irreversível.⁹⁹ Além disto, com o aumento da velocidade de varredura há também o aumento do $E_{1/2}$, indicando que há também uma maior dificuldade do processo ocorrer.

O fato de o sistema apresentar irreversibilidade é interessante para sua aplicação, uma vez que nas reações de polimerização é preciso que o equilíbrio seja deslocado para a desativação, possibilitando um maior controle da mesma, gerando polímeros de baixa polidispersidade e de estrutura controlada. Este deslocamento no equilíbrio ocorre pela presença da espécie mediadora que, neste caso, é o complexo de ferro(III). Nas reações de *foto*-ATRP de ferro, o complexo é responsável pela liberação de um radical de $\text{Br}^{\bullet}$ (clivagem homolítica da ligação Fe-Br pela luz), que auxilia no controle da polimerização, sendo reduzido neste processo a Fe(II) , sentido de desativação. Assim, o complexo de ferro(II) tem o papel de abstrair

um $\text{Br}^\bullet$ do iniciador, gerando um radical $\text{R}^\bullet$ (espécie ativa) que possibilita que a polimerização ocorra, sentido de ativação. Deste modo, o controle da *foto*-ATRP depende da reversibilidade do par redox Fe(III)/Fe(II) , e como tal sistema é quase irreversível como verificado, há um maior deslocamento da reação para a formação de complexo de ferro(II), sentido de desativação, proporcionando o controle da polimerização. Entretanto, isto também indica que haveria o consumo do complexo no decorrer da polimerização, isto e outros aspectos associados ao sistema de polimerização e o complexo estão discutidos nas seções seguintes.

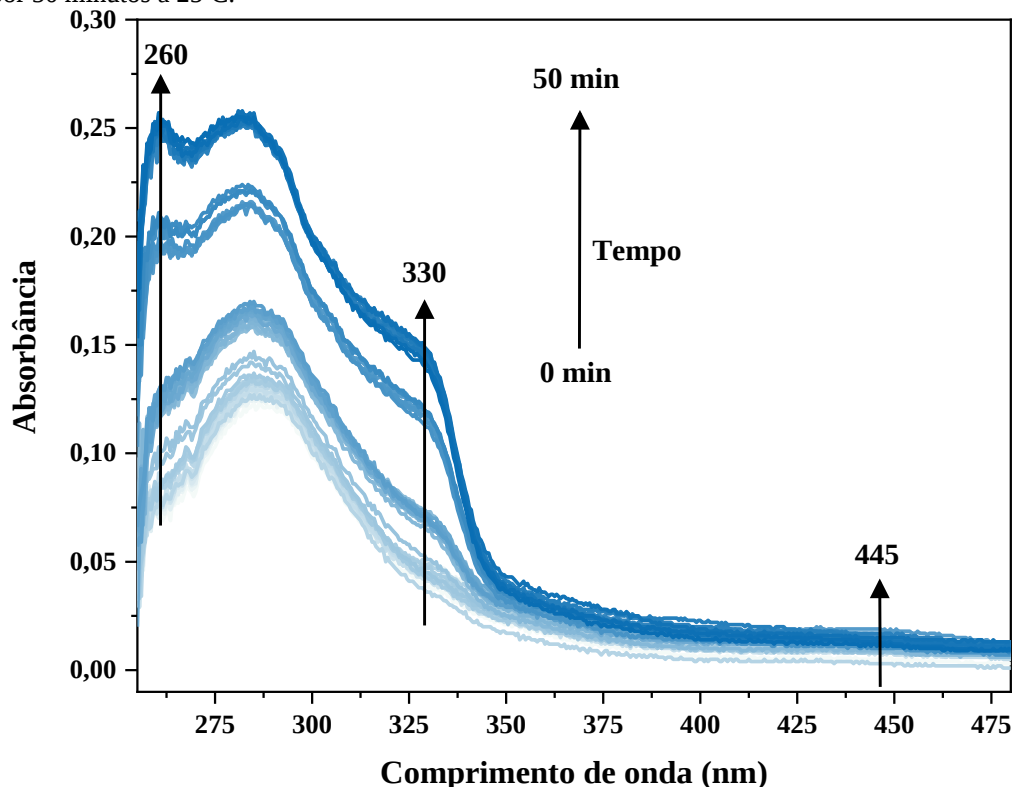
4.5. Reações de *foto*-ATRP

4.5.1. Estudo do sistema de polimerização por UV-Vis

Como mencionando anteriormente, o comprimento de luz utilizado nas reações de *foto*-ATRP deve coincidir com a região na qual há absorção do $[\text{Fe(Pmb)}_2\text{Br}]$, de 250 a 450 nm. Sendo assim, a fonte de luz utilizada possui comprimento de onda em 365 nm, uma vez que também deve-se considerar que fontes de luz com comprimentos de onda inferiores são bastante energéticas e que em maiores comprimentos de onda a absorção é baixa, resultando em um sistema lento e com ausência de conversão de monômero.

Após a seleção dos LEDs com emissão em 365 nm, buscou-se analisar a influência da incidência da luz sobre o sistema de polimerização. Sendo assim, os sistemas foram irradiados em intervalos regulares de 1 minuto e então obtidos os respectivos espectros de absorção. Foi utilizada como base a proporção de $[\text{MMA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{EBPA}]$ igual a 100/1/0,04, por apresentar bons resultados com base na literatura em sistemas semelhantes.⁷⁴ Nas Figuras 38 a 41 estão apresentados os espectros de absorção do $[\text{Fe(Pmb)}_2\text{Br}]$, na presença do iniciador (EBPA), do monômero (MMA) e de ambos, respectivamente.

Figura 38. Espectros de absorção UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ em CHCl_3 a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, utilizando LEDs de 365 nm por 50 minutos a 25°C .

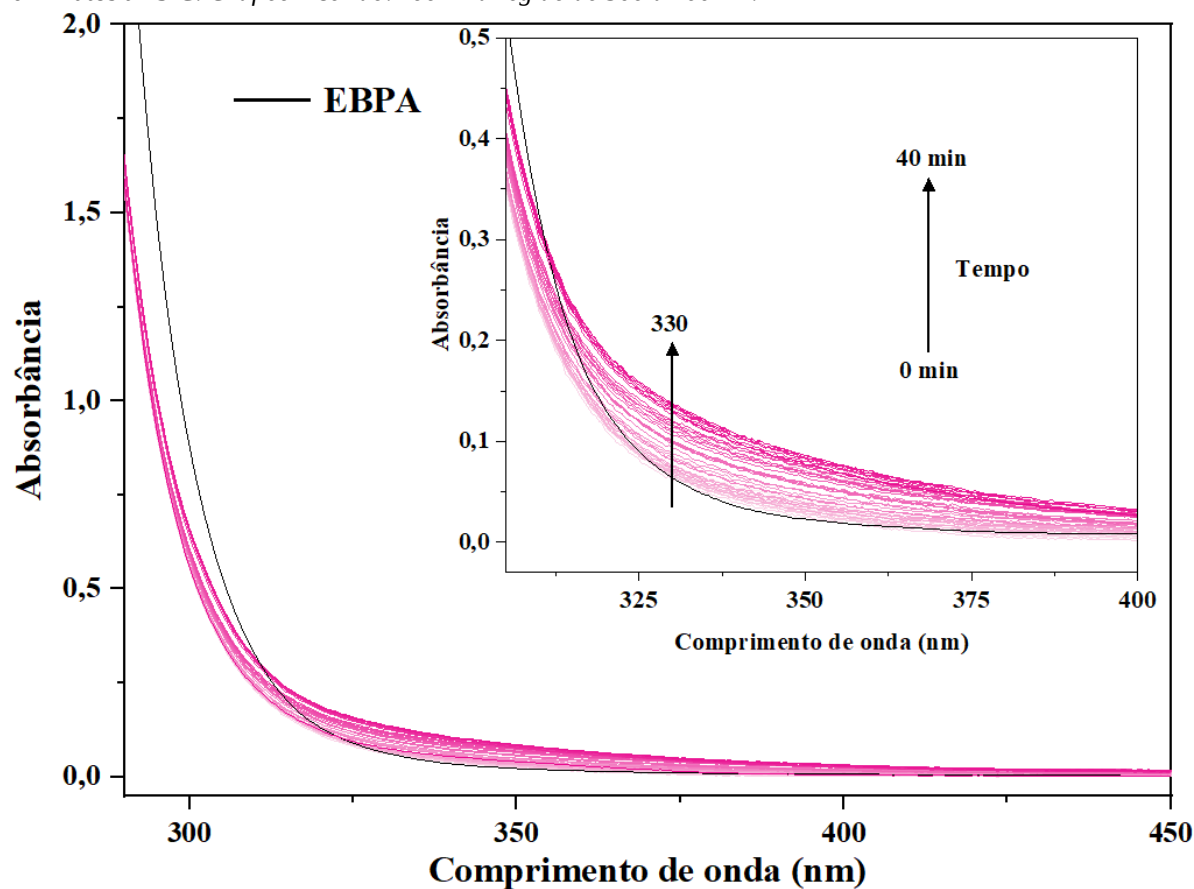


Fonte: a autora.

Na Figura 38, em contraste a Figura 34, há uma baixa absorção na região de 350 a 450 nm, devido a menor concentração de $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, mas mantem-se o perfil da região de 270 a 350 nm. Com o decorrer do tempo observa-se um efeito hipercrômico mais expressivo em 330 nm, assim como o aparecimento de uma banda em 260 nm e outra, de baixa intensidade, na região de 445 nm. As bandas em 260 a 350 nm são atribuídas a transição $\pi\text{-}\pi^*$ intraligante e interligante, já as bandas em maiores comprimentos de onda correspondem a transição de natureza LMCT.⁹⁸

As alterações observadas são referentes à formação da espécie correspondente ao complexo no estado de oxidação $2+$ ($\text{Fe}(\text{II})$), gerado com clivagem, proporcionada pela luz, da ligação Fe-Br. Além disto, devido ao fato de haver uma irreversibilidade do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, verificada pelas análises de voltametria cíclica, observa-se um efeito hipercrômico até a saturação, momento no qual há o consumo total do complexo de ferro(III).⁹⁸

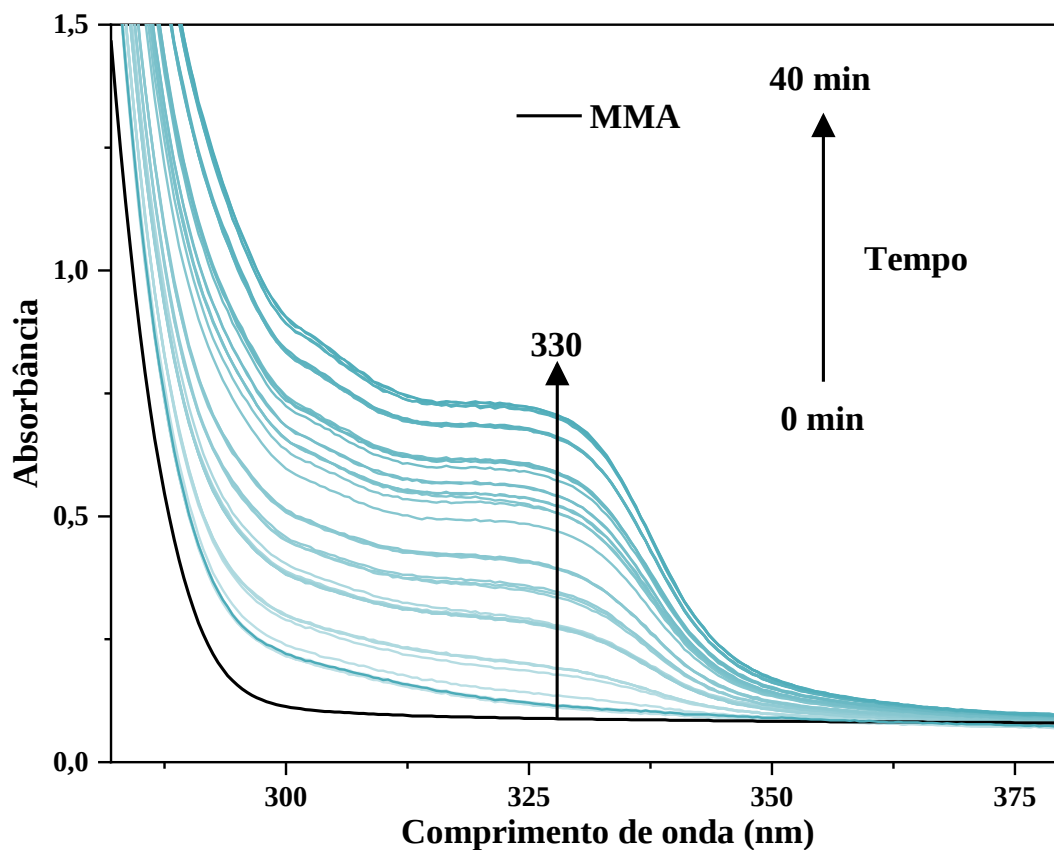
Figura 39. Espectro de absorção no UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com iniciador (EBPA), em CHCl_3 em uma proporção $[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 1/0,04, com o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, utilizando LEDs de 365 nm por 40 minutos a 25°C . Gráfico inserido: zoom na região de 300 a 400 nm.



Fonte: a autora.

A Figura 39, por sua vez, apresenta o efeito de irradiação no sistema iniciador/ $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$. Como observado, o EBPA apresenta uma banda intensa apenas na região a baixo de 330 nm, o que é importante para que não haja interação direta entre o iniciador e a luz utilizada para polimerização (em 365 nm). Há também uma sobreposição da banda do iniciador sobre a do complexo em regiões de comprimento de onda inferiores a 330 nm.⁷⁴ Mas, assim como na Figura 38, observa-se um aumento da absorbância na região de 330 nm, referente a formação da espécie de complexo de ferro(II).

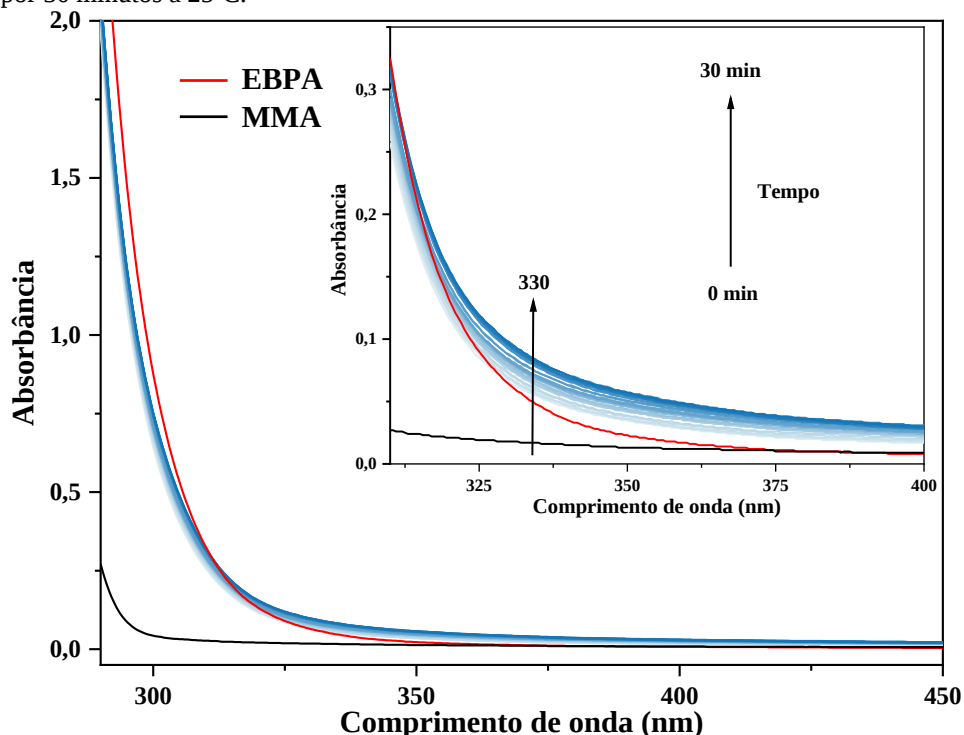
Figura 40. Espectro de absorção no UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com monômero (MMA), em CHCl_3 em uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/0,04, com o complexo a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, incidido por luz (365 nm) por 40 minutos a 25°C.



Fonte: a autora.

A Figura 40 ilustra o efeito da irradiação sobre a mistura de $[\text{MMA}]/[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$. Assim como o observado para a mistura com o iniciador (EBPA), há uma influência do espectro do monômero em relação ao complexo apenas na região de comprimentos de onda inferiores a 300 nm, sendo também observada a banda em 330 nm, associada à conversão para a espécie de ferro(II).

Figura 41. Espectro de absorção no UV-Vis do $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ com monômero (MMA) e iniciado (EBPA) em CHCl_3 em uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/1/0,04, com o complexo a $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, incidido por luz em 365 nm por 30 minutos a 25°C.



Fonte: a autora.

Conforme ilustrado na Figura 41, há a sobreposição da banda do complexo pela presença do EBPA em regiões de comprimento de onda inferiores a 330 nm. Além disso, não se observa a formação de uma banda mais intensa como obtido para a mistura $[\text{MMA}]/[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ (Figura 40). Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a presença do iniciador no meio faz com que haja uma preferência de reação do complexo com o mesmo, associado ao período de indução da polimerização.

4.5.2. Razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/1/0,02

A cinética de *foto*-ATRP do MMA mediada pelo complexo de ferro(III), $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 42 ilustra a conversão do monômero em função do tempo de irradiação, o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ também em função do tempo. As Figuras 43 e 44 apresentam a massa molar do polímero e sua polidispersidade em função da conversão, respectivamente. A Tabela 10 resume os valores apresentados nas Figuras 42 a 44. A Figura 45 apresenta a velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida a partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação.

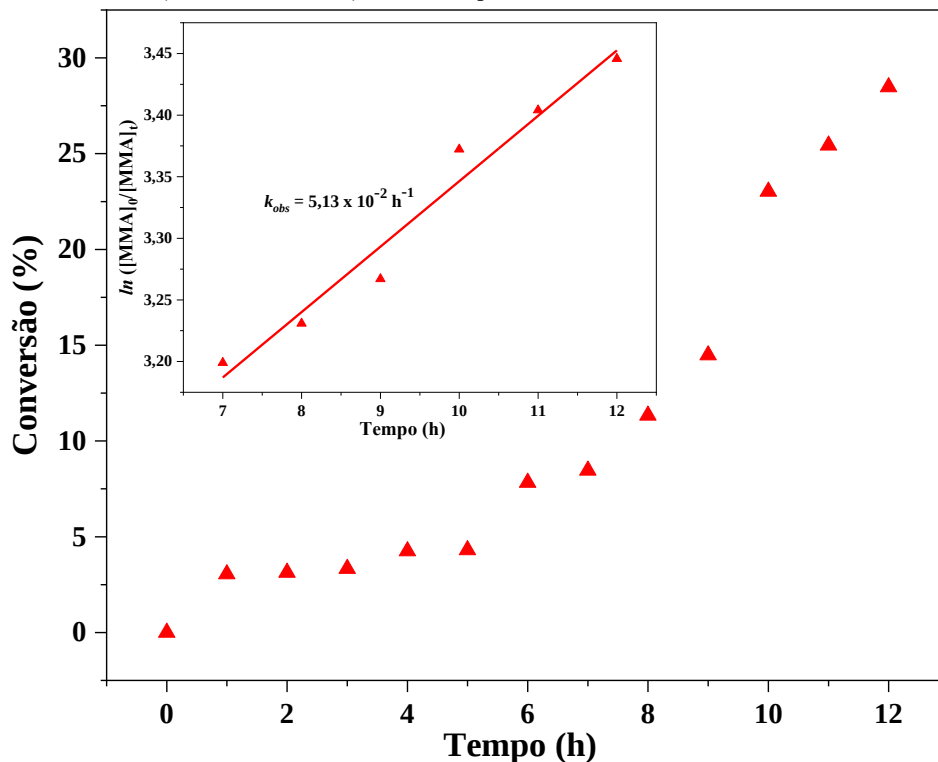
Tabela 10. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10^3)	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0	---	---
T1	1	3,0	28,0	1,60
T2	2	3,1	36,1	1,42
T3	3	3,3	38,8	1,36
T4	4	4,2	43,8	1,33
T5	5	4,3	45,4	1,30
T6	6	7,8	46,4	1,20
T7	7	8,4	50,4	1,20
T8	8	11,3	53,3	1,18
T9	9	14,5	55,1	1,18
T10	10	23,0	56,5	1,15
T11	11	25,4	57,9	1,14
T12	12	28,5	59,5	1,13

Fonte: a autora.

Como pode-se observar na Tabela 10 a *foto*-ATRP do metacrilato de metila mediada pelo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02, apresenta uma conversão máxima de 28,5% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 59.500 e um índice de polidispersidade final de 1,13. Verifica-se também que há uma baixa conversão até o período de 5 horas de polimerização, a partir do qual a conversão passa a aumentar mais significativamente, portanto, pode-se inferir que houve um tempo de indução de 5 horas nesta razão molar, isto também pode ser observado na Figura 43. Em relação as Figuras 43 e 44, verifica-se um aumento da massa e uma diminuição do IPD com o aumento da conversão. Tais aspectos indicam um controle adequado do meio reacional de polimerização.

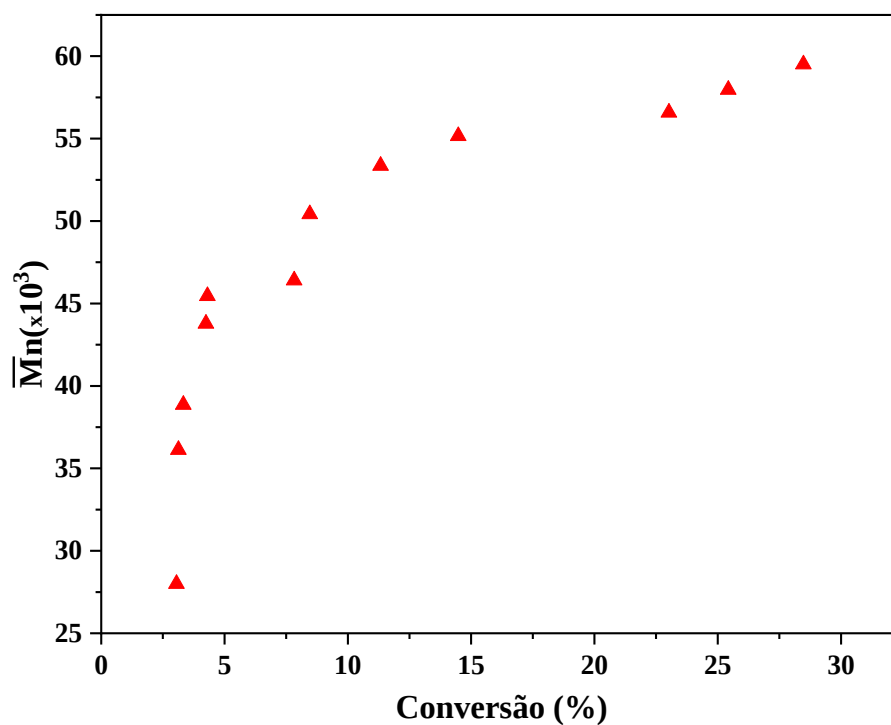
Figura 42. Dependência da conversão com a variação do tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.



Fonte: a autora.

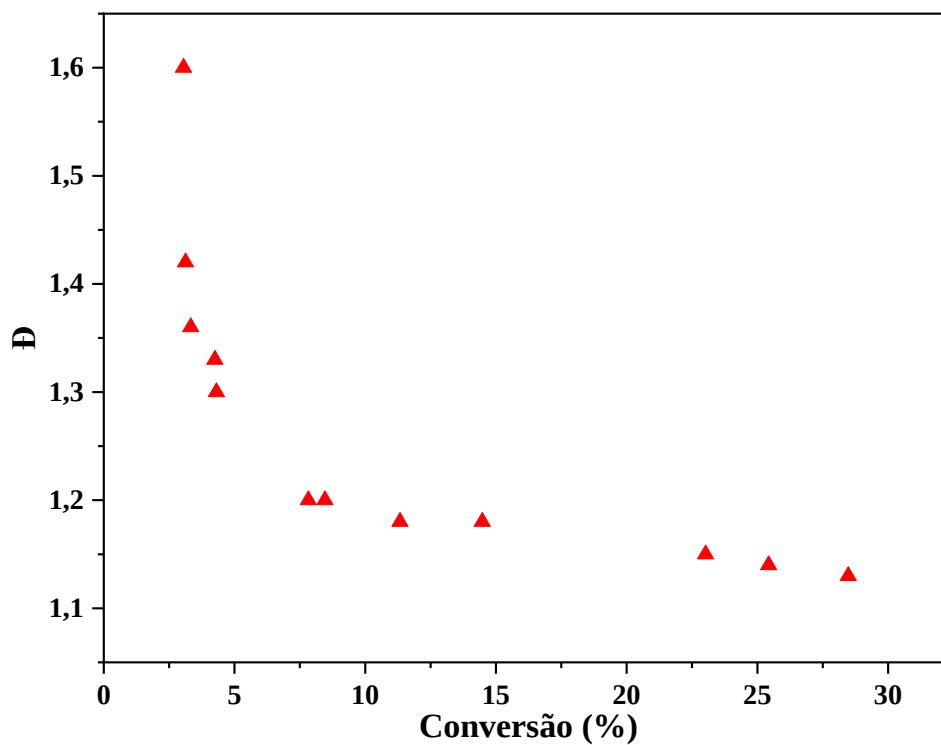
Na Figura 42, a partir dos valores de conversão em função do tempo pode-se estabelecer a ordem da reação, estudo ao qual se refere o gráfico inserido. A relação linear entre $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ e o tempo indica que esta reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Isto reflete o fato de que o monômero, por estar em excesso, apresenta concentração constante, sendo assim a velocidade de reação depende apenas da concentração dos radicais. O coeficiente angular obtido representa a constante de polimerização deste sistema ($k_{\text{obs}} = 5,13 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Figura 43. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



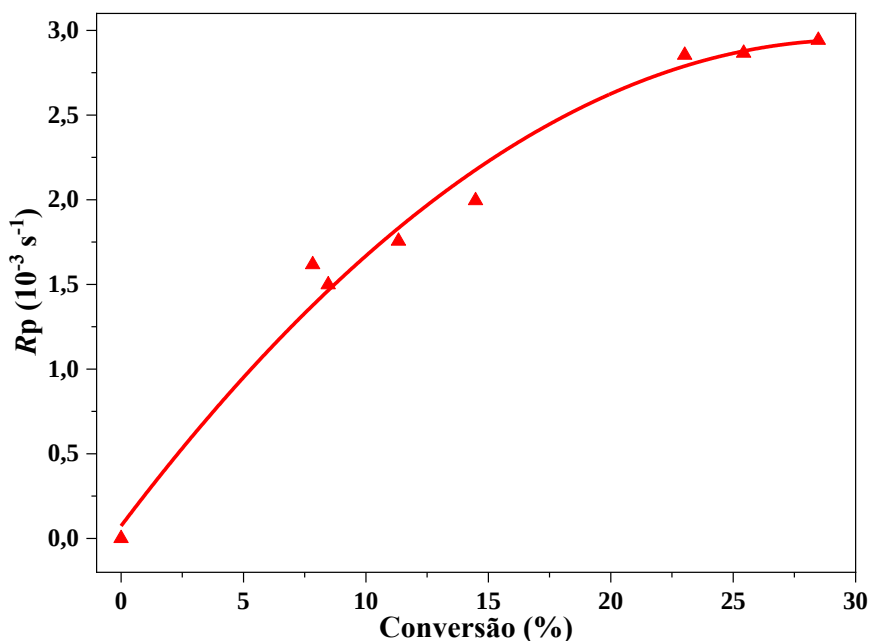
Fonte: a autora.

Figura 44. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 45. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 45, por sua vez, pode-se verificar que no início da reação há um rápido aumento da velocidade, seguida por uma desaceleração. O rápido aumento inicial deve-se ao fato de as reações de terminação serem controladas por difusão. Tal fenômeno é denominado de *autoaceleração*. Com o tempo a reação de propagação também passa a ser controlada por difusão, fazendo com que haja uma grande diminuição da velocidade de reação (*autodesaceleração*). Em sistemas nos quais há um aumento da viscosidade do meio há a restrição da terminação pelo movimento segmental dos macrorradicais. A partir disto, a propagação dos radicais passa a ocorrer por meio de reações com ligações vinílicas pendentes ou com monômeros, resultando em um controle da reação de terminação por difusão, e fazendo com que tal etapa seja dominante no mecanismo de polimerização. Deste modo, a diminuição da velocidade da reação passa a ser influenciada pelo decréscimo na velocidade de propagação. Entretanto, tal comportamento não é observado no sistema, isto deve-se ao fato de não haver um aumento considerável da viscosidade do meio, associado a baixa conversão, resultando em um aumento da velocidade da reação, mas de forma mais lenta. Além disto, a diminuição da velocidade de polimerização pode estar relacionada ao consumo do complexo, uma vez que, como observou-se voltamogramas cíclicos, o sistema do complexo em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$) tem um comportamento quase irreversível.^{100, 101}

4.5.3. Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]: 100/1/0,04

A cinética de *foto*-ATRP, na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 100/1/0,04, do MMA mediada pelo complexo de ferro(III), [Fe(Pmb)₂Br], foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 46 apresenta a conversão do monômero e a dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ (gráfico inserido) em função do tempo de irradiação. Nas Figuras 47 e 48 estão apresentadas as massas molares e os índices de polidispersidade em função da conversão, respectivamente. A Tabela 11 resume os dados das Figuras 46 a 48. A velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida pela derivada da curva de conversão em função do tempo de reação, está apresentada na Figura 49.

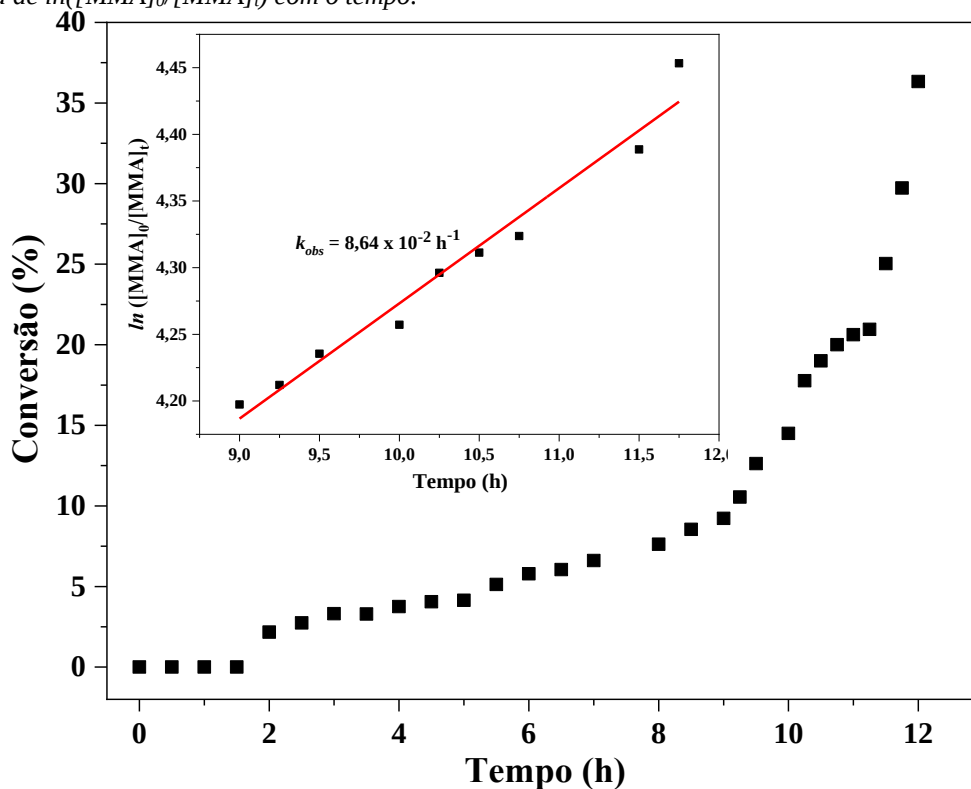
Tabela 11. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o [Fe(Pmb)₂Br] na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10 ³)	$\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0,00	---	---
T1	1	0,00	---	---
T2	2	2,2	0,3	2,90
T3	3	3,3	0,6	2,30
T4	4	3,7	4,5	2,05
T5	5	4,1	9,8	1,90
T6	6	5,8	21,1	1,70
T7	7	6,6	36,5	1,50
T8	8	8,5	49,6	1,45
T9	9	10,5	59,4	1,40
T10	10	14,5	77,7	1,20
T11	11	20,6	120,4	1,12
T12	12	36,3	130,1	1,10

Fonte: a autora.

Na Tabela 11 é possível verificar uma conversão máxima de 36% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 130.000 e um índice de polidispersidade final de 1,10. Também se constata que o sistema apresenta baixa conversão por um período de 2,5 horas de polimerização, tempo o qual está associado ao período de indução nesta proporção. Em relação aos valores de $\overline{M}_n$ (ilustrado na Figura 47) observa-se que houve um aumento com o decorrer da polimerização, como o esperado. Houve também uma diminuição do índice de polidispersidade (Figura 48), sendo obtidos valores baixos (1,10). Tais aspectos demonstram um controle adequado da polimerização no meio reacional.

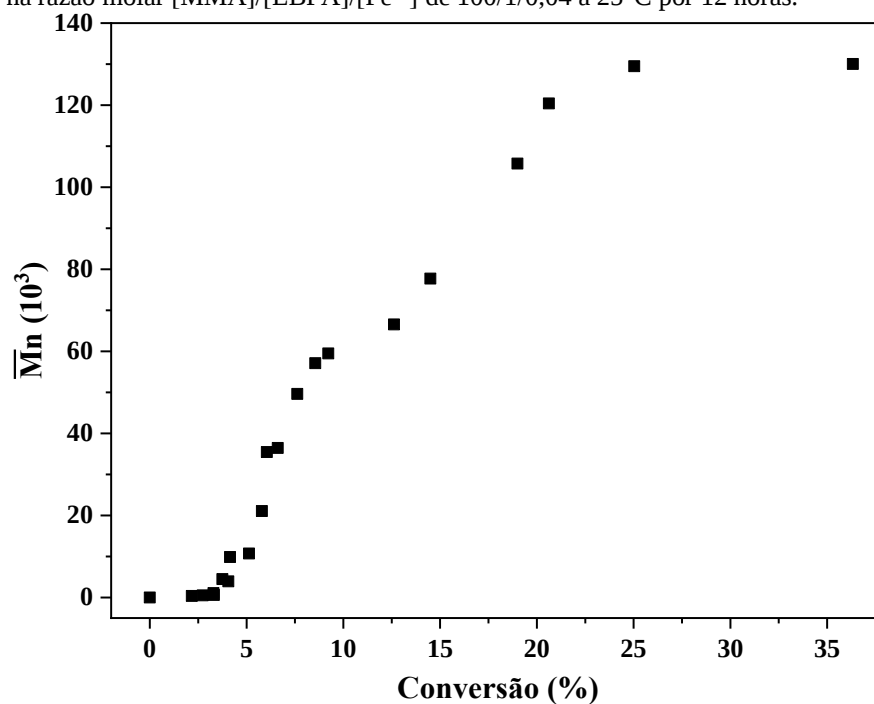
Figura 46. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido:* dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.



Fonte: a autora.

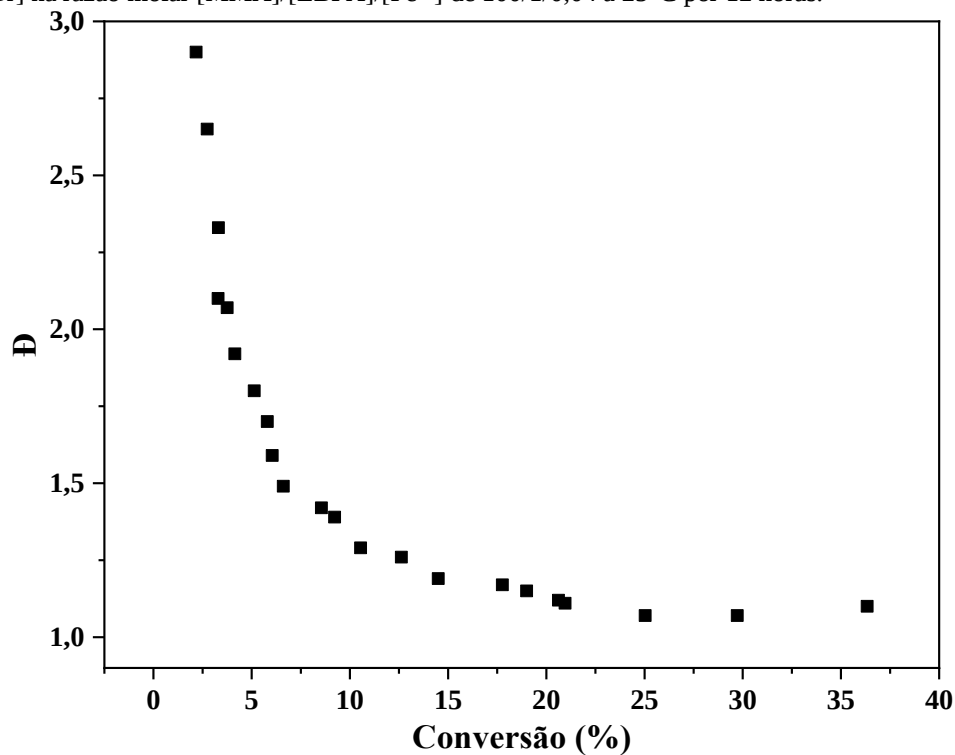
A partir dos valores de conversão em função do tempo, apresentados na Figura 46, analisou-se a ordem da reação (gráfico inserido). Assim como na razão molar anterior, há uma relação linear entre $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ e o tempo, indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se um $k_{\text{obs}} = 8,64 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Figura 47. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



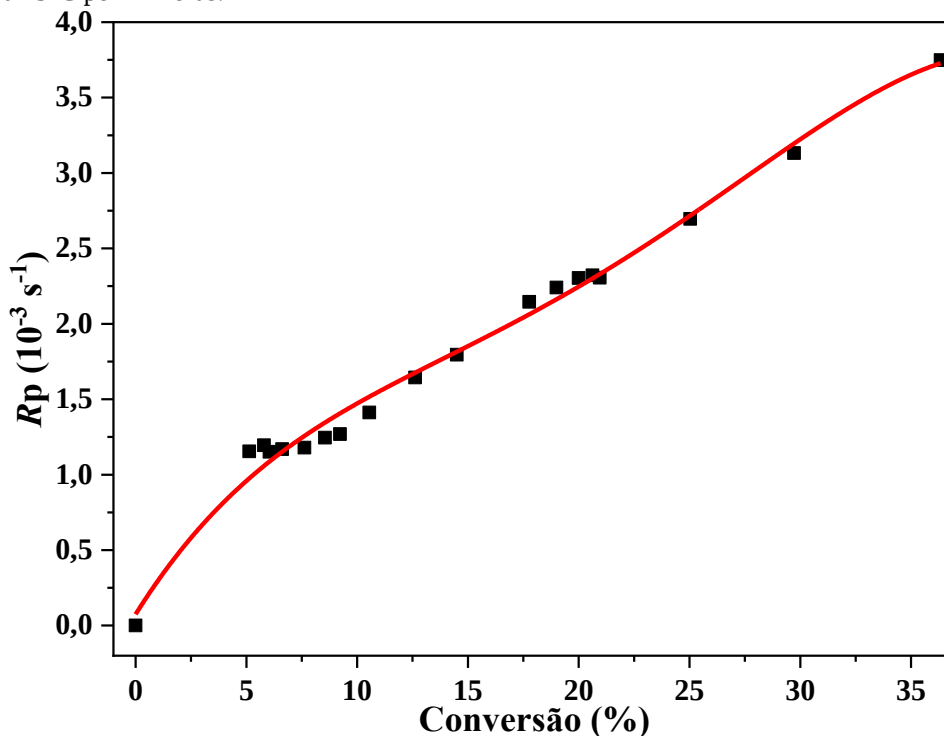
Fonte: a autora.

Figura 48. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 49. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 49 observa-se o mesmo perfil de R_p da razão molar anterior, havendo: um processo inicial de *autoaceleração* devido as reações de terminação serem controladas por difusão; uma baixa irreversibilidade do sistema $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ e um aumento não considerável da viscosidade do meio, seguido pelo controle das reações de propagação por difusão resultando em uma *autodesaceleração*.

4.5.4. Razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 100/1/0,06

A cinética de *foto*-ATRP do MMA mediada pelo complexo de ferro(III), $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$, na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 50 ilustra a conversão do monômero em função do tempo de irradiação, o gráfico inserido contem a dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ também em função do tempo. Nas Figuras 51 e 52 estão ilustrados os valores das massas molares e dos índices de polidispersidade em função da conversão, respectivamente. A Tabela 12 resume os valores apresentados nas Figuras 50 a 52. A Figura 53 apresenta a velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida a partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação.

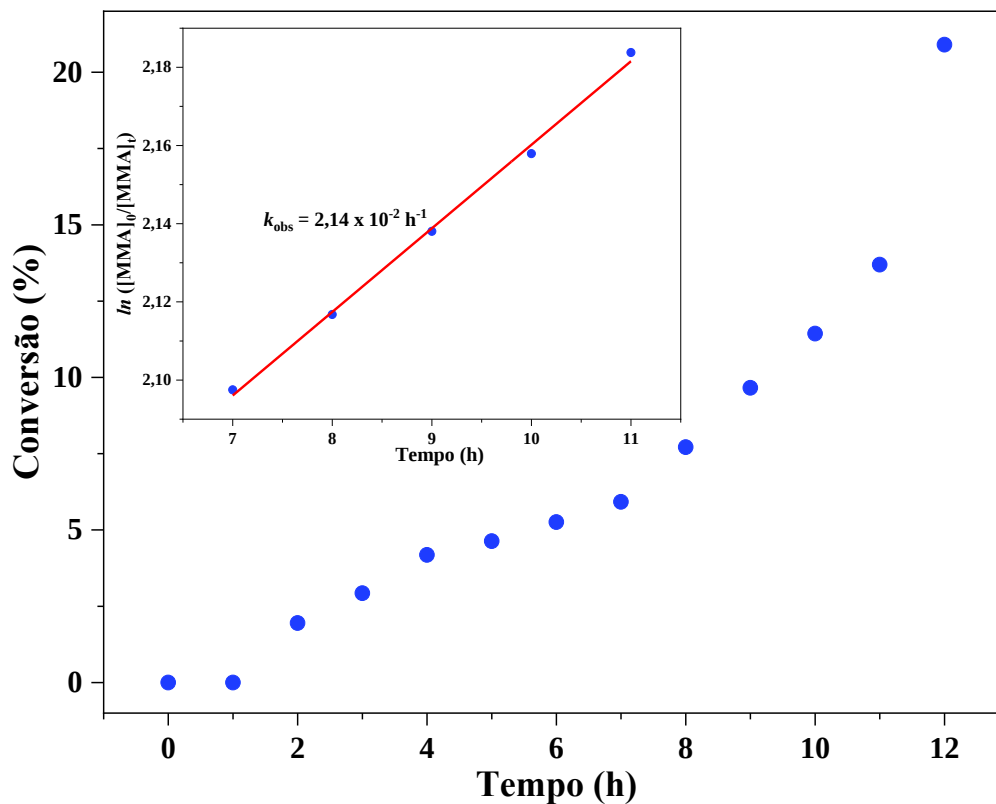
Tabela 12. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10^3)	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0,00	---	---
T1	1	0,00	---	---
T2	2	1,9	30,1	1,64
T3	3	2,9	45,0	1,58
T4	4	4,2	54,7	1,42
T5	5	4,6	55,6	1,35
T6	6	5,2	12,4	1,28
T7	7	5,9	129,2	1,23
T8	8	7,7	135,5	1,19
T9	9	9,6	136,2	1,15
T10	10	11,4	137,5	1,13
T11	11	13,7	145,5	1,10
T12	12	20,9	149,1	1,08

Fonte: a autora.

Pela análise da Tabela 12 verifica-se uma conversão máxima de 20,69% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 150.000 e um índice de polidispersidade final de 1,08. Há também um tempo de indução de aproximadamente 3 horas. Nas Figuras 51 e 52 se observa um aumento da massa molar e a diminuição do índice de polidispersidade com o aumento da conversão, respectivamente. Ambos aspectos, assim como os valores obtidos demonstram um controle adequado da polimerização.

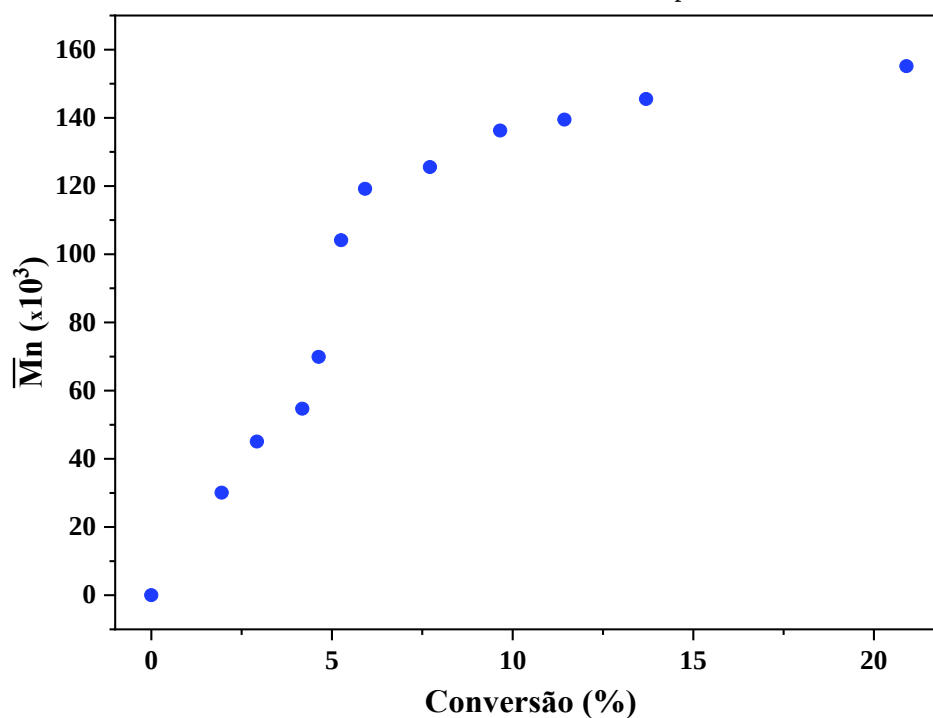
Figura 50. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.



Fonte: a autora.

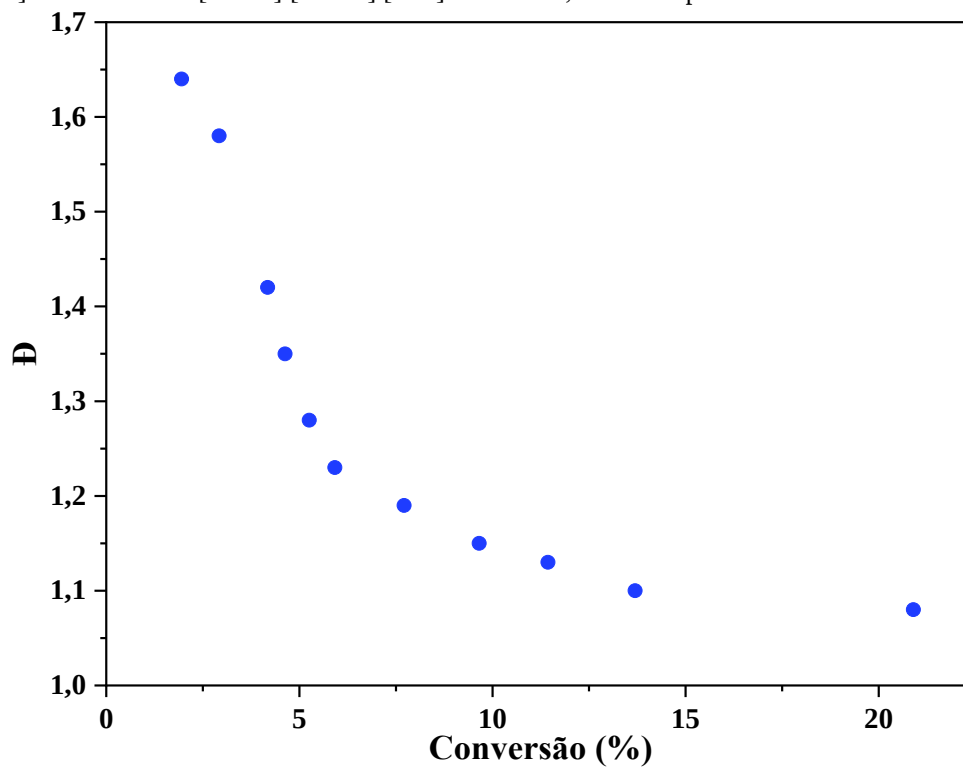
Em relação ao gráfico inserido na Figura 50, pode-se analisar a ordem de reação (a partir dos valores de conversão em função do tempo), sendo obtida uma relação linear, associada a uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se um $k_{\text{obs}} = 2,14 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Figura 51. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



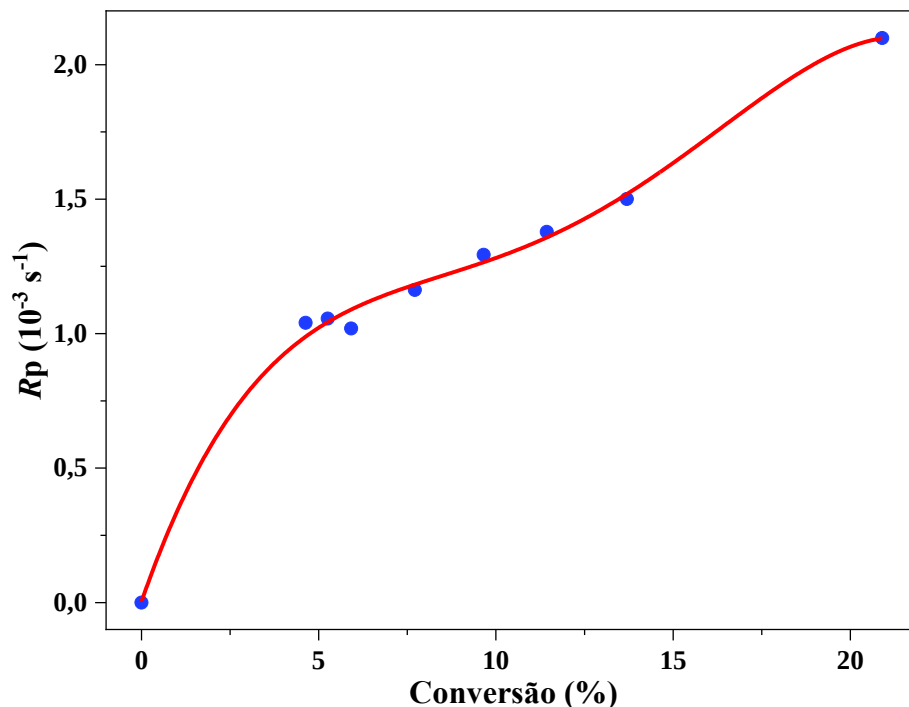
Fonte: a autora.

Figura 52. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 53. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 53, na qual está apresentado a dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero para a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 100/1/0,06, verifica-se que a cinética de polimerização seguiu o mesmo perfil de R_p do sistema anterior.

4.5.5. Razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$: 200/1/0,02

A cinética de *foto*-ATRP na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 54 apresenta a conversão do monômero em função do tempo de irradiação, o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ também em função do tempo. Nas Figuras 55 e 56 estão apresentadas, em função da conversão, as massas molares e os índices de polidispersidade, respectivamente. A Tabela 13 resume os valores apresentados nas Figuras 54 a 56. A Figura 57 apresenta a velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida a partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação.

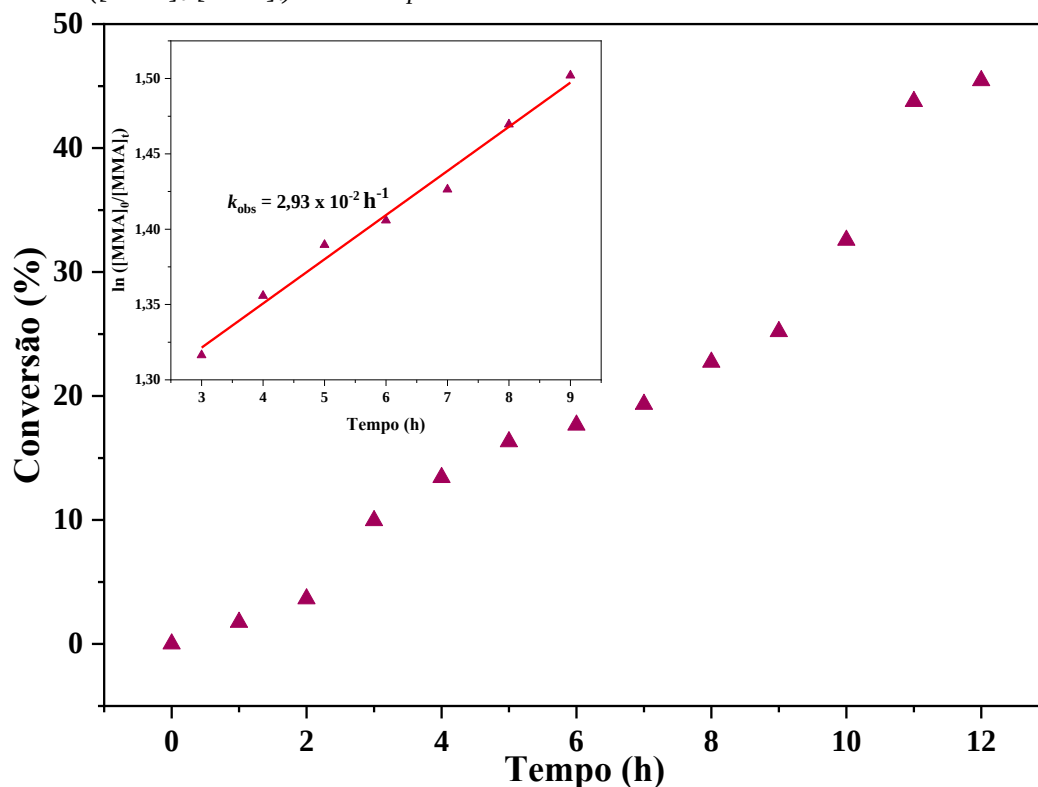
Tabela 13. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10^3)	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0	---	---
T1	1	1,7	62,3	1,64
T2	2	3,6	69,4	1,58
T3	3	9,9	70,0	1,55
T4	4	13,4	71,0	1,54
T5	5	16,3	71,4	1,53
T6	6	17,6	75,1	1,52
T7	7	19,3	76,2	1,50
T8	8	22,7	77,2	1,49
T9	9	25,2	77,9	1,47
T10	10	32,5	81,5	1,46
T11	11	43,7	82,0	1,44
T12	12	45,4	82,5	1,41

Fonte: a autora.

Pela análise da Tabela 13, constata-se uma conversão máxima de 45,4% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 82.500 e um índice de polidispersidade final de 1,41. Há um tempo de indução de aproximadamente 3 horas para esta razão molar. Nas Figuras 55 e 56 se observa um aumento da massa molar e a diminuição do índice de polidispersidade com o aumento da conversão, respectivamente. Ambos aspectos, assim como os valores obtidos demonstram que ainda há um controle adequado da polimerização. Entretanto abaixo quantidade de complexo resulta em um menor controle em relação as outras proporções testadas, uma vez que o IPD final foi de 1,41, indicando uma distribuição menos homogênea das cadeias poliméricas obtidas.

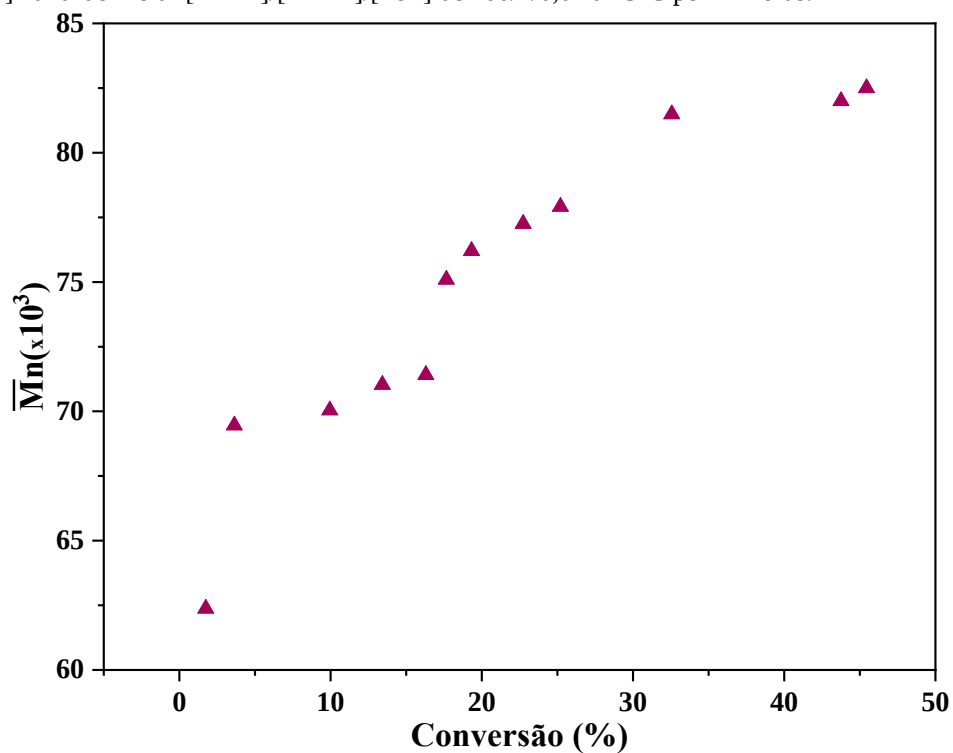
Figura 54. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.*



Fonte: a autora.

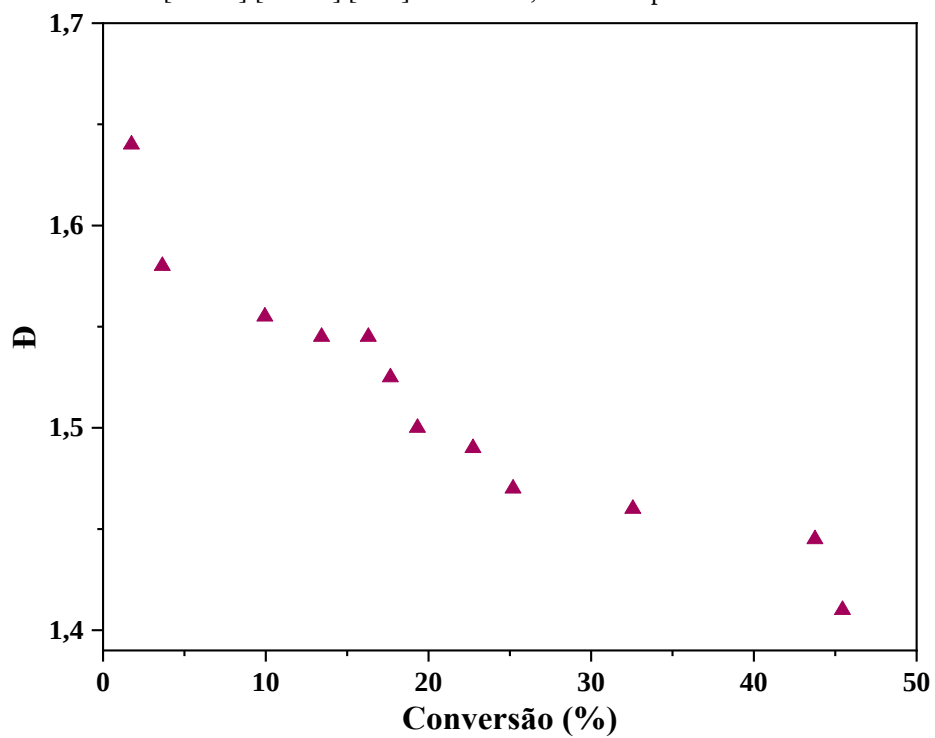
A partir do gráfico inserido na Figura 54, analisa-se a ordem de reação. Por ser obtida uma relação linear, o sistema obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se um $k_{\text{obs}} = 2,93 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Figura 55. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



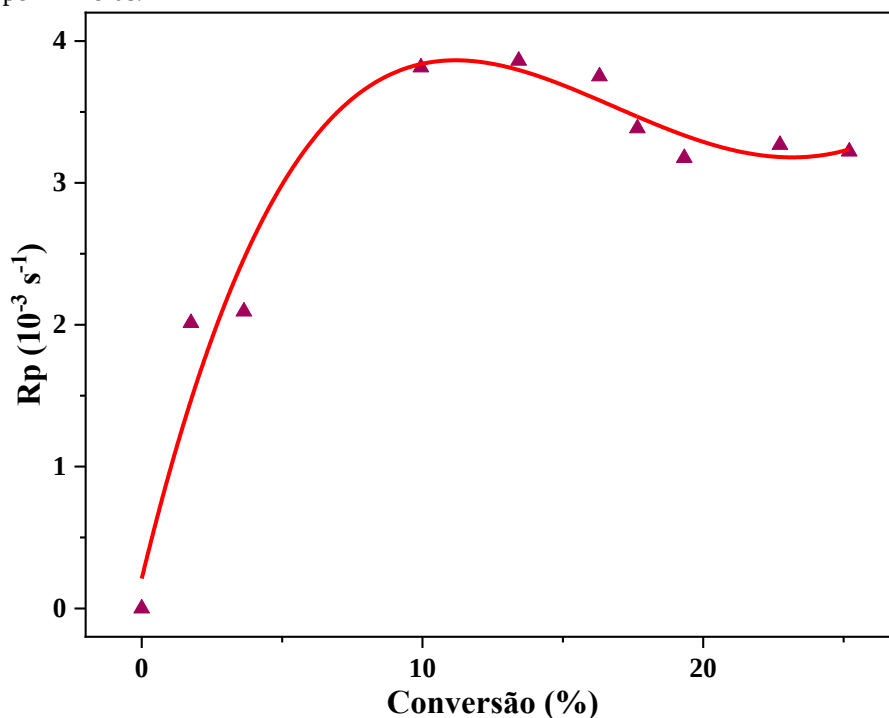
Fonte: a autora.

Figura 56. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 57. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 57, há a dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero para a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,02. Verifica-se que a cinética de polimerização apresenta um perfil inicial semelhante aos observados nas outras condições, em que há uma *autoaceleração* do sistema (com o aumento da velocidade), devido as reações de terminação serem controladas por difusão. Entretanto, de forma distinta, se observa o fenômeno de *autodesaceleração* de forma mais proeminente, devido ao fato de que as reações de propagação, com o decorrer do tempo, também serem controladas por difusão. Isto está associado a uma maior conversão (que ainda não tinha sido obtida), o que resulta em uma maior viscosidade do meio. Além disto, em sistemas em que há o aumento da viscosidade, as reações de terminação passam a ser restringidas pela movimentação segmental dos macrorradicais. Com isto, os radicais passam a se propagar por reações com monômeros ou ligações vinílicas pendentes. Sendo assim, a velocidade da reação passa a ser influenciada pela diminuição da velocidade de propagação.

4.5.6. Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]: 200/1/0,04

A cinética de *foto*-ATRP do MMA mediada pelo complexo de ferro(III), [Fe(Pmb)₂Br], na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,04 foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 58 apresenta a conversão do monômero em função do tempo de irradiação, o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ também em função do tempo. As Figuras 59 e 60 apresentam as massas molares e os índices de polidispersidade em função da conversão, respectivamente. Os valores apresentados nas Figuras 58 a 60 então resumidos na Tabela 14. A velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida a partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação está ilustrada na Figura 61.

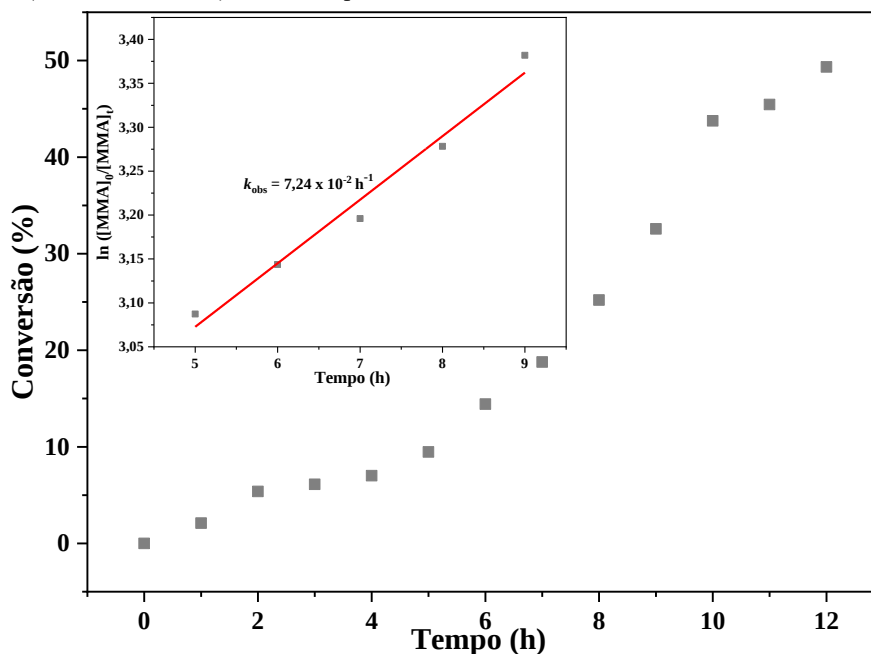
Tabela 14. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o [Fe(Pmb)₂Br] na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10 ³)	$\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0	---	---
T1	1	2,1	28,0	1,60
T2	2	5,3	36,1	1,42
T3	3	6,1	38,8	1,36
T4	4	7,0	43,7	1,33
T5	5	9,4	45,4	1,30
T6	6	14,4	46,3	1,20
T7	7	18,8	50,4	1,20
T8	8	25,2	53,3	1,18
T9	9	32,5	55,1	1,18
T10	10	43,7	56,5	1,15
T11	11	45,4	57,9	1,14
T12	12	49,3	59,5	1,13

Fonte: a autora.

Pela análise da Tabela 14, a qual apresenta os dados da polimerização da *foto*-ATRP do metacrilato de metila mediada pelo [Fe(Pmb)₂Br], na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,04, verifica-se uma conversão máxima de 49,3% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 59.500 e um índice de polidispersidade final de 1,13. Há um tempo de indução de 2 horas para esta razão molar. Nas Figuras 59 e 60 se observa um aumento da massa molar e a diminuição do índice de polidispersidade com o aumento da conversão, respectivamente. Ambos aspectos, assim como os valores obtidos demonstram um controle adequado da polimerização no meio reacional.

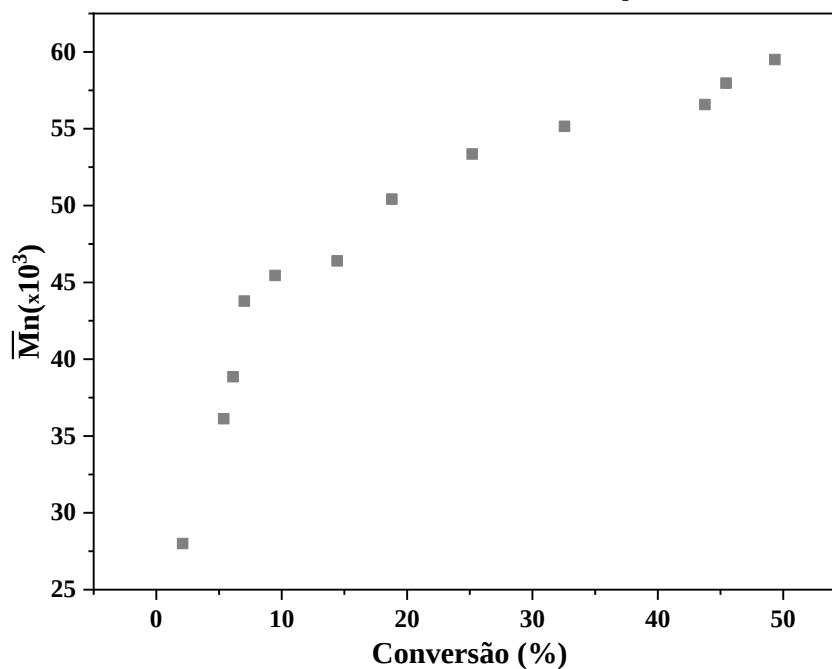
Figura 58. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.



Fonte: a autora.

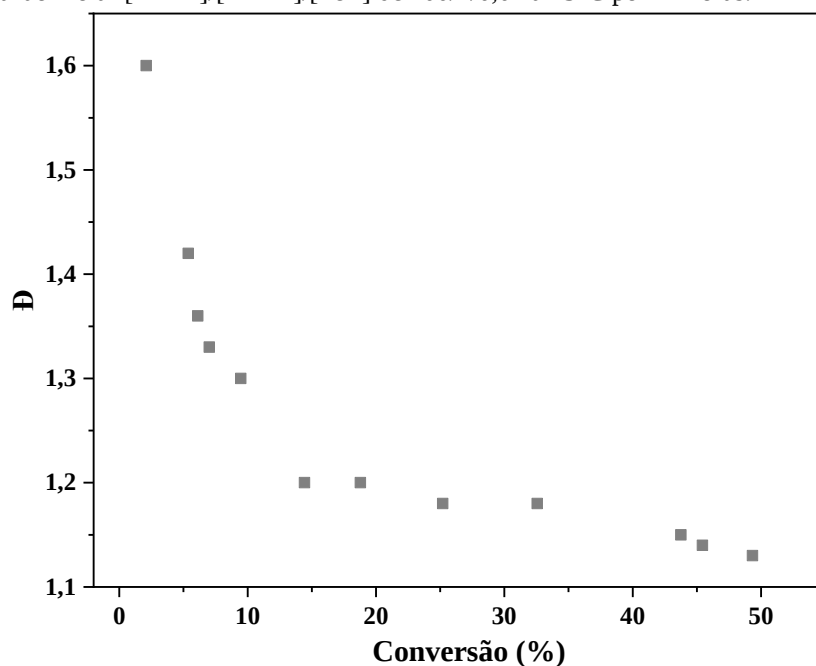
Em relação ao gráfico inserido na Figura 58, se obtém uma relação linear, associada a uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se um $k_{\text{obs}} = 7,24 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Figura 59. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



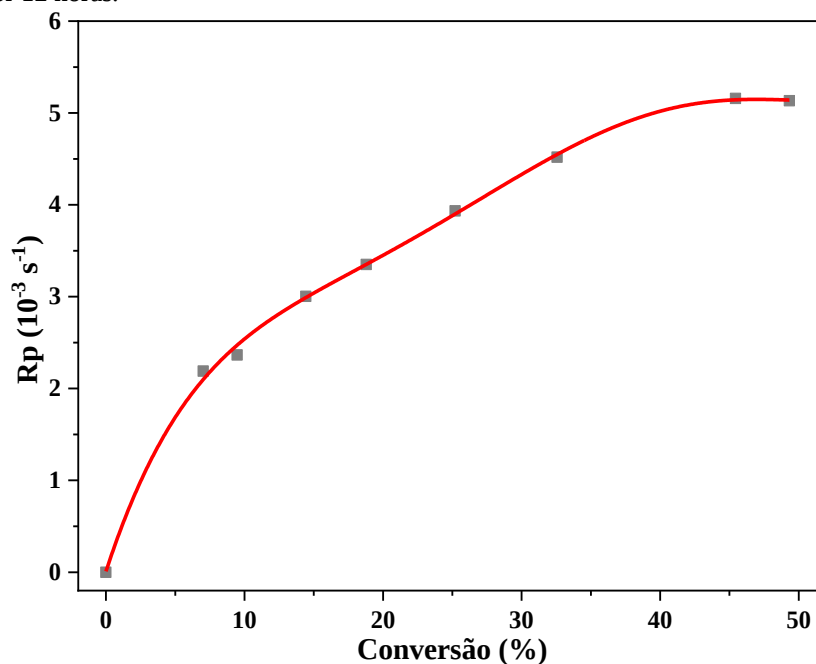
Fonte: a autora.

Figura 60. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 61. Dependência da velocidade de polymerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 61, na qual está apresentada a dependência da velocidade de polymerização em função da conversão de monômero para a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,04, verifica-se que a cinética de polymerização seguiu o mesmo perfil de R_p dos sistemas em que há uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]$ de 100/1.

4.5.7. Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]: 200/1/0,06

A cinética de *foto*-ATRP do MMA mediada pelo complexo de ferro(III), [Fe(Pmb)₂Br], na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,06 foi realizada em um intervalo de 12 horas. A Figura 62 ilustra a conversão do monômero em função do tempo de irradiação, o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ também em função do tempo. Nas Figuras 63 e 64 estão ilustradas as massas molares e os índices de polidispersidade em função da conversão, respectivamente. A Tabela 15 resume os valores apresentados nas Figuras 62 a 64. A Figura 65 apresenta a velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, obtida a partir da derivada da curva de conversão em função do tempo de reação.

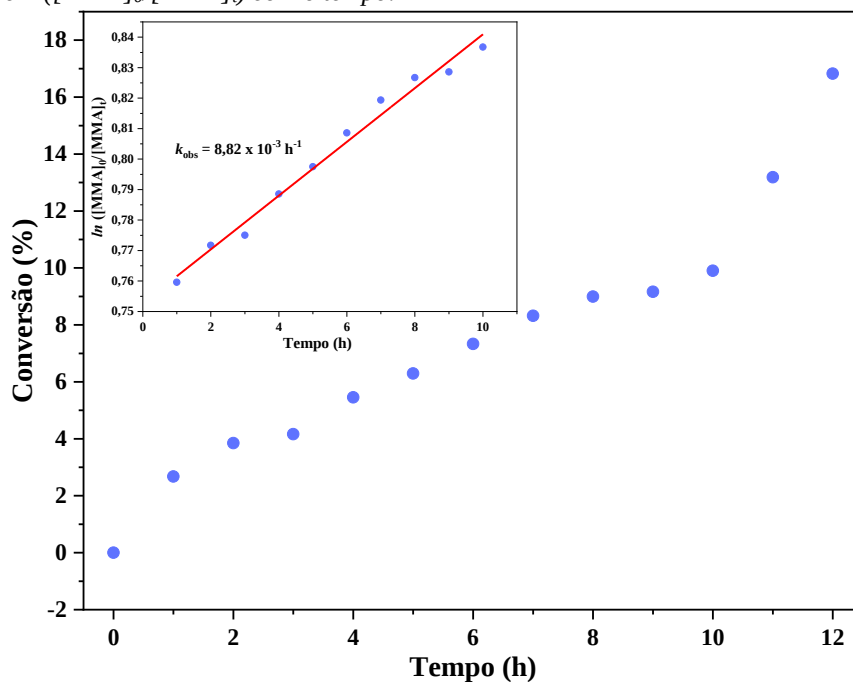
Tabela 15. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o [Fe(Pmb)₂Br] na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10 ³)	$\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
T0	0	0	---	---
T1	1	2,6	28,2	1,46
T2	2	3,8	29,7	1,27
T3	3	4,1	38,7	1,17
T4	4	5,4	36,3	1,13
T5	5	6,3	49,9	1,11
T6	6	7,3	62,6	1,13
T7	7	8,3	63,3	1,12
T8	8	8,8	77,2	1,16
T9	9	9,1	104,0	1,15
T10	10	9,9	106,0	1,10
T11	11	13,2	115,0	1,11
T12	12	16,8	128,9	1,15

Fonte: a autora.

Pela análise da Tabela 15 verifica-se uma conversão máxima de 16,8% em 12 horas de polimerização, com uma massa molar máxima de 128.900 e um índice de polidispersidade final de 1,15. Há também um tempo de indução de aproximadamente 2 horas para esta razão molar. Nas Figuras 63 e 64 se observa um aumento da massa molar e a diminuição do índice de polidispersidade com o aumento da conversão, respectivamente. Ambos aspectos, assim como os valores obtidos demonstram um controle adequado do meio reacional de polimerização.

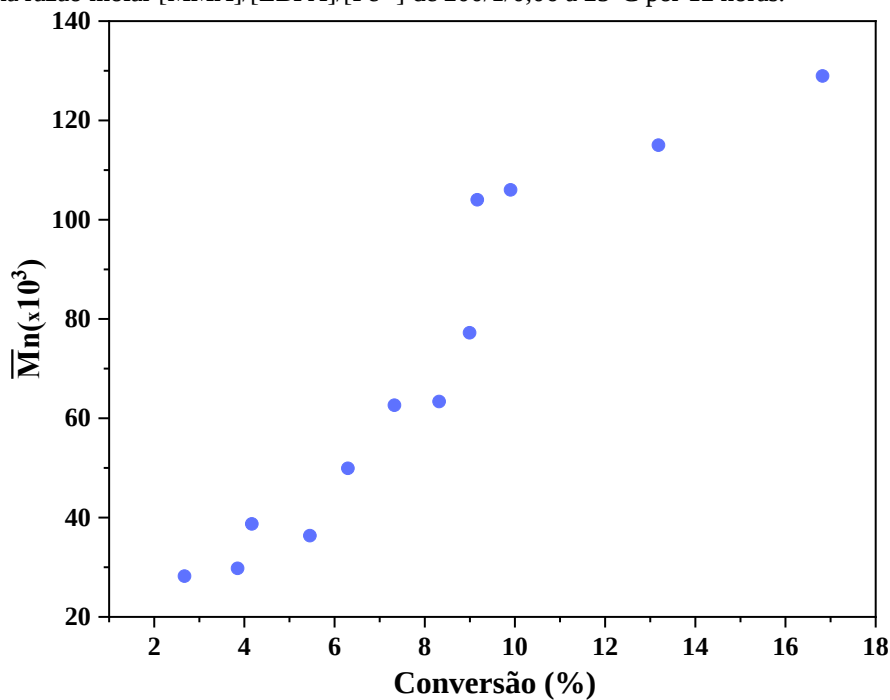
Figura 62. Dependência da conversão com o tempo para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas. *Gráfico inserido:* dependência de $\ln([\text{MMA}]_0/[\text{MMA}]_t)$ com o tempo.



Fonte: a autora.

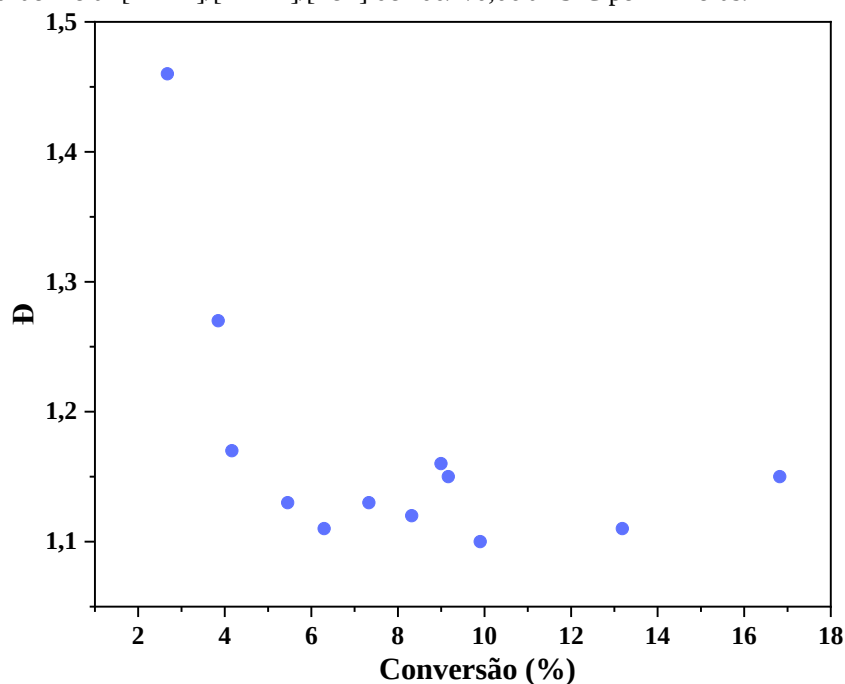
Em relação ao gráfico inserido na Figura 62, obtém-se uma relação linear, associada a uma cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se um $k_{\text{obs}} = 8,82 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Figura 63. Dependência da massa molar pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



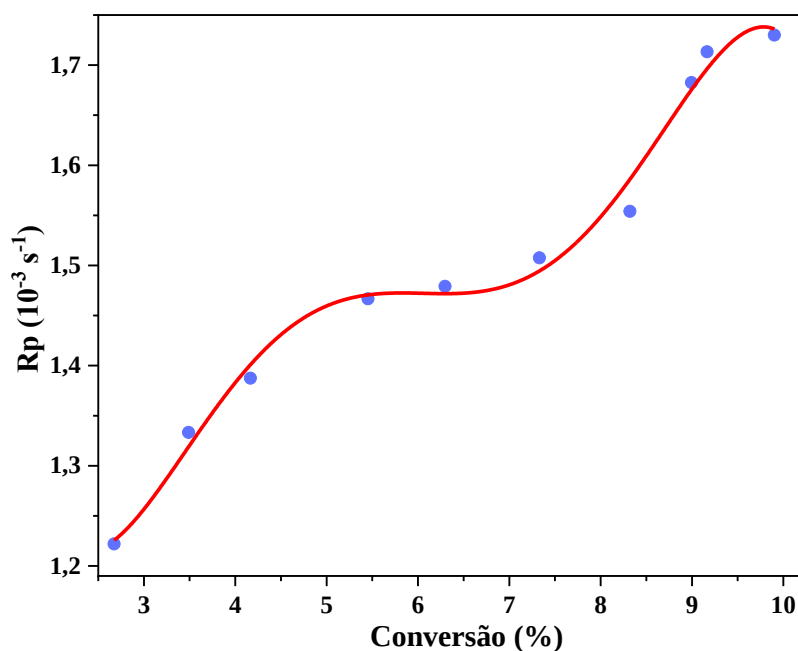
Fonte: a autora.

Figura 64. Dependência da polidispersidade pela conversão para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Figura 65. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o complexo $[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$ na razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06 a 25°C por 12 horas.



Fonte: a autora.

Na Figura 65, na qual está apresentado a dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero para a razão molar $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$ de 200/1/0,06, verifica-se que a cinética de polimerização seguiu o mesmo perfil de R_p do sistema em que foi utilizada uma proporção $[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]$ de 100/1.

4.5.8. Avaliação da variação da razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]

Os valores correspondentes às conversões, tempos de indução, constantes de polimerização, massas molares e polidispersidade para as reações de *foto*-ATRP do MMA, mediadas pelo complexo de ferro(III), estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-ATRP do MMA para o complexo [Fe(Pmb)₂Br] a 25°C por 12 horas, em diferentes razões molares.

Razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe ^{III}]	Tempo de indução (h)	k_{obs} (10 ⁻² h ⁻¹)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10 ³)	$\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
100/1/0,02	5	5,13	28,5	59,5	1,13
100/1/0,04	3	8,64	36,3	130,1	1,10
100/1/0,06	3	2,14	20,9	149,1	1,08
200/1/0,02	3	2,93	45,4	82,5	1,41
200/1/0,04	2	7,24	49,3	59,5	1,13
200/1/0,06	2	8,82	16,8	128,9	1,15

Fonte: a autora.

Analisando-se a Tabela 16 observa-se que houve um tempo de indução para todas as proporções utilizadas, o qual deve estar associado ao período necessário para que haja uma formação significativa de radicais. Uma vez que esses radicais são gerados a partir do iniciador, devido a interação da luz com a espécie de Fe(III), formando a espécie Fe(II) que abstrai o Br do EPBA, o tempo de indução depende da razão molar EBPA/[Fe(Pmb)₂Br].

Considerando-se as condições em que há uma proporção de 100 para o monômero, com o aumento da quantidade de complexo (da razão de 0,02 para a razão de 0,04) há a diminuição do tempo de indução, pela presença de uma maior concentração de espécie que propicia o início da reação. Entretanto, para a quantidade máxima de complexo utilizada (proporção de 0,06) o tempo de indução não reduz, isto pode estar associado a presença de muitas espécies de Fe(III) (que interagem com a luz) fazendo com que seja necessário um tempo maior para que uma quantidade significativa de espécies de Fe(II) sejam formadas e, consequentemente, que a polimerização inicie.⁷² Portanto, o simples aumento da proporção EBPA e [Fe(Pmb)₂Br] não resulta em uma polimerização mais rápida, pois há uma saturação do sistema no sentido da velocidade de polimerização.

Isto também pode ser verificado pela análise das constantes de polimerização, uma vez que o aumento da proporção da condição de 0,02 para 0,04 de complexo faz com que haja um aumento de k_{obs} , indicando que a polimerização ocorre mais rapidamente. Enquanto para a

condição da razão com 0,06 de complexo o k_{obs} reduz significativamente, indicando uma polimerização mais lenta.

Além disto, após o período de indução, a dependência linear entre $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ e o tempo de polimerização indicam que a concentração do monômero não influencia a velocidade de polimerização, ou seja, pode-se considerar como constante a concentração de monômero. Sendo assim, a velocidade de polimerização depende apenas da concentração de radicais no meio reacional, correspondendo a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Por outro lado, considerando-se as condições em que há uma proporção de 200 de monômero, verifica-se um comportamento distinto. Em que com o aumento da quantidade de complexo há o aumento da velocidade de polimerização (verificado pelo aumento do valor de k_{obs}). Este comportamento ocorre devido a maior quantidade de monômero no sistema, fazendo com que seja necessária uma maior quantidade de radicais gerados a partir do iniciador para que a polimerização se inicie. Consequentemente, para uma maior razão molar EBPA/[Fe(Pmb)₂Br], há uma maior velocidade de polimerização.

Sendo assim, na condição em que há a menor quantidade de complexo, ou seja, em que a reação ocorre de forma mais lenta, há a possibilidade de que a polimerização ocorra de modo em que há o início de várias cadeias, resultando em um maior $\bar{D}$, como verificado para a condição de 200/1/0,02 ([MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}]). Já considerando-se as outras duas condições (de 0,04 e 0,06), apesar dos $\bar{D}$ serem pequenos e semelhantes, há uma grande diferença na conversão, de 50% (maior conversão) e 17% (menor conversão), respectivamente.

Este comportamento ocorre pelo fato de que uma grande quantidade de complexo resulta em uma formação rápida das cadeias com elevada massa molar (comparando-se as três condições discutidas), o que aumenta consideravelmente a viscosidade do meio, resultando em um efeito cadeia (limitação da mobilidade das espécies), impedindo que a polimerização possa continuar. Tal aumento da viscosidade também é observado no uso de 0.04 de complexo, entretanto, devido a menor velocidade e a formação de cadeias de menor massa molar se obtém uma maior conversão.

Além disto, pode-se comparar as condições 100/1/0,02 e 200/1/0,04. Como os sistemas são estudados consirando-se proporções, 200/1/0,04 também pode ser visto com 100/0,5/0,02. Sendo assim, ambas as proporções utilizam uma mesma razão [MMA]/[Fe(Pmb)₂Br], mas na última há uma menor quantidade de iniciador. Quando comparados os dados obtidos para ambas as condições, se verifica que: os $\bar{D}$ são bem próximos de 1.00 e as massas molares são muito semelhantes, mas para a menor quantidade de iniciador

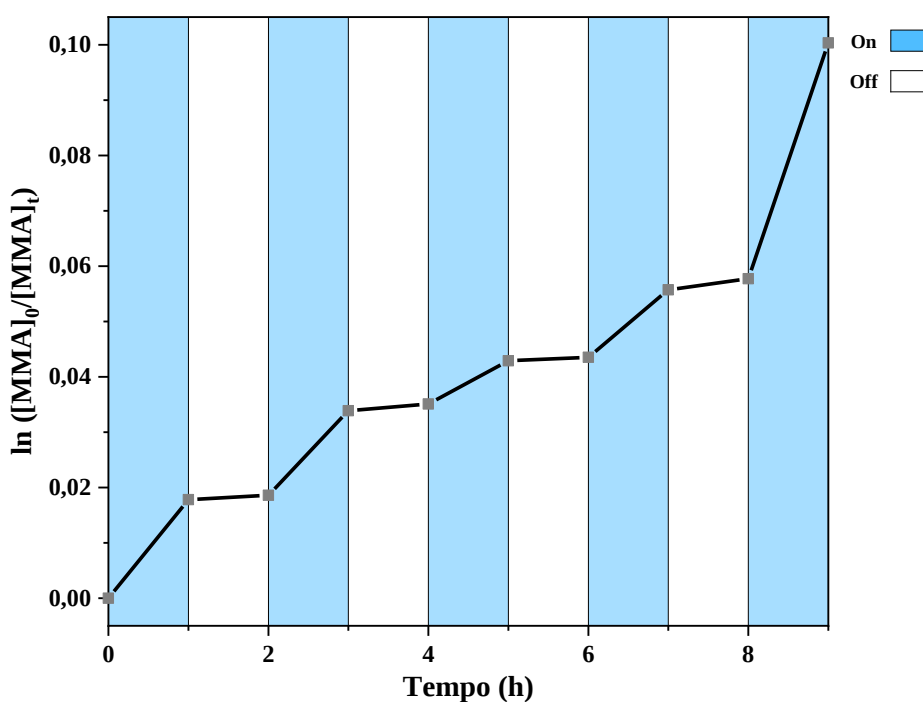
a polimerização mais rapidamente e há uma maior conversão. Tal comportamento pode estar associado a: um efeito de inibição causado pelo iniciador, associado ao equilíbrio das espécies presentes no meio e suas respectivas estabilidades; um deslocamento do equilíbrio para a formação da espécie de Fe(III), não formando a espécie ativa (radical do iniciador), devido a um “excesso” de iniciador.

Por fim, deve-se mencionar que um estudo na ausência de complexo foi realizado, foi utilizada uma razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 100/1/0 por um período de 8 horas, e nenhuma conversão foi observada. Isto deve-se a necessidade da presença do complexo para que a luz clive a ligação Fe-Br e então o mesmo abstraia o Br do iniciador e gere a espécie ativa, possibilitando o início da polimerização.

4.5.9. Experimento on/off

A Figura 66 apresenta o estudo de controle temporal do sistema de *foto*-ATRP, em que os LED's foram ligados e desligados de forma intermitente em intervalos de 1 hora, com um total de 9 horas, na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,04. Esta condição foi escolhida devido ao fato de ter apresentado um bom $\bar{D}$, assim como por ter a maior conversão dentre as porporções testadas.

Figura 66. Controle temporal da *foto*-ATRP do metacrilato de metila para o [Fe(Pmb)₂Br] na razão molar [MMA]/[EBPA]/[Fe^{III}] de 200/1/0,04 a 25°C por 9 horas.



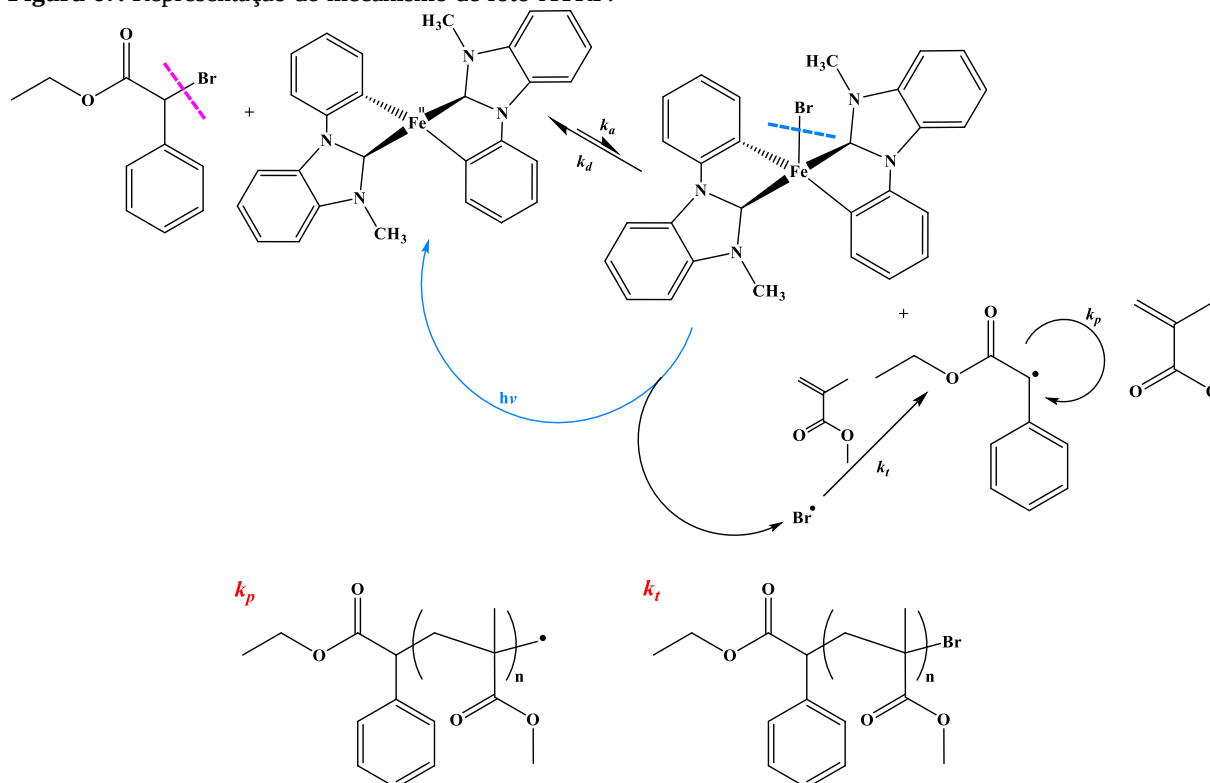
Fonte: a autora.

Como pode-se verificar pela análise da Figura 66, há uma significativa diminuição da polimerização nos momentos em que as luzes eram desligadas. Sendo que no momento em que elas foram novamente acesas, ou seja, em que o sistema é reexposto a luz, a reação é reiniciada, pelo fato de haver um consumo do monômero, consequentemente, a formação de polímero. Deste modo, pode-se constatar que o sistema desenvolvido é de fato foto-iniciado, ou seja, é necessária a incidência de luz, no comprimento de onda necessária (365 nm, como discutido previamente) para que a reação ocorra.

4.5.10. Proposta do mecanismo de foto-ATRP

O mecanismo está ilustrado na Figura 67, assim como as espécies formadas nas etapas de terminação (k_t) e propagação (k_p). O mecanismo se baseia na clivagem homolítica, pela luz, da ligação Fe-Br do complexo, que age como mediador, gerando uma espécie com um estado de oxidação reduzido (Fe^{II}) e um brometo (ou radical Br). Tal espécie reduzida (Fe^{II}) interage com o iniciador, abstraindo um Br de forma homolítica, retornando para seu estado de oxidação inicial e formando um radical do iniciador. Tal radical reage com a ligação vinílica do monômero, formando outro radical, constituído do monômero e do iniciador, o qual corresponde a espécie presente na etapa de propagação. A etapa de terminação por sua vez, consiste na interação de tal espécie com o brometo (ou radical Br) proveniente do complexo.

Figura 67. Representação do mecanismo de foto-ATRP.



Fonte: adaptado de Dadashi-Silab, et al.⁷²

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos na caracterização de cada etapa do ligante constata-se que houve a formação das estruturas desejadas, sendo que modificações nos sistemas de síntese foram essenciais para um maior rendimento e uma maior pureza dos respectivos produtos. Houve também a formação do complexo inédito de ferro(III) ($[\text{Fe}(\text{Pmb})_2\text{Br}]$), evidenciada pela caracterização por voltametria cíclica, UV-Vis, FTIR e espectrometria de massas.

O uso deste material para as reações de *foto*-ATRP utilizando como monômero o MMA e o iniciador EBPA apresentou, para as condições 100/1 ($[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]$), baixa conversão pelo período de 12 horas, mas os valores de polidispersidade foram bem próximos de um, o que é bastante interessante, demonstrando o controle da polimerização. Já nas condições que foi utilizada uma razão molar 200/1 ($[\text{MMA}]/[\text{EBPA}]$), maiores valores de conversão foram obtidos (exceto para 200/1/0,06), com um valor máximo de 50% de conversão para a proporção 200/1/0,04 com um índice de polidispersidade de 1,15, sendo esta a melhor condição dentre as testadas. Além disto, o sistema demonstrou ser de fato foto iniciado, uma vez que na ausência de luz houve uma significativa diminuição da velocidade de polimerização.

REFERÊNCIAS

-
- [1] BRAUN, D. Origins and development of initiation of free radical polymerization processes. **International Journal of Polymer Science**, v. 2009, 2009.
- [2] DAVIS, Thomas Paul; MATYJASZEWSKI, Krzysztof (Ed.). **Handbook of Radical Polymerization**. Wiley-Interscience, 2002.
- [3] DESTARAC, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 3-4, p. 165-179, 2010.
- [4] YOUNG, R. J.; LOVELL, P.A. Introduction to polymers. **CRC press**, 2011.
- [5] MORAES, S. B. **Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos em emulsão e miniemulsão a baixas temperaturas**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- [6] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 ed. New Jersey: Wiley Interscience: 2004.
- [7] MOAD, G. Radical polymerization. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10 Volume Set. **Elsevier**, 2012. p. 59-118.
- [8] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Arliber Editora: 2002.
- [9] SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 11, p. 2656-2657, 1956.
- [10] SZWARC, M. ‘Living’polymers. **Nature**, v. 178, n. 4543, p. 1168-1169, 1956.
- [11] MORTON, M. **Anionic polymerization: principles and practice**. Elsevier, 2012.
- [12] TATEMOTO, M.; NAKAGAWA, T. Segmented polymers containing fluorine and iodine and their production. **U.S. Patent** n. 4,158,678, 19 jun. 1979.
- [13] OTSU, T.; YOSHIDA, M. Efficient synthesis of two or multi component block copolymers through living radical polymerization with polymeric photoiniferters. **Polymer Bulletin**, v. 7, n. 4, p. 197-203, 1982.
- [14] BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. “Controlled/living radical polymerization: Features, developments and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 1, n. 33, p. 165, 2008.
- [15] MOAD, G. A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available DialkyldiazeneInitiators. **Progress in Polymer Science**. v. 88. p. 130-188. 2019.
- [16] WANG, J-S; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 20, p. 5614-5615, 1995.

-
- [17] KATO, M. et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. **Macromolecules**, v. 28, n. 5, p. 1721-1723, 1995.
- [18] SILVA, Y. F. **Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff Não Simétricas**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2019.
- [19] WAYLAND, B. B. et al. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 17, p. 7943-7944, 1994.
- [20] ARVANITOPOULOS, L. D.; GREUEL, M. P.; HARWOOD, H. J. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 35, p. 549. 1994
- [21] CHIEFARI, J. et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. **Macromolecules**, v. 31, p. 5559-5562, 1998.
- [22] CHARMOT, D. et al. Controlled radical polymerization in dispersed media. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000. p. 23-32.
- [23] YAMAGO, S.; IIDA, K.; YOSHIDA, J. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 12, p. 2874-2875, 2002.
- [24] LACROIX-DESMAZES, P.; SEVERAC, R.; BOUTEVIN, B.. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6299-6309, 2005.
- [25] MINISCI, F. Free-radical additions to olefins in the presence of redox systems. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 5, p. 165-171, 1975.
- [26] KOTEN, G. van; GOSSAGE, R. A.; KUIL, van de LA. Diaminoarylnickel (II)'pincer'complexes: Mechanistic considerations in the Kharasch Addition reaction, controlled polymerization and dendrimeric transition metal catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, n. 7, p. 423-431, 1998.
- [27] JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K.. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. **Macromolecules**, v. 39, n. 1, p. 39-45, 2006.
- [28] WANG, J. et al. FeBr₂-Catalyzed bulk ATRP promoted by simple inorganic salts. **Macromolecules**, v. 52, n. 14, p. 5366-5376, 2019.
- [29] FANTIN, M. et al. ATRP in water: kinetic analysis of active and super-active catalysts for enhanced polymerization control. **Macromolecules**, v. 50, n. 7, p. 2696-2705, 2017.

-
- [30] ZABORNIAK, I.; CHMIELARZ, P.; MATYJASZEWSKI, K.. Synthesis of riboflavin-based macromolecules through low ppm ATRP in aqueous media. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 221, n. 4, p. 1900496, 2020.
- [31] PAVAN, P. et al. Enhancement of the rate of atom transfer radical polymerization in organic solvents by addition of water: An electrochemical study. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 13, p. 2450-2458, 2021.
- [32] Polymers with as amounts of cooper, 2006 Disponível em: <http://pubs.acs.org/cen/science/84/8444sci1.html>. Acesso em: set. 2021.
- [33] Materials, 2012. Disponível em: <https://www.kaneka.com/ksa/produtos/materiais/elast%C3%B4meros/pol%C3%ADmeros-l%C3%ADquidos/kaneka-xmap>. Acesso em: set. 2021.
- [34] Y. Masaoka, Y. Nakagawa, T. Hasegawa, H. Ando, Hiroshi, ASTM Special Technical Publication (2006), STP 1488 (Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives: 2nd Volume), 31.
- [35] SHINODA, H.; MILLER, P. J.; MATYJASZEWSKI, K.. Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3186-3194, 2001.
- [36] DAVIS, K. A.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K.. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly (t-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 2274-2283, 2000.
- [37] PINTAUER, T.; MCKENZIE, B.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Toward structural and mechanistic understanding of transition metal-catalyzed atom transfer radical processes. **ACS Symposium Series**, v. 854, n. 10, p 130-147, 2003.
- [38] SHEN, Y.; TANG, H.; DING, S. Catalyst separation in atom transfer radical polymerization. **Progress in Polymer science**, v. 29, n. 10, p. 1053-1078, 2004.
- [39] KUBISA, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 1, p. 3-12, 2004.
- [40] TSAREVSKY, N. V.; MATYJASZEWSKI, K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2270-2299, 2007.
- [41] BAI, W. et al. A Very Useful Redox Initiator for Aqueous RAFT Polymerization of N-Isopropylacrylamide and Acrylamide at Room Temperature. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 29, n. 7, p. 562-566, 2008.
- [42] DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 8, p. 959-1021, 2010.
- [43] LIN, C. Y. et al. Ab initio evaluation of the thermodynamic and electrochemical properties of alkyl halides and radicals and their mechanistic implications for atom transfer radical

polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 38, p. 12762-12774, 2008.

[44] MATYJASZEWSKI, K. Radical nature of Cu-catalyzed controlled radical polymerizations (atom transfer radical polymerization). **Macromolecules**, v. 31, n. 15, p. 4710-4717, 1998.

[45] MATYJASZEWSKI, K. Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 8–9, p. 858–875, 2005.

[46] MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4015-4039, 2012.

[47] BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Recent mechanistic developments in atom transfer radical polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 254, n. 1-2, p. 155-164, 2006.

[48] TANG, W.; TSAREVSKY, N. V.; MATYJASZEWSKI, K. Determination of equilibrium constants for atom transfer radical polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 5, p. 1598-1604, 2006.

[49] MATYJASZEWSKI, K.; PATTEN, T. E.; XIA, J. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 4, p. 674-680, 1997.

[50] MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 9, p. 2921-2990, 2001.

[51] TANG, W.; MATYJASZEWSKI, K. Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP. **Macromolecules**, v. 40, n. 6, p. 1858-1863, 2007.

[52] TANG, W.; MATYJASZEWSKI, K. Kinetic modeling of normal ATRP, normal ATRP with [CuII] 0, reverse ATRP and SR&NI ATRP. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 17, n. 7-8, p. 359-375, 2008.

[53] BRAUNECKER, W. A. et al. Thermodynamic components of the atom transfer radical polymerization equilibrium: quantifying solvent effects. **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6348-6360, 2009.

[54] PARK, S. et al. Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 8, p. 2388-2392, 2015.

[55] JAKUBOWSKI, W.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth) acrylates and related block copolymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 27, p. 4482-4486, 2006.

[56] WANG, G.; WU, H. Microwave-assisted controlled copolymerization of styrene and acrylonitrile catalyzed by FeCl₃/isophthalic acid. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 9, p. 1809-1821, 2011.

-
- [57] WANG, Z. et al. Ultrasonication-induced aqueous atom transfer radical polymerization. **ACS Macro Letters**, v. 7, n. 3, p. 275-280, 2018.
- [58] PAN, X. et al. Photoinduced atom transfer radical polymerization with ppm-level Cu catalyst by visible light in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 49, p. 15430-15433, 2015.
- [59] DADASHI-SILAB, S.; DORAN, S.; YAGCI, Y. Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 17, p. 10212-10275, 2016.
- [60] YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N. J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. **Macromolecules**, v. 43, n. 15, p. 6245-6260, 2010.
- [61] TASDELEN, M. A.; YAGCI, Y. Photochemical methods for the preparation of complex linear and cross-linked macromolecular structures. **Australian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 8, p. 982-991, 2011.
- [62] JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. **Macromolecules**, v. 39, n. 1, p. 39-45, 2006.
- [63] YILMAZ, G.; YAGCI, Y.. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 14, p. 1757-1762, 2018.
- [64] KONKOLEWICZ, D. et al. Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst. **ACS Macro Letters**, v. 1, n. 10, p. 1219-1223, 2012.
- [65] LALEVÉE, J. et al. Green bulb light source induced epoxy cationic polymerization under air using tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) and silyl radicals. **Macromolecules**, v. 43, n. 24, p. 10191-10195, 2010.
- [66] TEHFE, M. A. et al. Cyclometallated Pt (II) Complexes in Visible-Light Photoredox Catalysis: New Polymerization Initiating Systems. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 21, p. 2282-2286, 2012.
- [67] DUMUR, F. Recent Advances on Visible Light Metal-Based Photocatalysts for Polymerization under Low Light Intensity. **Catalysts**, v. 9, n. 9, p. 736, 2019.
- [68] LI, K. et al. Highly phosphorescent platinum (II) emitters: photophysics, materials and biological applications. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 1653-1673, 2016.
- [69] TANG, H. et al. Novel heteroleptic iridium (III) complexes with a 2-(1H-pyrazol-5-yl) pyridine derivative containing a carbazole group as ancillary ligand: Synthesis and application for polymer light-emitting diodes. **Synthetic metals**, v. 187, p. 209-216, 2014.
- [70] LEPELTIER, M. et al. Heteroleptic iridium (III) complexes with three different ligands: Unusual triplet emitters for light-emitting electrochemical cells. **Organic Electronics**, v. 37, p. 24-34, 2016.
- [71] WILLIAMS, J. A. G.; WILKINSON, A. J.; WHITTLE, V. L. Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands. **Dalton Transactions**, n. 16, p. 2081-2099, 2008.

-
- [72] DADASHI-SILAB, S.; PAN, X.; MATYJASZEWSKI, K. Photoinduced iron-catalyzed atom transfer radical polymerization with ppm levels of iron catalyst under blue light irradiation. **Macromolecules**, v. 50, n. 20, p. 7967-7977, 2017.
- [73] MCDONALD, I. et al. Rusty old stars: a source of the missing interstellar iron?. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 717, n. 2, p. L92, 2010.
- [74] FEWELL, M. P. The atomic nuclide with the highest mean binding energy. **American Journal of Physics**, v. 63, n. 7, p. 653-658, 1995.
- [75] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Blucher, 1999.
- [76] PANSURIYA, P. B.; PATEL, M. N. Iron (III) complexes: Preparation, characterization, antibacterial activity and DNA-binding. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 230-239, 2008.
- [77] BABKINA, S. S.; ULAKHOVICH, N. A. The application of iron (III) complexing with different forms of DNA for the development of the biosensor for blood serum assay. **Biomeditsinskaia khimiia**, v. 50, n. 6, p. 582-591, 2004.
- [78] FERRERE, S. New photosensitizers based upon [Fe-II(L)(2)(CN)(2)] and [(FeL3)-L-II], where L is substituted 2,2'-bipyridine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 329, n. 1, p. 79-92, 2002.
- [79] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. Cengage learning, 2017.
- [80] PEINADO, Carmen et al. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin.: A real time FTIR study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 85-91, 2001.
- [81] FURNISS, B. S. Vogel's textbook of practical organic chemistry. **Pearson Education India**, 1989.
- [82] WU, X. J. et al. Efficient and phosphine-free bidentate N-heterocyclic carbene/ruthenium catalytic systems for the dehydrogenative amidation of alcohols and amines. **Organic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 5, p. 563-570, 2019
- [83] YANG, H.; MIAO, Z.; CHEN, R. A Versatile and Efficient Cu-Catalyzed N-Arylation of Aromatic Cyclic Secondary Amines with Aryl Halides. **Letters in Organic Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 325-331, 2011.
- [84] BURFIELD, D. R.; SMITHERS, R. H. Desiccant efficiency in solvent drying. 3. Dipolar aprotic solvents. **The Journal of organic chemistry**, v. 43, n. 20, p. 3966-3968, 1978.
- [85] SAJOTO, T. et al. Blue and near-UV phosphorescence from iridium complexes with cyclometalated pyrazolyl or N-heterocyclic carbene ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 22, p. 7992-8003, 2005.
- [86] PERRIN, D. D.; ANNAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. R. **Drying of solvents and laboratory chemicals**. Purification of Laboratory Chemicals, p. 20, 1980.

-
- [87] MOHAN, S.; SUNDARAGANESAN, N.; MINK, J. FTIR and Raman studies on benzimidazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 47, n. 8, p. 1111-1115, 1991.
- [88] Spectra, 2005. Disponível em: <http://www.basechem.org/chemical/136>. Acesso em: set. 2021.
- [89] LEE, I. H.; JEOUNG, E. H.; LEE, C. K. Synthesis and tautomerism of 2-aryl-and 2-heteroaryl derivatives of benzimidazole. **Journal of heterocyclic chemistry**, v. 33, n. 6, p. 1711-1716, 1996.
- [90] MERCK. In: IR Spectrum Table & Chart. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. Acesso em: nov. 2021.
- [91] HAQUE, R. A. et al. Design, synthesis and structural studies of meta-xylyl linked bis-benzimidazolium salts: potential anticancer agents against 'human colon cancer'. **Chemistry Central Journal**, v. 6, n. 1, p. 1-14, 2012.
- [92] PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 2 ed. São Paulo: Cengage Learning. 2015.
- [93] WINTERNEIMER, D. J.; MERLIC, C. A. Alkoxydienes via Copper-Promoted Couplings: Utilizing an Alkyne Effect. **Organic letters**, v. 12, n. 11, p. 2508-2510, 2010.
- [94] AGHAZADA, S. et al. Synthesis and photophysical characterization of cyclometalated ruthenium complexes with N-heterocyclic carbene ligands. **Organometallics**, v. 36, n. 13, p. 2397-2403, 2017.
- [95] TENNYSON, A. G. et al. Bimetallic N-Heterocyclic Carbene– Iridium Complexes: Investigating Metal– Metal and Metal– Ligand Communication via Electrochemistry and Phosphorescence Spectroscopy. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6924-6933, 2009.
- [96] AFONSO, M. B. A. **Complexos de rutênio(II) coordenados à bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2017
- [97] RABA, A. et al. Synthesis and characterization of novel iron (II) complexes with tetradentate bis (N-heterocyclic carbene)–bis (pyridine)(NCCN) ligands. **Organometallics**, v. 31, n. 7, p. 2793-2800, 2012.
- [98] TANG, Z. et al. Bis (tridentate) Iron (II) Complexes with a Cyclometalating Unit: Photophysical Property Enhancement with Combinatorial Strong Ligand Field Effect. **Organometallics**, v. 39, n. 15, p. 2791-2802, 2020.
- [99] ELGRISHI, N. et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of chemical education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

[100] YOUNG, J. S.; BOWMAN, C. N. Effect of polymerization temperature and cross-linker concentration on reaction diffusion controlled termination. **Macromolecules**, v. 32, p. 6073-81, 1999.

[101] LECAMP, L.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.; LEBAUDY, P. Photoinitiated polymerization of dimethacrylate oligomer: 2. Kinecti studies. **Polymer**, v. 40, p. 1403-09, 1999.

[102] ROWLING, Joanne K. Harry Potter e as relíquias da morte. Editorial Rocco, 2007.