



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

Beatriz Aline Riga Rocha

Síntese de Ligantes Diimínicos para Obtenção de Complexos
Organocobalto(III) para Polimerização Radicalar Mediada por
Cobalto

São José do Rio Preto
2017

Beatriz Aline Riga Rocha

Síntese de Ligantes Diimínicos para Obtenção de Complexos
Organocobalto(III) para Polimerização Radicalar Mediada por
Cobalto

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

Financiadora: CAPES

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

São José do Rio Preto
2017

Riga Rocha, Beatriz Aline.

Síntese de ligantes diimínicos para obtenção de complexos organocobalto(III) para polimerização radicalar mediada por cobalto / Beatriz Aline Riga Rocha. -- São José do Rio Preto, 2017
175 f. : il., tabs.

Orientador: Beatriz Eleutério Goi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Compostos de coordenação. 3. Cobalto. 4. Complexos metálicos de transição. 5. Ligantes. 6. Acetato de vinila. 7. Polimerização. I. Rocha, Beatriz Aline Riga. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Beatriz Aline Riga Rocha

Síntese de Ligantes Diimínicos para Obtenção de Complexos
Organocobalto(III) para Polimerização Radicalar Mediada por
Cobalto

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Beatriz Eleutério Goi
UNESP – Presidente Prudente, SP
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes
UFPR – Curitiba, PR

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima
UNESP – Presidente Prudente, SP

São José do Rio Preto
22 de fevereiro de 2017

É com todo amor que dedico as vitórias deste trabalho ao meu esposo e aos meus pais. De formas inigualáveis vocês foram minha motivação e meu apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Meu Deus por pensar em mim desde antes de eu nascer, por planejar cada passo da minha jornada, agradeço Seu amor infinito.

Ao meu esposo Vinícius por ser meu apoio, motivação e fortaleza, por me ajudar a ser uma pessoa melhor todos os dias. A você, o meu amor.

Aos meus pais Luiz e Célia por toda dedicação e amor, por me ensinarem que não há limites para o que pode ser alcançado quando fazemos o que amamos confiando em Deus.

Ao meu irmão Júnior e às minhas irmãs Leila e Vitória, vocês são demais! Obrigada por fazerem de mim uma irmã orgulhosa. Cada um a seu modo, vocês sabem definir bem o que é companheirismo, cuidado e amor.

Agradeço a todos os familiares pelo apoio e carinho.

Ao LaCOM, a todos os colegas que contribuíram compartilhando o conhecimento adquirido e participando da construção de novos saberes.

À professora Beatriz e ao professor Júnior, por toda a orientação e suporte, pelo profissionalismo e confiança. Obrigada por partilharem seu conhecimento comigo.

À professora Carla por todo apoio e por deixar que seu laboratório se tornasse a base operacional deste trabalho em São Carlos.

Ao professor Otaciro por contribuir com as análises de EPR e pelas valiosas discussões, bem como ao professor Antônio pelos cálculos DFT e pela solicitude em ajudar.

Agradeço aos técnicos, professores e secretárias, todo o suporte profissional que me foi concedido durante esta jornada.

Ao Programa de Pós Graduação em Química.

À CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

“Coragem! Eu venci o mundo.”

(João 16, 33)

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se a síntese e caracterização de oito complexos de cobalto(II) que fossem aptos a atuarem como agentes controladores na Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto do monômero acetato de vinila. Através da modulação da esfera de coordenação destes complexos com a alteração dos efeitos estéricos e eletrônicos promovidos pela coordenação de ligantes α -diiminas, buscou-se estabelecer parâmetros para propor a forma como estes complexos mediam a CMRP do referido monômero. Os complexos foram divididos em dois grupos, objetivando uma avaliação mais eficiente da forma como os efeitos estéricos e eletrônicos interferem na capacidade controladora dos mesmos. Após a variação sistemática das proporções molares entre complexo, iniciador e monômero encontrou-se na proporção $[Co]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$ os resultados mais satisfatórios deste trabalho. O uso de DMSO fora prejudicial para os complexos 2a-c, porém fez com que os complexos 2d-h apresentassem melhorias, reduzindo seus valores de polidispersidade e aumentando as massas moleculares dos polímeros. O complexo 2b fora escolhido como o melhor controlador do grupo do efeito estérico, por reunir em si as características estéricas e eletrônicas que o fizeram apresentar os menores valores de polidispersidade ($\overline{M}_{\text{máx}} = 1,43$). Com relação ao grupo de complexos do efeito eletrônico, fora o complexo 2f que, devido à maior estabilidade estrutural conferida ao complexo por seu substituinte cicloexil, apresentara as menores polidispersidades de seu grupo, entre 1,12 e 1,58.

Palavras-chave: Complexos de cobalto(II). Ligantes α -diimínicos. Acetato de Vinila. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto - CMRP.

ABSTRACT

This work aimed the synthesis and characterization of eight cobalt(II) complexes which could be able to act as controlling agents in vinyl acetate radical polymerization mediated by cobalt. By modulating the coordination sphere of these complexes, modifying the steric and electronic effects offered by the α -diimine ligands, we sought to establish parameters to propose how these complexes mediate the CMRP of vinyl acetate. The complexes were split in two groups in way to assess efficiently how the electronic and steric effects can affect the controlling capacity of the $\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-diimine})$. A systematic variation of the molar ratio such as $[\text{Co}]/[\text{initiator}]$ and $[\text{Co}]/[\text{monomer}]$ made it possible to choose $[\text{Co}]/[\text{initiator}]/[\text{monomer}] = 1/3.25/542$ as the ratio that provided certain level of control. The addition of DMSO was detrimental to the complexes 2a-c, but caused an improvement to the activity of complexes 2d-h, reducing their polydispersity values and increasing the molecular weights of the polymers. Complex 2b was chosen as the best controller of the steric effect group, its steric and electronic characteristics made possible to reach the lowest polydispersity of its group ($\text{Đ}_{\text{max}} = 1.43$). Regarding to the group of complexes of the electronic effect, it was the complex 2f that had the smallest polydispersity of its group, between 1.12 and 1.58, due to the greater structural stability conferred to the complex by its cyclohexyl substituent.

Keywords: Cobalt(II) complexes. α -diimine ligands. Vinyl Acetate. Cobalt Mediated Radical Polymerization – CMRP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de RMN ^1H do ligante 1a.....	59
Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1a.	60
Figura 3. Espectro de RMN ^1H do ligante 1b.....	62
Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1b.	62
Figura 5. Espectro de RMN ^1H do ligante 1c.....	65
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1c.	66
Figura 7. Espectro de RMN ^1H do ligante 1d.....	68
Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1d.	68
Figura 9. Espectro de RMN ^1H do ligante 1e.....	70
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1e.....	70
Figura 11. Espectro de RMN ^1H do ligante 1f.....	72
Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1f.	72
Figura 13. Espectro de RMN ^1H do ligante 1g.	74
Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1g.	74
Figura 15. Espectro de RMN ^1H do ligante 1h.	76
Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1h.....	76
Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1a e 2a.	82
Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1b e 2b.	82
Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1c e 2c.....	83
Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1d e 2d.	83

Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1e e 2e.	84
Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1f e 2f.	84
Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1g e 2g.	85
Figura 24. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1h e 2h.	85
Figura 25. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1a e 2a, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	87
Figura 26. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1b e 2b, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	88
Figura 27. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1c e 2c, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	88
Figura 28. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1d e 2d, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	89
Figura 29. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1e e 2e, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	89
Figura 30. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1f e 2f, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	90
Figura 31. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1g e 2g, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	90
Figura 32. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos 1h e 2h, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L ⁻¹	91

Figura 33. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2a em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	93
Figura 34. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2b em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	94
Figura 35. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2c em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	94
Figura 36. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2d em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	95
Figura 37. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2f em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	95
Figura 38. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo 2h em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.	96
Figura 39. Voltamograma cíclico para o ligante 1a e complexo 2a.	101
Figura 40. Voltamograma cíclico para o ligante 1b e complexo 2b.	101
Figura 41. Voltamograma cíclico para o ligante 1c e complexo 2c.	102
Figura 42. Voltamograma cíclico para o ligante 1d e complexo 2d.	102
Figura 43. Voltamograma cíclico para o ligante 1f e complexo 2f.	103
Figura 44. Voltamograma cíclico para o ligante 1h e complexo 2h.	103
Figura 45. Dependência da conversão com a variação da razão $[AIBN]/[Co^{II}]$ para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h.	106
Figura 46. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[AIBN]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.	108

Figura 47. Dependência da conversão com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h.	111
Figura 48. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.....	112
Figura 49. Dependência da conversão com o tempo para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 (□) e 3,25/1084 (○); $[AIBN] = 3.25$ com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C.	113
Figura 50. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 (□) e 3,25/1084 (○); $[AIBN] = 3.25$ com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.....	114
Figura 51. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2a (A) e [2a + DMSO] (B).	120
Figura 52. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2b (A) e [2b + DMSO] (B).	120
Figura 53. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2c (A) e [2c + DMSO] (B).	121
Figura 54. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C, por 12 h.....	123
Figura 55. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C, por 12 h.....	125
Figura 56. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.126	

Figura 57. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C, por 12 h.....	128
Figura 58. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C, por 12 h.....	130
Figura 59. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde 2a (■), 2b (●) e 2c (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$ com 21,7 mmol de monômero <i>in bulk</i> a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.	131
Figura 60. Dependência da conversão com a variação da razão $[AIBN]/[Co^{II}]$ para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2f (●) e 2h (■); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h.....	134
Figura 61. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[AIBN]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2f (●) e 2h (■); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.	135
Figura 62. Dependência da conversão com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2f (●) e 2h (■); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h.....	137
Figura 63. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2f (●) e 2h (■); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.	138
Figura 64. Dependência da conversão e do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com o tempo para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 sem THF (□) e 3,25/542 com THF (◇); $[AIBN] = 3,25$ com 65,09 mmol de monômero a 65 °C; THF em relação 1:1 v/v com o monômero.	139
Figura 65. Dependência do M_n com a conversão para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 sem THF (□) e 3,25/542 com THF (◇); $[AIBN] = 3,25$ com 65,09 mmol de monômero a 65 °C; THF em relação 1:1 v/v com o monômero. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.	140

Figura 66. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2d (A) e [2d + DMSO] (B).	145
Figura 67. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2f (A) e [2f + DMSO] (B).	146
Figura 68. Voltamogramas cíclicos para os complexos 2h (A) e [2h + DMSO] (B).	146
Figura 69. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.	149
Figura 70. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.	150
Figura 71. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0 com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão [VAc]/[Co ^{II}].	153
Figura 72. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.	155
Figura 73. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.	157
Figura 74. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde 2d (▲), 2e (◄), 2f (●), 2g (◆) e 2h (■); [Co ^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1 com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão [VAc]/[Co ^{II}].	158

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).	32
Esquema 2. Descrição básica das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).	35
Esquema 3. Vinilação mediada por cobalto envolvendo alquilcobaloximas, sendo dmg = dimetilglioxima e py = piridina.	37
Esquema 4. Mecanismo geral da formação da ligação carbono-carbono através da reação dos complexos organocobalto(III) com olefinas.	37
Esquema 5. Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por cobalto.	38
Esquema 6. Esquema geral da síntese dos ligantes α -diimínicos com representação dos grupos funcionais que avaliados.	48
Esquema 7. Esquema geral da síntese dos complexos de cobalto(II) avaliados neste trabalho.	49
Esquema 8. Proposta estrutural dos complexos adutos $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$ avaliados nesse trabalho.	50
Esquema 9. Mecanismos de troca radicalar para ativação/desativação das cadeias propagantes na CMRP (Fonte: adaptado de Peng et al. ⁴⁶).	110
Esquema 10. Representação das reações dominantes no tempo de indução (Fonte: adaptado de Wayland et al. ⁸¹).	123
Esquema 11. Modificação do mecanismo pela coordenação de um DMSO no eixo axial do complexo.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coloração e rendimento dos complexos obtidos.	56
Tabela 2. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1a.....	58
Tabela 3. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1b.....	61
Tabela 4. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1c.....	64
Tabela 5. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1d.....	67
Tabela 6. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1e.....	69
Tabela 7. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1f.....	71
Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1g.....	73
Tabela 9. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante 1h.....	75
Tabela 10. Valores experimentais e teóricos para a análise elementar (CHN) dos complexos 2a, 2b, 2c, 2d, 2f e 2h.	77
Tabela 11. Valores das bandas características do espectro no IV e do espectro eletrônico na região do UV-Vis.....	79
Tabela 12. Parâmetros de EPR para os complexos 2a, 2b, 2c, 2d, 2f e 2h..	92
Tabela 13. Valores dos potenciais coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos 2a, 2b, 2c, 2d, 2f e 2h.	97
Tabela 14. Dados de polimerização para as variações da razão $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{\text{II}}]$ com os complexos 2a-c.	117

Tabela 15. Dados coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos [CoCl ₂ (Mes-DAB)], [CoCl ₂ (Dipp-DAB)] e [CoCl ₂ (Dipp*-DAB)] puros e com adição de DMSO ([DMSO]/[CoCl ₂ (R-DAB)] = 1,0).....	118
Tabela 16. Valores da constante cinética (k) calculados para a seção reta dos plotes cinéticos dos complexos 2a-c.....	129
Tabela 17. Dados de polimerização para as variações da razão [DMSO]/[Co ^{II}] com os complexos 2d, 2f e 2h.	143
Tabela 18. Dados coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos [CoCl ₂ (Ph-DAB)], [CoCl ₂ (c-Hex-DAB)] e [CoCl ₂ (c-Oct-DAB)] puros e com adição de DMSO ([DMSO]/[CoCl ₂ (R-DAB)] = 1,0).....	145
Tabela 19. Valores de tensão anelar total e por grupo –CH ₂ para os cicloalcanos substituintes dos complexos 2e, 2f, 2g e 2h.....	152
Tabela 20. Valores da constante cinética (k) e Δk_{DMSO} calculados para a seção reta dos plotes cinéticos dos complexos 2d-h.	157

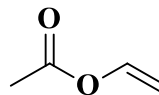
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMRP	Polimerização radicalar mediada por organometálico
RP	Polimerização radicalar
CRP	Polimerização radicalar controlada
LRP	Polimerização radicalar viva
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
NMP	Polimerização mediada por nitróxidos
OCRP	Polimerização radicalar mediada por organo-cobalto
RAFT	Transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação
MADIX	Desenho macromolecular por intercâmbio de xantatos
OHRP	Polimerização radicalar mediada por organo-heteroatomo
RITP	Polimerização reversível por transferência de iodo
CMRP	Polimerização radicalar mediada por cobalto
PRE	Efeito do radical persistente
R•	Radical polimérico ou iniciador
P•	Macro-radical
(-H-Co)	Hidreto de cobalto
R-DAB	Diazobutadieno com substituintes na posição 1,4
VAc	Acetato de vinila
PVAc	Poli(acetato de vinila)
AIBN	Azobisisobutironitrila
THF	Tetraidrofurano
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
DMSO	Dimetilsulfóxido
TBAPF₆	Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
E_{1/2}	Potencial de meia onda
ΔE_p	Variação de potencial de pico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
M_n	Massa molecular numérica média
M_{n,th}	Massa molecular numérica média teórica
M_{n,gpc}	Massa molecular numérica média experimental
M_w	Massa molecular ponderal média
M_w/M_n	Polidispersidade
Đ	Polidispersidade
DT	Transferência degenerativa
RT	Terminação reversível
[VAc]₀	Concentração de monômero no tempo zero
[VAc]_t	Concentração de monômero em um dado tempo

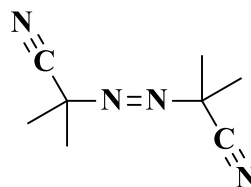
DP_n	Grau de polimerização médio
k_i	Constante de iniciação
k_{tr}	Constante de terminação irreversível
k_c	Constante de acoplamento
k_d	Constante de dissociação
k_p	Constante de propagação
DFT	Teoria do funcional da densidade

LISTA DE SÍMBOLOS

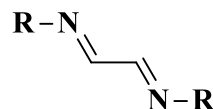
VAc: Acetato de Vinila



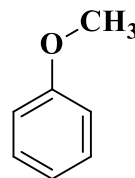
AIBN: Azobisisobutironitrila



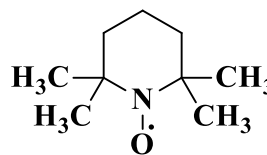
R-DAB: Diazobutadieno 1,4
substituído



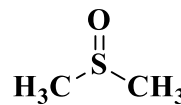
Anisol: Metil fenil éter
(metoxibenzeno)



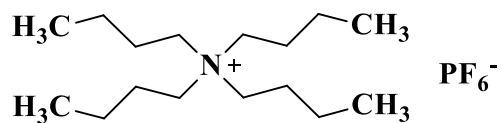
TEMPO:
2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil



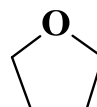
DMSO: Dimetilsulfóxido



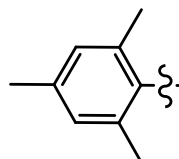
TBAPF₆: Hexafluorofostato de tetrabutilamônio



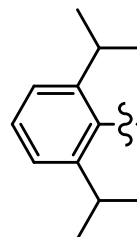
THF: Tetraidrofurano



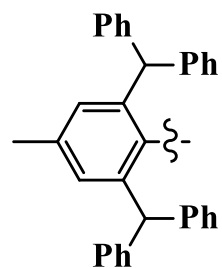
Mes: 2,4,6-trimetilfenil (substituinte **1a**)



Dipp: 2,6-diisopropilfenil
(substituinte **1b**)



Dipp*: 2,6-bis(difenilmetil)-4-metilfenil (substituinte **1c**)



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1. Polimerização Radicalar Convencional (RP) versus Polimerização Radicalar Controlada/Viva (CRP/LRP)	31
1.2. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)	35
1.3. CMRP do acetato de vinila e complexos de cobalto(II) com ligantes α -diiminas	39
1.4. Ligantes α -diiminas	41
1.5. Cobalto	42
2. OBJETIVOS	44
2.1. Objetivo Geral	44
2.2. Objetivos Específicos	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. Síntese dos ligantes α -diiminas	45
3.2. Síntese dos complexos $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$	48
3.3. Procedimento para as reações de CMRP e acompanhamento cinético	50
3.4. Instrumentação e análises	51
3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	51
3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	51
3.4.3. Voltametria Cíclica (CV)	52
3.4.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	52
3.4.5. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	53
3.4.6. Análise Elementar – CHN	53
3.4.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	53
3.4.8. Cromatografia gasosa (GC)	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Síntese e Caracterização	56
4.1.1. Caracterização por RMN de ^1H e ^{13}C	57
4.1.2. Análise Elementar – CHN	77
4.1.3. Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier	78
4.1.5. Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	91
4.1.6. Caracterização por Voltametria Cíclica	96
4.2. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na reação de CMRP	104

4.3. Reação de CMRP: atividade catalítica sob influência da variação do efeito estérico.....	105
4.3.1. <i>Variação da razão molar [AIBN]/[Co^{II}]</i>	105
4.3.2. <i>Variação da razão molar [VAc]/[Co^{II}]</i>	110
4.3.3. <i>Variação da razão molar [DMSO]/[Co^{II}]</i>	115
4.4. Acompanhamento cinético da reação de CMRP	121
4.4.1. <i>Cinética de polimerização: [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542</i>	122
4.4.2. <i>Cinética de polimerização: [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1</i>	127
4.5. Reação de CMRP: atividade catalítica sob influência da variação do efeito eletrônico	133
4.5.1. <i>Variação da razão molar [AIBN]/[Co^{II}]</i>	133
4.5.2. <i>Variação da razão molar [VAc]/[Co^{II}]</i>	136
4.5.3. <i>Variação da razão molar [DMSO]/[Co^{II}]</i>	141
4.6. Acompanhamento cinético da reação de CMRP	147
4.6.1. <i>Cinética de polimerização: [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542</i>	148
4.6.2. <i>Cinética de polimerização: [Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1</i>	154
5. CONCLUSÕES	160
6. PERSPECTIVAS E DESAFIOS	163
REFERÊNCIAS	164

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polimerização Radicalar Convencional (RP) versus Polimerização Radicalar Controlada/Viva (CRP/LRP)

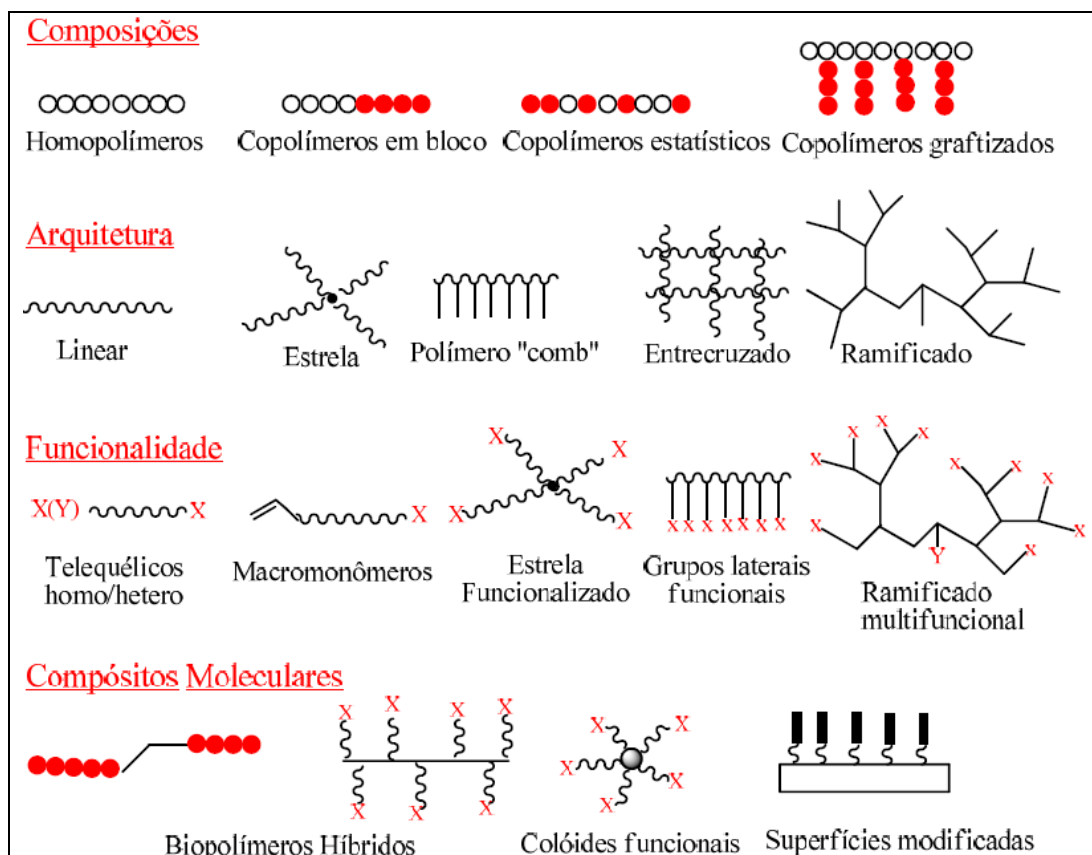
A polimerização radicalar tem sido um dos métodos mais utilizados na síntese de materiais poliméricos, inclusive a nível industrial. Sendo um método extremamente versátil o qual pode ser aplicado a vários monômeros vinílicos, com estrutura do tipo $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ (R_1 , R_2 vários grupos funcionais).¹ Além disso, esta requer condições experimentais simples e pode ser usada em uma larga faixa de temperatura, não exigindo pressões elevadas ou outras condições de maior cuidado, a não ser a remoção de oxigênio e impurezas do sistema, que capturam os radicais livres e inibem a polimerização. Assim, a polimerização radicalar oferece a possibilidade de preparar polímeros em grande escala com uma enorme variedade de propriedades.

Apesar destas vantagens, a polimerização convencional via radicais livres apresenta uma limitação em relação ao controle das características do polímero, tais como a massa molar e sua polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$). Neste mecanismo, as etapas de propagação e terminação ocorrem rapidamente em comparação com a etapa de iniciação. Além disso, as próprias reações de terminação podem ocorrer tanto por recombinação e desproporcionamento, bem como por uma série de reações de transferência de cadeia. Estes fatores contribuem para o baixo controle das características finais do polímero.¹

Dada a relevância deste método de polimerização na indústria de polímeros, assistiu-se nas últimas décadas a um avanço considerável na investigação e no desenvolvimento de mecanismos de polimerização radicalar controlada e/ou “viva” (CRP/LRP *Controlled/Living Radical*

Polymerization) que permitem definir as características do polímero e proceder a sua síntese de maneira controlada.^{2,3}

Uma polimerização “viva” é, por definição, aquela em que o crescimento da cadeia polimérica ocorre continuamente na ausência de reações de transferência de cadeia irreversível ou de terminação.⁴



Esquema 1. Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).

O controle das características macromoleculares é um pré-requisito para a definição das propriedades macroscópicas dos polímeros que são utilizados nas seguintes áreas: nanotecnologia (eletrônica, ciência da computação), tecnologia de materiais (compatibilizantes, estabilizantes, adesivos, agentes de dispersão, elastômeros termoplásticos, materiais híbridos, etc) e biomateriais (biopolímeros relacionados com o transporte de

fármacos, etc).^{5,6,7,8} O Esquema 1 ilustra algumas aplicações potenciais da polimerização radicalar controlada (CRP).

Os avanços mais recentes na área de materiais estão relacionados principalmente com o uso de reações orgânicas altamente eficientes e seletivas para que haja a modificação química da arquitetura polimérica. Esse sinergismo orgânica/polímero é essencial para que grupos funcionais sejam introduzidos em locais certos nas cadeias poliméricas e assim ocorrer o controle da estrutura macromolecular. Essa combinação única permite sintetizar nanomateriais com um alto grau de ordem estrutural e com propriedades bem definidas.^{9,10}

Este controle da reação de CRP é baseado na existência de espécies radicalares que podem oscilar entre o estado ativo/dormente que permitem manter a baixa concentração de espécies ativas.¹¹ Se a iniciação for completa e a troca de radicais entre as várias espécies presentes for suficientemente rápida, é possível ajustar a massa molar média do polímero estabelecendo inicialmente um grau de polimerização médio DP_n , que é dado pela Equação 1, em que a variação da concentração do monômero é dada pela Equação 2, e $[I]_0$ é a concentração inicial do iniciador.

$$DP_n = \Delta [M] / [I]_0 \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta [M] = [M]_0 - [M] = [M]_0 \times \alpha \quad \text{Equação 2}$$

$[M]_0$ = concentração inicial do monômero M; $[M]$ = concentração do monômero M em um dado instante e α = conversão do monômero M.

Os seguintes critérios são requeridos para que uma polimerização seja controlada/“viva”: 1- apresentar cinética de primeira ordem; 2- um bom ajuste ao grau de polimerização predefinido DP_n ; 3- distribuição estreita de massas molares ($1,0 < M_w/M_n < 1,5$, onde M_w é a massa molecular ponderal média e M_n é a massa molecular numérica média) e 4- cadeias poliméricas

ativas a partir das quais se pode continuar a polimerização com o mesmo ou com outro monômero.

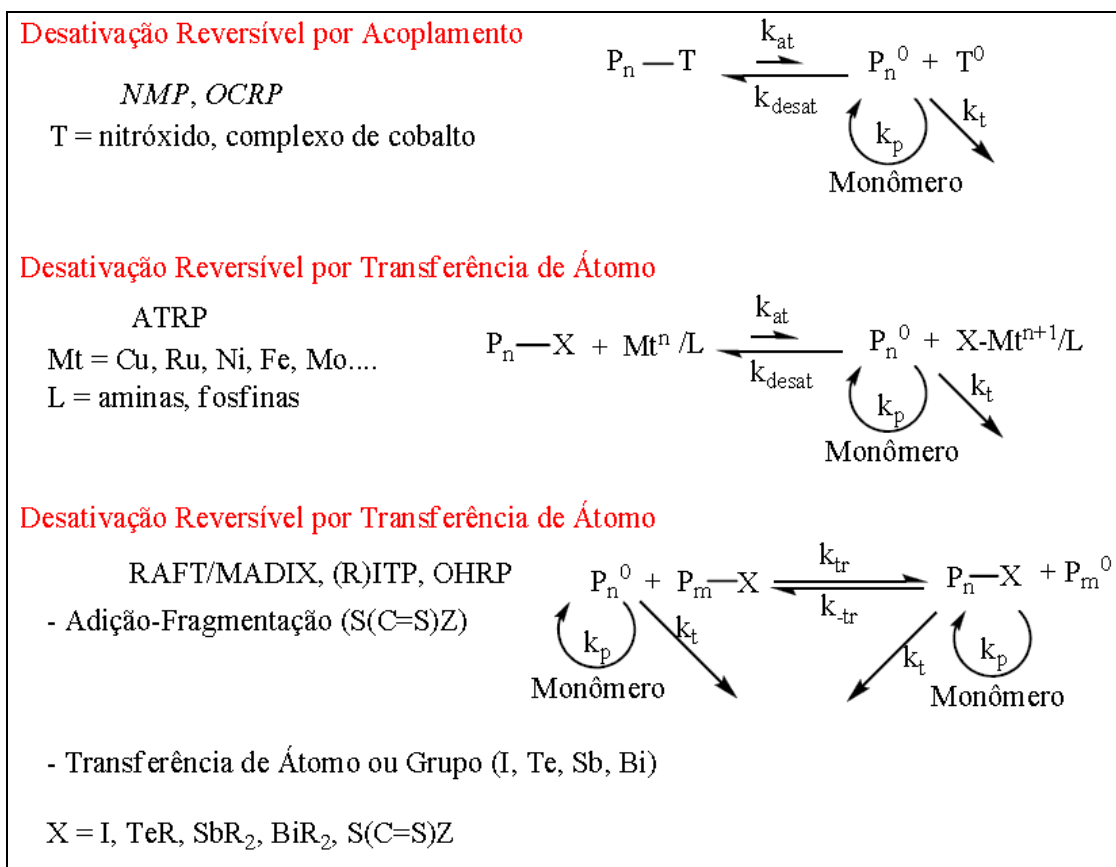
Pelo fato de envolver mecanismos radicalares, a polimerização CRP/LRP pode ser realizada em condições brandas e é razoavelmente tolerante à presença de pequenas impurezas e contaminantes. Atualmente, existem essencialmente duas categorias de polimerização CRP/LRP que possibilitam o controle da reação: terminação reversível e por transferência reversível. No primeiro caso incluem-se polimerização radicalar por transferência de átomo (*ATRP*)^{12,13} polimerização mediada por nitróxidos (*NMP*)^{6,14} e polimerização radicalar mediada por organo-cobalto (*OCRP*),^{15,16} já no segundo caso polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência (*RAFT*) / desenho macromolecular por intercâmbio de xantatos (*MADIX*),^{17,18} polimerização radicalar mediada por organo-heteroátomo (*OHRP*) e polimerização reversível por transferência de iodo (*RITP*).^{19,20}

O Esquema 2 descreve os mecanismos básicos das diferentes técnicas de CRP¹⁴ — note que: k_{at} , k_{desat} , k_p , k_t e k_{tr} são as constantes de ativação, desativação, propagação, terminação e transferência, respectivamente.

A característica comum desses processos é o equilíbrio dinâmico entre os radicais livres em crescimento e vários tipos de espécies dormentes. A diferença entre eles se dá no mecanismo e na química dos processos de equilíbrio/troca.²¹ A concentração de radicais é baixa (1×10^{-8} — 1×10^{-11} mol L⁻¹)²² devido à conversão de radicais poliméricos a polímeros dormentes, fazendo com que a terminação bimolecular e a transferência de cadeia sejam diminuídas, mas não eliminadas.

Muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento da polimerização radicalar controlada/ “viva” (CRP) em condições ambientalmente favoráveis como, por exemplo, o uso de água como meio de

polimerização,^{23,24} temperatura ambiente e redução do teor de metais em catalisadores utilizados em ATRP²⁵ que estão intimamente relacionados com a Química Verde.



Esquema 2. Descrição básica das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).

1.2. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)

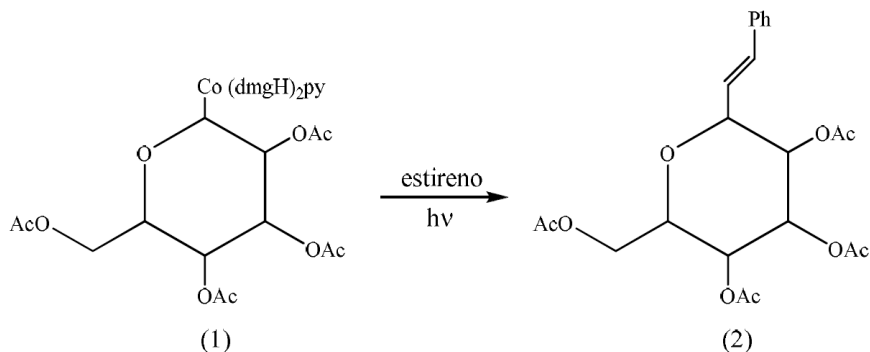
Compostos organocobalto(III) têm atraído muita atenção devido à facilidade na clivagem homolítica da ligação carbono-cobalto em condições térmicas ou fotolíticas. Como a clivagem da ligação carbono-cobalto pode ser realizada sob condições brandas, os complexos organocobalto têm sido

utilizados como fonte de radicais centrados no carbono para sínteses orgânicas e na química de polímeros.

Primeiro, é essencial perceber que a química dos complexos de cobalto está intimamente relacionada com o “*Efeito do Radical Persistente*” (PRE). Esse conceito geral, identificado por Fischer²⁶ em 1986, se resume na formação altamente específica do produto de acoplamento cruzado (R_1-R_2) procedente do acoplamento entre um radical persistente ($R_1\bullet$) e um radical transiente ($R_2\bullet$) como consequência da autoterminação dos radicais transientes (R_2-R_2).²⁷ No estágio inicial da reação, uma pequena quantidade do radical transiente ($R_2\bullet$) desaparece por auto-terminação enquanto o radical persistente ($R_1\bullet$) se acumula no meio, favorecendo a formação do produto de acoplamento cruzado (R_1-R_2).

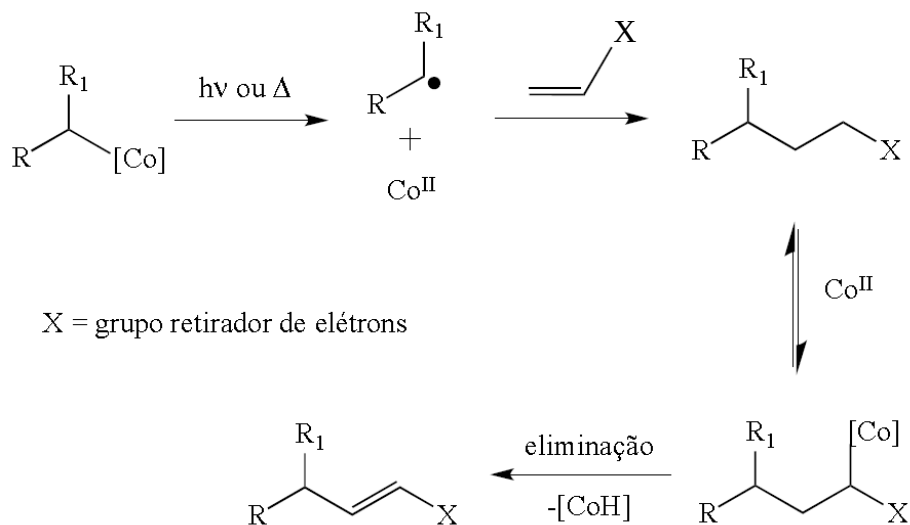
A característica dos complexos organocobalto(III) em apresentar um comportamento similar do “Efeito do Radical Persistente” tem sido amplamente explorada em síntese orgânica e, mais particularmente na formação da ligação carbono-carbono, conforme descrito na literatura.^{28,29}

Um exemplo típico é a reação de vinilação mediada por cobalto, descrita por Giese e co-autores³⁰ e ilustrada no Esquema 3. Através da fotólise, o complexo cobaltoglicosil gera radicais glicosilas que se adicionam ao estireno. O produto do acoplamento entre esse radical aduto com um complexo de Co^{II} não foi isolado, mas rapidamente se observa a formação do alceno pelo processo de desidrocobaltação ($-H-Co$). Esse tipo de processo também foi estudado por Branchaud^{31,32} e co-autores utilizando complexos alquílicos e acílicos de cobalto. Todas essas reações seguem o mecanismo geral do Esquema 4.



Esquema 3. Vinilação mediada por cobalto envolvendo alquilocobaloximas, sendo dmg = dimetilglioxima e py = piridina.

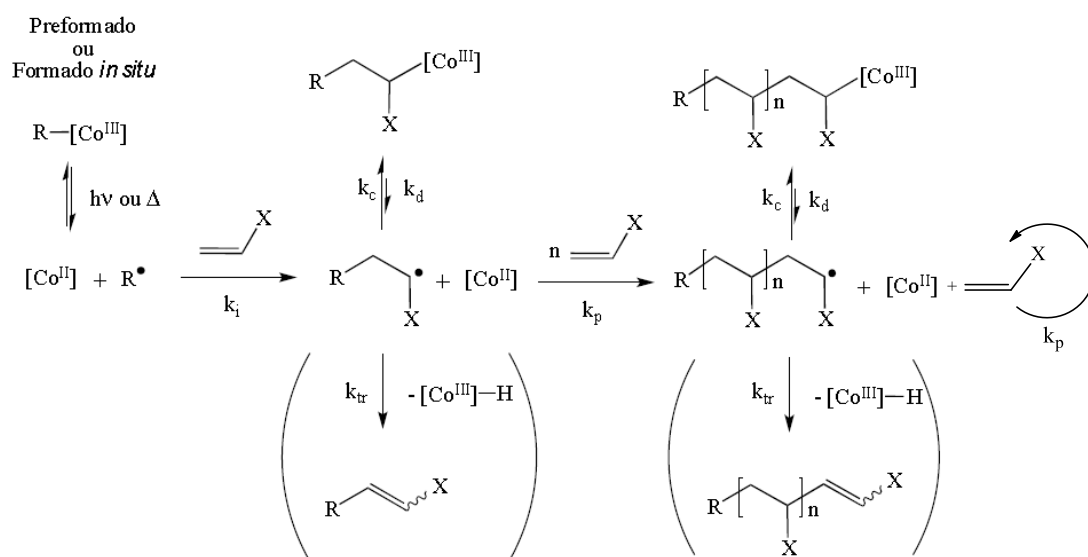
A exposição dos complexos alquílicos e acílicos de cobalto(III) à luz ou ao calor desencadeia a clivagem homolítica e reversível da ligação Co-C gerando um radical centrado no carbono e um complexo de Co^{II} persistente. O Esquema 4 ilustra as reações básicas envolvidas no mecanismo de polimerização radicalar dos complexos de cobalto.



Esquema 4. Mecanismo geral da formação da ligação carbono-carbono através da reação dos complexos organocobalto(III) com olefinas.

Uma polimerização radicalar é considerada controlada quando as reações de terminação são negligenciáveis comparadas às reações de

propagação. Isso requer a presença de um agente capaz de desativar as cadeias em crescimento e minimizar suas concentrações instantâneas. No sistema CMRP, as espécies desativadoras que se ligam às cadeias em crescimento são os complexos de cobalto. Além disso, a fim de limitar a quebra da cadeia de reações e obter polímeros bem definidos, as reações de transferência de cadeia também devem ser negligenciáveis. Um processo CMRP ideal pode ser esquematizado de acordo com o Esquema 5.



Esquema 5. Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por cobalto.

Por meio do tratamento fotolítico ou térmico, a espécie pré-formada organocobalto(III) sofre clivagem homolítica da ligação Co—C e há a formação do “radical” persistente de cobalto e um radical alquila transiente. O radical orgânico reativo adiciona a primeira unidade monomérica e se inicia a polimerização. Na ausência de átomos de hidrogênio para a abstração nas cadeias poliméricas em crescimento, e dependendo das espécies de cobalto(II) escolhidas, a etapa de desidrocobaltação (k_{tr}) pode ser desconsiderada à custa da desativação temporária das cadeias radiculares

pelo cobalto (k_c). Nesse estágio, as cadeias são consideradas como “dormentes” e as espécies radicalares podem ser regeneradas devido à fraca força de ligação Co—C (k_d). As cadeias poliméricas podem, então, propagar (k_p) até a próxima desativação reversível. Em outras palavras, o processo CMRP pode ser visto como uma série de subseqüentes carbometalações de monômeros vinílicos. A concentração instantânea do radical deve ser sempre suficientemente baixa para evitar reações de acoplamento entre as cadeias, mas suficientemente alta para sustentar a polimerização. A força da ligação Co—C, ditada pela escolha da estrutura do complexo de cobalto para um determinado monômero, é, portanto, um parâmetro chave.

Atualmente, a característica que desfavorece a CMRP com relação à aplicação de seus polímeros a nível industrial é a necessidade de purificação dos polímeros formados. Uma vez que após o fim da polimerização o complexo permanece ligado ao final da cadeia, um passo adicional de remoção deste complexo é requisitado.

A literatura reporta essa etapa como consistindo na adição de um excesso de hidreto de tributilestanho (Bu_3SnH), a fim de que a ligação terminal Co—C possa ser reduzida e o polímero possa ser separado do complexo por precipitação.^{36,99} Outra alternativa é a passagem da solução contendo polímero mais complexo por uma coluna de alumina, de modo que o polímero possa ser recuperado posteriormente por precipitação ou evaporação do solvente.¹⁰⁰

1.3. CMRP do acetato de vinila e complexos de cobalto(II) com ligantes α -diiminas

Desde que a CMRP do acetato de vinila (VAc) foi publicada pela primeira vez por Jérôme e colaboradores³³, ela se tornou muito mais do que uma resposta àqueles que acreditavam que a CMRP era eficiente

apenas para monômeros acrílicos; ela se tornou uma das técnicas mais promissoras para obtenção da polimerização radicalar viva deste monômero com alta eficiência.³⁴

Não obstante, outros sistemas controladores também foram publicados envolvendo a polimerização deste monômero com outros complexos via da OMRP. Shaver e co-autores relatam a obtenção de polímeros de acetato de vinila com elevada conversão, valores de massa molecular muito próximos dos valores teóricos e baixa polidispersidade, utilizando complexos de vanádio(III) ligados a bis(iminopiridinas).³⁵

O controle efetivo sobre a polimerização do acetato de vinila é desejado pois a síntese de seu derivado, o poliacetato de vinila (PVAc), se dá exclusivamente por rota radicalar.³⁶ Como motivação adicional para a busca do controle ideal para esta polimerização, encontra-se a vasta gama de aplicações às quais é empregado o PVAc, que vão desde aplicações comuns como aditivos em tintas e emulsões adesivas, até uma enorme variedade de novos materiais como estruturas anfifílicas e materiais nanofibrados aplicados à engenharia de tecidos duros (estrutura óssea).³⁵⁻⁴⁰

Essas são razões suficientes para motivar o esforço exaustivo de muitos pesquisadores na busca em encontrar um sistema controlador ideal.

Muitos trabalhos já foram publicados por Jérôme e co-autores em que o complexo bis(acetilacetonato) de cobalto(II) é apresentado como sendo capaz de mediar com sucesso a polimerização radicalar do acetato de vinila, oferecendo ótimos resultados com relação à estreita distribuição da massa molecular e elevadas conversões, além de mostrar relação de dependência linear entre massa molecular dos polímeros e seus valores de conversão.⁴¹⁻⁴³

Até mesmo antes do que foi publicado por Jérôme, Wayland e co-autores já haviam apresentado complexos de cobaltoporfirinas como controladores moderados para a CMRP de VAc.^{44,45}

Há não muito tempo, Peng e colaboradores anunciaram que complexos com ligantes do tipo salen eram adequados para mediar a polimerização radicalar do referido monômero e garantir, além de elevada conversão monomérica, que o caráter vivo da reação fosse mantido.⁴⁶

Dentre todas essas publicações com diferentes complexos controladores, chama a atenção que a polimerização radicalar de acetato de vinila mediada por $\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-diimina})$ ainda não tenha sido reportada.

Complexos de outros metais de transição como ferro e níquel ligados a α -diiminas já tiveram suas aplicações reportadas para a mediação da ATRP de estireno e monômeros acrílicos.⁴⁷⁻⁵⁰ Os próprios complexos $\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-diiminas})$ foram empregues como catalisadores das polimerizações de outros monômeros, como etileno⁵¹ e 1,3-butadieno.⁵²

Sendo assim, visando contribuir para o avanço da pesquisa em CMRP de acetato de vinila, este trabalho se compromete a apresentar pela primeira vez, a polimerização radicalar de acetato de vinila mediada por $\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-diimina})$.

1.4. Ligantes α -diiminas

Os ligantes α -diiminas são moléculas que foram extensivamente estudadas por Koten e Vrieze, em sua publicação para o periódico *Advances in organometallic chemistry*⁶³, de 1982, os autores discutem extensivamente os modos de coordenação destes ligantes e as

reatividades apresentadas para os complexos formados entre estes e metais de transição.

Este tipo de ligante apresenta um esqueleto carbônico de estrutura 1,4-diaza-1,3-butadieno ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$) que, ao longo dos anos, tem atraído muito interesse devido à versatilidade de seu comportamento coordenativo.

Quando estas moléculas pertencem à classe dos 1,4-dissubstituído 1,4-diaza-1,3-butadieno ($\text{RN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}$), são frequentemente representadas sob o rótulo R-DAB, onde R representa o grupo funcional que está ligado aos grupos azometina ($\text{C}=\text{N}$).

Estes ligantes são bidentados, muito rígidos e podem facilmente ter seu esqueleto carbônico modificado, a fim de que os efeitos estéricos e eletrônicos sobre o centro metálico sejam modulados.⁵¹⁻⁵³

Em adição, os diazabutadienos (ou α -diiminas) são ligantes capazes de estabilizar centros metálicos em estados de baixa oxidação (tais como Co^{2+} e Co^{3+}). Esta é uma consequência direta da presença de orbitais $\text{p}\pi^*$ de baixa-energia pertencentes ao ligante, que são capazes de aceitar densidade eletrônica advinda do metal, fazendo com que uma ligação de retrodoação π seja estabelecida.⁵⁵⁻⁵⁶

1.5. Cobalto

Descoberto em 1732, pelo químico e mineralogista sueco Georg Brandt,⁹⁷ o cobalto é o elemento de número atômico 27 que ocorre naturalmente. Ele pertence à primeira série dos elementos de transição, estando no Grupo 9 da tabela periódica.⁹⁴

O ^{59}Co é seu único isótopo estável, porém são conhecidos outros 26 isótopos radioativos, dos quais, apenas, ^{57}Co e ^{60}Co são comercialmente importantes, sendo o ^{57}Co utilizado em imagiologia médica, para observar a absorção da vitamina B12, enquanto que o

^{60}Co é aplicado na produção de raios gama para a esterilização de alimentos e equipamentos médicos, além de ser empregue em radioterapia e na produção de radiografias industriais.⁹⁷

Cobalto(0) metálico ocorre na natureza sob duas formas alotrópicas estáveis à temperatura ambiente: hexagonal e cúbica. Tem massa molecular relativa de 83,93 e apresenta-se como um sólido cinza prateado, com densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, à temperatura ambiente.⁹⁷ Pode ser dissolvido em ácidos diluídos, seu pó ultrafino é solúvel em água a $1,1 \text{ mg/L}$ e seu ponto de fusão é $1493 \text{ }^\circ\text{C}$.⁹⁴

O cobalto pode se apresentar nos estados de oxidação 0, +2 e +3, sendo que cobalto(II) é mais estável que cobalto(III), o qual é um poderoso agente oxidante, capaz de oxidar a água e liberar oxigênio gasoso.^{95,96}

Segundo Cotton e Wilkinson⁹⁸, os complexos mais comuns, formados com o íon de cobalto(II), podem ser tanto octaédricos quanto tetraédricos e, uma vez sendo pequena a diferença de estabilidade entre estas duas estruturas, ambas podem encontrar-se em equilíbrio, como o que é observado em meio aquoso, onde $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ coexiste com $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

O íon Co^{2+} é capaz de formar complexos tetraédricos mais facilmente do que qualquer outro íon de metal de transição.⁹⁸ Seus complexos tetraédricos do tipo $[\text{CoX}_4]^{2-}$ são, normalmente, formados a partir da coordenação de ligantes aniônicos monodentados, tais como haletos, porém é da combinação de dois destes ligantes com mais dois ligantes neutros (ou com um ligante neutro bidentado) que complexos do tipo CoL_2X_2 são formados⁹⁸, tipo de complexos este, explorado neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse projeto é sintetizar complexos de cobalto(II) e avaliá-los quanto à sua capacidade controladora frente à polimerização radicalar mediada por cobalto do monômero acetato de vinila.

2.2 Objetivos Específicos

Para que o objetivo geral seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

- ❖ Sintetize e caracterização das α -diiminas para serem utilizadas como ligantes ancilares na esfera de coordenação de complexos de cobalto(II);
- ❖ Sintetize e caracterização dos complexos de cobalto(II) ligados às α -diiminas;
- ❖ Avaliação da eficiência mediadora dos complexos de cobalto(II) como agentes controladores da CMRP do acetato de vinila;
- ❖ Estabelecimento de relações entre as reatividades dos complexos de cobalto com suas características eletrônicas e estéricas, cinéticas, espectroscópicas e eletroquímicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (grau de pureza 5.0) e utilizou-se técnicas padrão de Schlenk visando a exclusão de oxigênio e umidade. O monômero acetato de vinila (VAc) foi destilado e degaseado antes do uso. Os solventes foram secos em peneira molecular ($\varnothing_{\text{poros}} = 4 \text{ \AA}$) e degaseados antes do uso. Para as caracterizações dos ligantes α -diiminas e dos complexos foram empregadas as seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), voltametria cíclica (CV), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), análise elementar (CHN) e ressonância magnética nuclear RMN (^1H e ^{13}C). Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia gasosa (GC).

3.1. Síntese dos ligantes α -diiminas

❖ *Glioxal-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imina (Mes-DAB) – 1a*

A uma solução 0,5 mol de 2,4,6-trimetilfenilamina em 300 mL de *n*-propanol a 23 °C foi adicionada uma mistura de glioxal (0,25 mol), 100 mL de *n*-propanol 50 mL de água e na presença de ácido fórmico. A mistura foi agitada por 2 horas a 25 °C e, então, um sólido amarelo foi separado por filtração e, após ser lavado com uma mistura gelada de *n*-propanol e água (2:1, 2 vezes de 50 mL), foi seco a vácuo, rendendo 93% de produto.⁵⁷

❖ *Glioxal-bis-(2,6-isopropilfenil)imina (Dipp-DAB) – 1b*

A uma solução 0,5 mol de 2,6-isopropilfenilamina em 300 mL de *n*-propanol a 23 °C será adicionada uma mistura de glioxal (0,25 mol), 100 mL de *n*-propanol, 50 mL de água e na presença de ácido fórmico. A mistura foi agitada por 4 horas a 25 °C e, então, um sólido amarelo foi

separado por filtração, após ser lavado com uma mistura gelada de n-propanol e água (2:1, 2 vezes de 50 mL), foi seco a vácuo, apresentando rendimento de 81%.⁵⁷

❖ ***Glioxal-bis-(2,6-bis(difenilmetil)-4-metilfenil)imina (Dipp*-DAB) – 1c***

1ª Etapa: Difenilmetanol e *p*-toluidina foram aquecidos até o ponto eutético com uma pistola de ar quente. Então, gotejou-se uma solução de HCl/ZnCl₂. A solução resultante foi colocada em um banho pré-estabilizado a 160°C e agitada por 2,5 horas. O sólido formado foi solubilizado em diclorometano e então, lavado com uma solução saturada de NH₄Cl. Houve a formação de um sólido branco. Rendimento: 74%.

2ª Etapa: À amina sintetizada na etapa 1 (2,6-bis(difenilmetil)-4-metilamina) foi adicionada uma solução de glioxal e sulfato de magnésio em diclorometano. A mistura foi agitada durante 2 horas até que a solução ficasse amarela. Agitou-se, então, em um banho estabilizado a 30°C. Após 4 dias, filtrou-se com diclorometano para a retirada do sulfato de magnésio. A solução amarela resultante foi lavada 3 vezes com acetato de etila quente e então, rotaevaporado, para que o sólido amarelo fosse isolado, dando um rendimento de, aproximadamente, 89%.⁵⁸

❖ ***Glioxal-bis-(fenil)imina (Ph-DAB) – 1d***

Anilina (0,02 mol) foi adicionada gota a gota a uma solução de glioxal (0,01 mol) sob constante agitação na presença de ácido acético 30% (20 mL) a 5 °C. A mistura reacional foi agitada por uma hora, filtrada e cristalizada em água para obter-se o composto puro como um pó marrom claro, de rendimento igual a 82%.⁵⁹

❖ ***Glioxal-bis-(ciclopentil)imina (c-Pent-DAB) – 1e***

Uma mistura de glioxal (0,25 mol), 2-propanol (100 mL) e água (50 mL) foi lentamente adicionada à ciclopentilamina (0,5 mol) em 300 mL de 2-propanol. A mistura reacional foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. O volume foi reduzido em 2/3 do seu total, por rotaevaporação. Em seguida, a mistura de coloração avermelhada foi resfriada para acelerar a formação do precipitado. O sólido resultante foi filtrado a vácuo e recristalizado várias vezes em acetonitrila, até que um sólido branco cristalino fora obtido, com um rendimento igual a 33%.

❖ ***Glioxal-bis-(cicloexil)imina (c-Hex-DAB) – 1f***

Uma mistura de glioxal (0,25 mol), 2-propanol (100 mL) e água (50 mL) foi lentamente adicionada à cicloheptilamina (0,5 mol) em 300 mL de 2-propanol. A mistura reacional foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. A suspensão resultante, de coloração alaranjada, foi filtrada a vácuo e o precipitado foi lavado com propanol gelado (2 vezes de 100 mL). Um sólido branco cristalino foi obtido, com rendimento de 75%.⁶⁰

❖ ***Glioxal-bis-(cicloheptil)imina (c-Hept-DAB) – 1g***

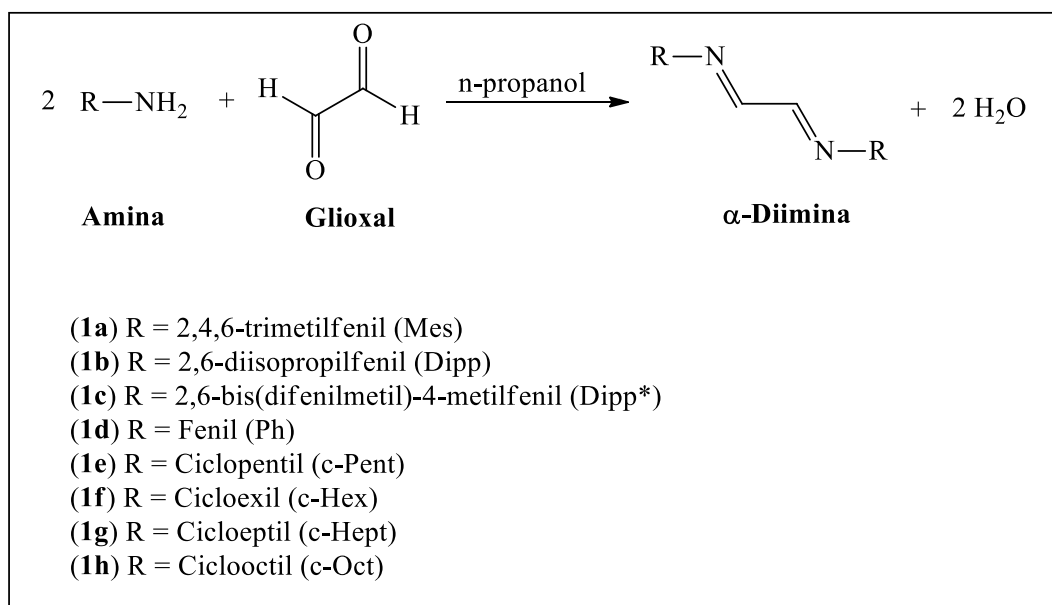
Uma mistura de glioxal (0,25 mol), 2-propanol (100 mL) e água (50 mL) foi lentamente adicionada à cicloheptilamina (0,5 mol) em 300 mL de 2-propanol. A mistura reacional foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. O volume foi reduzido em 2/3 do seu total, por rotaevaporação. Em seguida a mistura de coloração castanha foi resfriada para acelerar a formação do precipitado. O sólido resultante foi filtrado a vácuo e recristalizado várias vezes em acetonitrila, até que um sólido branco cristalino fora obtido, com um rendimento igual a 39%.

❖ ***Glioxal-bis-(ciclooctil)imina (c-Oct-DAB) – 1h***

Uma mistura de glioxal (0,25 mol), 2-propanol (100 mL) e água (50 mL) foi lentamente adicionada à ciclooctilamina (0,5 mol) em 300 mL de 2-propanol.

A mistura reacional foi agitada por 4 horas à temperatura ambiente. O interior do balão foi atritado com um bastão de vidro e só então observou-se a formação do precipitado. A suspensão resultante, de coloração avermelhada, foi filtrada a vácuo e o precipitado foi lavado com água e 2-propanol (2 vezes de 100 mL). Ao final um sólido branco cristalino foi obtido, com rendimento de 65%.

O Esquema 6 apresenta a equação química geral de obtenção dos ligantes α -diimínicos.



Esquema 6. Esquema geral da síntese dos ligantes α -diimínicos com representação dos grupos funcionais que avaliados.

3.2. Síntese dos complexos [CoCl₂(R-DAB)]

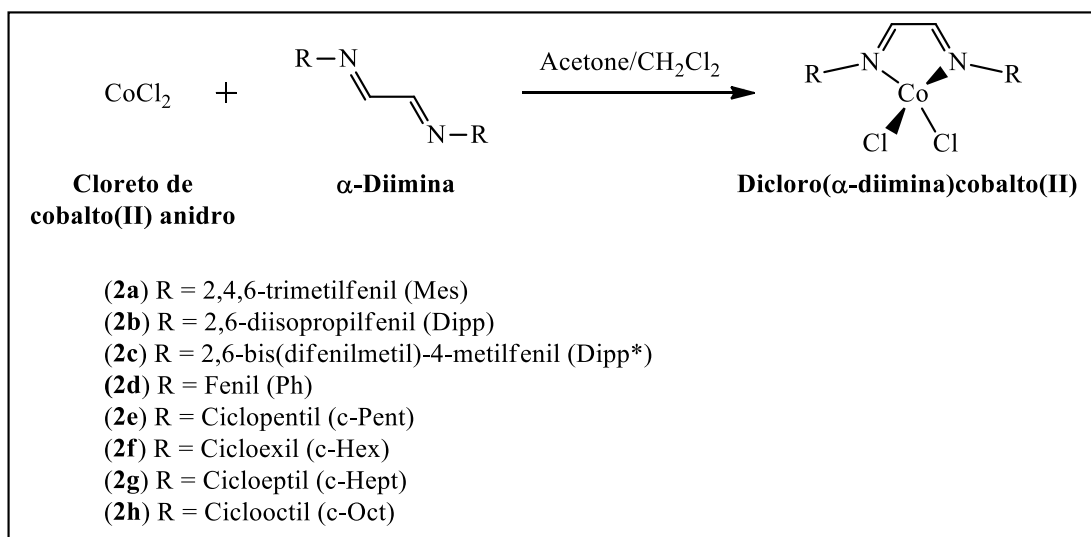
A uma solução de cloreto de cobalto(II) anidro (1 equiv.) em acetona seca e degaseada, foi adicionada uma solução do ligante α -diimínico (1,1 equiv.) em uma mistura de acetona/diclorometano (2:1 v/v) nas mesmas condições. A mistura foi mantida sob agitação até que o tempo reacional se

completasse, conforme a especificidade de cada complexo alvo. Após o determinado tempo, o volume foi parcialmente reduzido a vácuo. O produto foi isolado por filtração e lavado com pentano gelado (3 x 15 mL) para remoção do excesso de ligante.

Para a síntese dos complexos com os ligantes **1a – d**, a reação foi mantida sob agitação e aquecimento por, aproximadamente, 5 horas. No entanto, para os complexos com os ligantes **1e – h** o tempo reacional foi de apenas 30 minutos e a reação foi mantida à temperatura ambiente. Esse procedimento reacional foi adaptado daqueles apresentados por Barral⁵³ e Avilés⁵¹. Os complexos foram obtidos com rendimentos médios de 85%.

Dos complexos sintetizados, são inéditos: **2b**, **2c**, **2e**, **2g** e **2h**.

O Esquema 7 ilustra a reação geral de formação de todos os complexos sintetizados neste trabalho e o Esquema 8 as estruturas propostas para os complexos **2a-h**.



Esquema 7. Esquema geral da síntese dos complexos de cobalto(II) avaliados neste trabalho.

para precipitar os polímeros, que foram secos em estufa a vácuo, sob temperatura de 40°C, e tiveram suas massas aferidas. O rendimento foi calculado a partir da relação massa/massa entre o polímero obtido e a quantidade de monômero utilizada.

Durante a avaliação da eficiência catalítica dos complexos, foram feitas variações nas razões molares entre $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}]$.

3.4. Instrumentação e análises

3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos ligantes foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr), na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando o espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR® — disponível na central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP. Enquanto que os espectros dos complexos foram obtidos de pastilhas de iodeto de cério (CsI), na região de 200 a 4000 cm^{-1} , pelo espectrofotômetro Bomem MB-102®, que lê em regiões de baixa frequência — disponível na central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

Em ambos os casos, as pastilhas foram preparadas seguindo a proporção 1:1000 analito/suporte.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentração 1×10^{-2} mM dos compostos em diclorometano (CH_2Cl_2), utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm, pelo espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25

UV/Vis[®], pertencente à central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP.

3.4.3. Voltametria Cíclica (CV)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204[®], em que o eletrodo de trabalho consiste de um disco estacionário de platina, sendo o contra-eletrodo de fio de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl). O equipamento foi operado pelo *software* Nova 1.10. As medidas foram realizadas a 25°C, sob atmosfera de nitrogênio, para o caso dos complexos. Os analitos estavam a 1 × 10⁻³ mol L⁻¹ em solução de CH₂Cl₂, com 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte.

Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico e catódico ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$). Os cálculos foram realizados manualmente.

Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.

3.4.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN (¹H e ¹³C) foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃) a 25,0 ± 0,1 °C, por 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).

3.4.5. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos usando um Espectrômetro de EPR Varian E-109®, operando com frequência de ressonância de, aproximadamente, 9 GHz (Banda-X). Este equipamento pertence ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo – IFSC/USP.

As medidas foram realizadas com as amostras sólidas, na forma de pó, que foram acondicionadas em tubos de quartzo introduzidos em uma cavidade retangular de microondas. Utilizando um criostato Oxford® de fluxo contínuo de hélio, a temperatura de análise foi mantida em 5,0 K e os espectros foram obtidos.

As condições de EPR foram modulação de campo de 100 kHz com amplitude de 1,0 mT, poder de microondas de 5 mW, ganho de 1000, campo central 260 mT e velocidade de varredura de 500 mT, tempo constante de 0,128 s e varredura de campo a 4 min coletando 4096 pontos.

As simulações foram feitas com o pacote de programas EasySpin®.

3.4.6. Análise Elementar – CHN

Os dados de análise elementar foram obtidos usando um Analisador Elementar – Perkin Elmer 2400 séries ii® pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQ/USP.

As análises foram realizadas para os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dos complexos.

3.4.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molecular e a distribuição da massa molar dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel usando um

cromatógrafo líquido Shimadzu Proeminence série 20A®, equipado com uma bomba LC-20AD®, um degaseador DGU-20A5®, um módulo de comunicação CBM-20A®, um forno CTO-20A® e um detector RID-10A® conectado a duas colunas PL gel® (5 mm MIXED-C®: 30 cm, Ø = 7.5 mm, com empacotamento de estireno-divinilbenzeno). O tempo de retenção foi calibrado com padrão de poliestireno monodisperso, utilizando THF grau HPLC como eluente, a 40 °C com velocidade de fluxo igual a 1,0 mL min⁻¹. Para as análises, as amostras dos polímeros foram preparadas por solubilização em THF (quando formadas por gravimetria) ou retiradas diretamente da reação para, então, serem diluídas em THF seguindo a proporção 1:10 analito/solvente. Antes das injeções as amostras foram duplamente filtradas em filtros descartáveis de teflon (Ø_{poros} = 0,45 µm). O volume injetado foi de 20 µL.

Os valores das massas moleculares teóricas foram calculados utilizando a seguinte equação: $M_{n,th} = ([Monômero]_0/[Co^{II}]_0) \times (Conversão/100) \times M_{Mmonômero}$. Os cálculos foram realizados manualmente.

Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.

3.4.8. Cromatografia gasosa (GC)

As conversões das reações de polimerização no acompanhamento cinético da CMRP foram determinadas via cromatografia gasosa. O cromatógrafo gasoso utilizado foi um CG-FID Shimadzu GC2010® — pertencente à central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP —, equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax® (100% polietilenoglicol, 30 m × 0,25 µm × 0,25 mm), e configurado com temperatura de injetor em 250 °C, com o forno ajustado inicialmente em 40 °C (isoterma de 1 min), com um primeiro aquecimento a uma razão de 10 °C min⁻¹ até 100 °C (isoterma de 1 min), seguida de um

segundo aquecimento a uma razão de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (isoterma de 5 min), a uma velocidade linear de 34 cm s^{-1} , utilizando N_2 como gás de arraste. O detector (FID) teve sua temperatura ajustada em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando H_2 e ar sintético como gases de queima. Injetou-se $1\text{ }\mu\text{L}$ de amostra com split 1:10.

As amostras foram preparadas por diluição em THF das alíquotas retiradas do meio reacional, seguindo a razão 1:10 analito/solvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e Caracterização

Os ligantes foram obtidos por uma rota clássica de síntese de compostos imínicos, através de uma reação de adição nucleofílica entre uma amina primária e um aldeído.⁹¹⁻⁹³ Em sua maioria, as α -diiminas foram formadas com facilidade e precipitaram diretamente no meio reacional fornecendo compostos de cor amarelada — no caso das aminas aromáticas com grupos alquila substituintes no anel (1a, 1b e 1c) —, de coloração marrom-clara — como a do ligante formado a partir da fenilamina (1d) — ou na forma de cristais brancos — quando as aminas possuíam um grupo R cíclico saturado (1e, 1f, 1g e 1h).

Os complexos foram sintetizados com bons rendimentos a partir da reação de complexação entre o cloreto de cobalto(II) com cada um dos ligantes α -diimínicos, em uma razão de 1:1, respectivamente. As cores dos complexos obtidos são apresentadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Coloração e rendimento dos complexos obtidos.

Complexos	Cor	Rendimento
[CoCl ₂ (Mes-DAB)] 2a	Marrom	65%
[CoCl ₂ (Dipp-DAB)] 2b	Marrom	84%
[CoCl ₂ (Dipp*-DAB)] 2c	Verde	77%
[CoCl ₂ (Ph-DAB)] 2d	Púrpura	86%
[CoCl ₂ (c-Pent-DAB)] 2e	Verde	90%
[CoCl ₂ (c-Hex-DAB)] 2f	Verde	79%
[CoCl ₂ (c-Hept-DAB)] 2g	Verde	87%
[CoCl ₂ (c-Oct-DAB)] 2h	Verde	81%

Os complexos sintetizados são solúveis em acetona, THF e clorofórmio, sendo que são parcialmente solúveis em diclorometano e insolúveis em éter etílico e hexano, além de sofrerem decomposição em água.

Segundo a literatura, complexos de cobalto(II) com ligantes α -diiminas podem ser manipulados ao ar, em sua forma sólida, sem apreciável decomposição, entretanto, quando em solução, decompõem-se lentamente.⁵³

Os dados de caracterização por análise elementar, ressonância paramagnética eletrônica e voltametria cíclica para os complexos 2e e 2g não são apresentados neste texto, pois ainda não havia sido possível proceder com essas análises.

4.1.1. Caracterização por RMN de ^1H e ^{13}C

Com a finalidade de confirmar a estrutura das α -diiminas sintetizadas, foram analisados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dessas moléculas.

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

Na Tabela 2, na Figura 1 e Figura 2 estão apresentados os valores dos deslocamentos químicos obtidos dos espectros de ressonância para o ligante **1a**.

Como pode ser observado, os sinais dos hidrogênios dos grupos metílicos substituintes no anel aromático, foram identificados em 2,16 e 2,30 ppm, sendo que o primeiro deslocamento químico é obtido da ressonância dos substituintes *orto* e *orto'* (a), enquanto que o segundo é

proveniente da ressonância do substituinte na posição *para* (b). Ambos sinais foram obtidos como singletos, assim como relatado na literatura.⁵²

Seguindo a ordem crescente de acidez, temos os hidrogênios ligados aos carbonos nas posições 3 e 5 do anel aromático (c), o singlete proveniente destes hidrogênios situa-se em 6,91 ppm.

Tabela 2. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1a**.

Composto	Grupo	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
Mes-DAB (1a)	<i>orto</i> -CH ₃	s 2,16 (a)	s 18,20 (a)
	<i>para</i> -CH ₃	s 2,30 (b)	s 20,76 (b)
	<i>orto</i> -C	—	s 126,55 (c)
	<i>meta</i> -CH	s 6,91 (c)	s 128,98 (d)
	<i>para</i> -C	—	s 134,25 (e)
	<i>ipso</i> -C	—	s 147,44 (f)
	HC=N	s 8,10 (d)	s 163,48 (g)

Por fim, o sinal em 8,10 ppm é atribuído aos hidrogênios mais ácidos desta molécula que estão ligados aos grupos azometina.

Ao analisar o espectro de RMN de ^{13}C deste ligante observa-se que além, dos grupos ressonantes anteriores, apresentam sinais agora, outros três grupos. Os dois primeiros sinais do espectro continuam sendo os dos grupos metila, que possuem os carbonos com os núcleos mais blindados da molécula; as metilas *o,o'* (a) estão em 18,20 ppm e as metilas *p* (b)

encontram-se em 20,76 ppm. O espectro apresenta em sequência os sinais dos carbonos que compõem o anel aromático, sendo a ordem crescente de acidez: carbonos da posição 2,6 (c) em 126,55 ppm, carbonos da posição 3,5 (d) em 128,98 ppm, carbonos da posição 4 (e) e 1 (f) com deslocamentos iguais a 134,25 e 147,44 ppm, respectivamente.

No espectro de RMN de ^{13}C , assim como no de ^1H , os grupos azometina (g) continuam sendo os grupos mais ácidos, ou seja, com núcleos mais desblindados, tendo seu sinal atribuído em 163,48 ppm.

As atribuições dos deslocamentos químicos para este composto foram feitas de acordo com o que é proposto por Arduengo III et al.⁵⁷ e Jia et al.⁵²

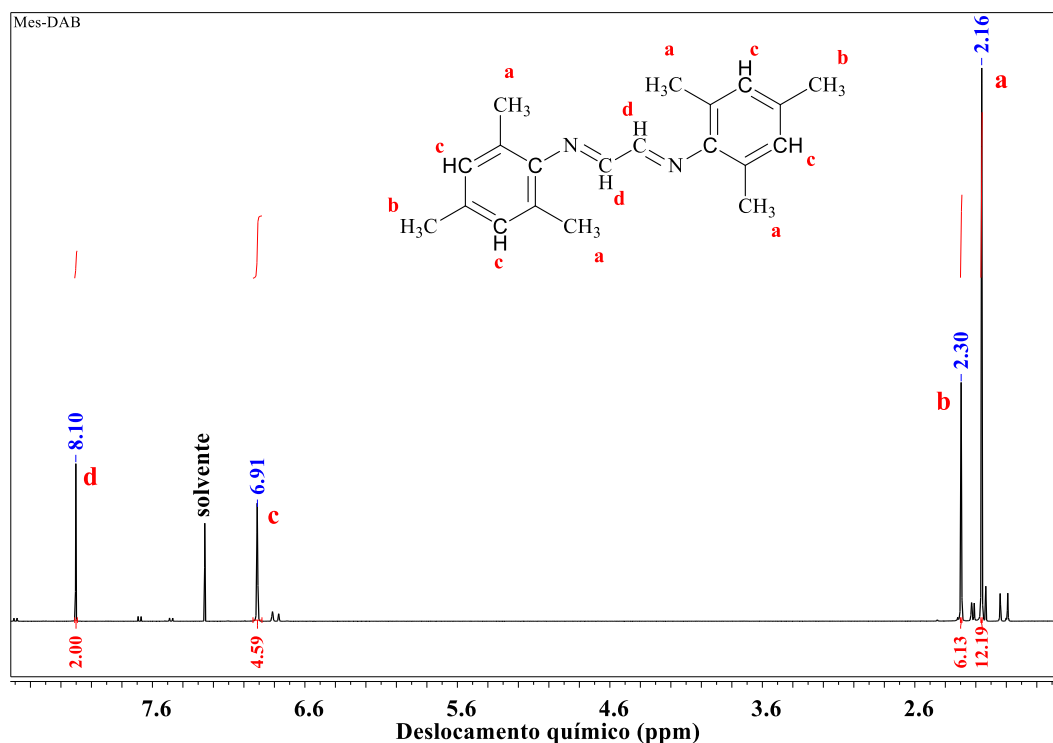


Figura 1. Espectro de RMN ^1H do ligante **1a**.

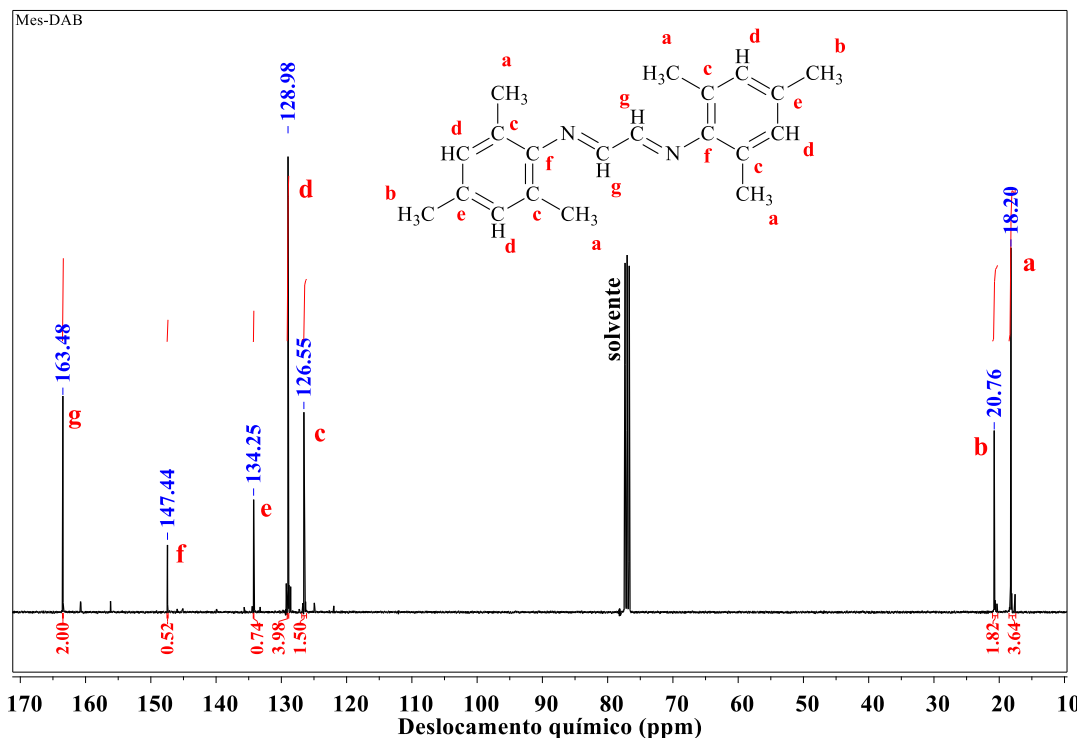


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C do ligante **1a**.

Pode-se encontrar na Tabela 3, na Figura 3 e Figura 4 os valores dos deslocamentos químicos obtidos dos espectros de ressonância para o ligante **1b**.

Os primeiros sinais que aparecem no espectro de RMN de próton deste ligante são o dos grupos pertencentes ao substituinte isopropil nas posições 2 e 6 dos anéis aromáticos: metilas (a) em 1,20 ppm e metino (b) em 2,94 ppm. Estes sinais são seguidos daqueles pertencentes aos hidrogênios na posição 4 (c) com deslocamento igual a 7,17 ppm, dos hidrogênios nas posições 3 e 5 (d) em 7,18 ppm e dos hidrogênios ligados aos C=N (e) que aparecem em 8,10 ppm.

No espectro de RMN de ^{13}C tem-se os sinais das metilas (a) e metino (b) sendo atribuídos em 23,36 e 28,03 ppm, respectivamente. Para os

carbonos das posições 3 e 5 (c), 4 (d), 2 e 6 (e) e 1 (f) dos anéis, os deslocamentos foram identificados em 123,15, 125,09, 136,69 e 147,99 ppm, nesta ordem. Como último grupo ressonante, apresentam-se as azometinas (g) em 163,07 ppm.

Também para este composto, as atribuições dos deslocamentos químicos para cada grupo foram feitas de acordo com o que é proposto na literatura.^{52,57}

Tabela 3. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1b**.

Composto	Grupo	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
Dipp-DAB (1b)	-CH(<u>CH</u> ₃)	<i>d</i> 1,20 (a)	<i>s</i> 23,36 (a)
	- <u>CH</u> (CH ₃)	<i>quint</i> 2,94 (b)	<i>s</i> 28,03 (b)
	<i>para</i> -CH	<i>t</i> 7,17 (c)	<i>s</i> 125,09 (d)
	<i>meta</i> -CH	<i>d</i> 7,18 (d)	<i>s</i> 123,15 (c)
	<i>orto</i> -C	—	<i>s</i> 136,69 (e)
	<i>ipso</i> -C	—	<i>s</i> 147,99 (f)
	HC=N	<i>s</i> 8,10 (e)	<i>s</i> 163,07 (g)

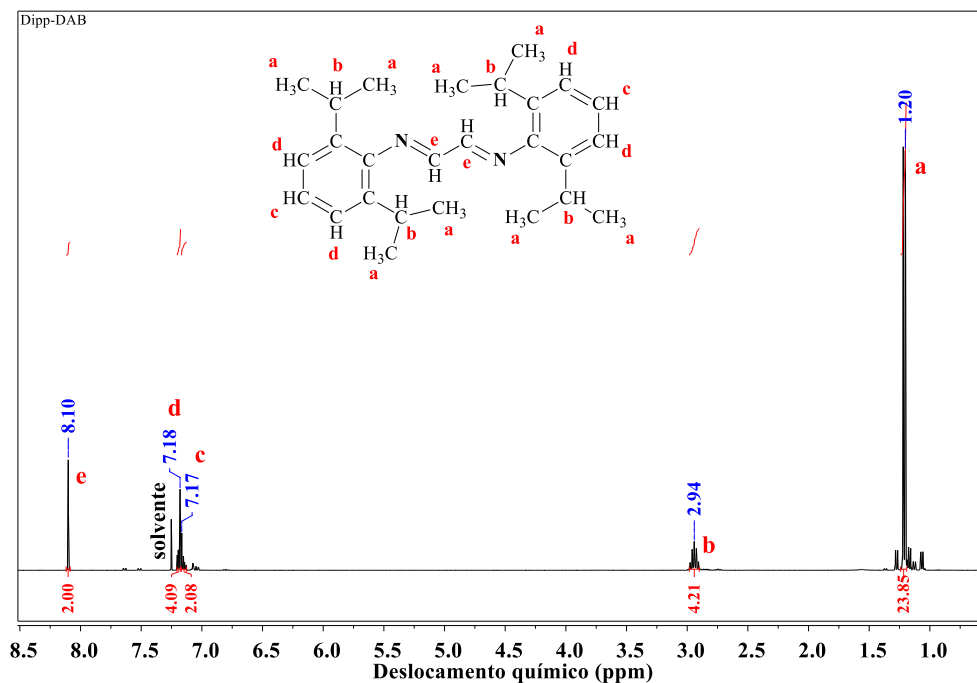


Figura 3. Espectro de RMN ¹H do ligante **1b**.

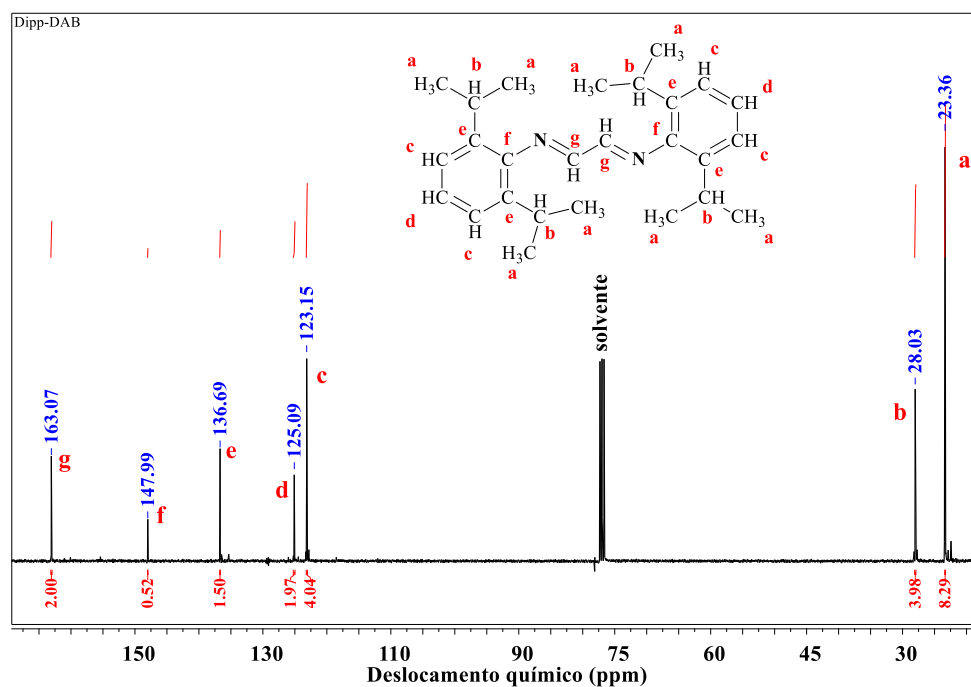


Figura 4. Espectro de RMN ¹³C do ligante **1b**.

Na Tabela 4, na Figura 5 e Figura 6 podem ser encontrados os valores dos deslocamentos químicos obtidos dos espectros de ressonância para o ligante **1c**.

Para os sinais dos hidrogênios ressonantes nesta molécula, o espectro de RMN de ^1H apresentou os seguintes deslocamentos que foram atribuídos em 2,01 ppm para o grupo metila substituído na posição 4 dos anéis aromáticos (a), em 5,45 ppm para os grupos metino dos substituintes nas posições 2 e 6 dos anéis (b) e em 6,38 ppm para os hidrogênios das posições 3 e 5 (c).

Na região entre 7,08 e 7,27 ppm, deste mesmo espectro, encontram-se os hidrogênios das posições 4, 2,6 e 3,5 dos anéis aromáticos do substituinte $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, no entanto, como esta é uma região conflituosa do espectro, não foi possível separá-los com eficiência para a devida atribuição individual, sendo, por este modo, todos identificados pela letra (d). Por fim, atribuiu-se em 7,29 ppm o singlete pertencente aos hidrogênios ligados às azometinas.

Em relação à investigação do RMN de ^{13}C deste ligante, a atribuição de todos os grupos pode ser feita com sucesso e a identificação dos mesmos é apresentada como segue.

Os singletos em 21,00 e 52,38 ppm são provenientes da ressonância dos núcleos dos carbonos metílicos (a), substituídos na posição 4 dos anéis aromáticos, e metino (b), pertencente ao substituinte $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, respectivamente.

Os carbonos dos anéis aromáticos de $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, tiveram seus sinais identificados e atribuídos em: 126,57 ppm para os carbonos da posição 4 (c), 128,46 ppm para os carbonos das posições 2 e 6 (e), 129,53 ppm para aqueles das posições 3 e 5 (h) e 142,76 ppm para os da posição 1.

Além disso, tem-se os carbonos do anel principal — anel onde os substituintes estão ligados. Estes também em ordem crescente de acidez, apresentam sinais em 128,24 ppm os carbonos das posições 3 e 5 (d), 129,03 ppm os carbonos das posições 2 e 6 (f), 129,24 ppm os carbonos da posição 4 (g) e 139,63 ppm os carbonos da posição 1.

Tabela 4. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1c**.

Composto	Posição	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
Dipp*-DAB (1c)	<i>para</i> -CH ₃	s 2,01 (a)	s 21,00 (a)
	-CH(C ₆ H ₅) ₂	s 5,45 (b)	s 52,38 (b)
	<i>para</i> -CH ₃ (substituintes)	<i>m</i> 7,08–7,27 (d)	s 126,57 (c)
	<i>meta</i> -CH	s 6,38 (c)	s 128,24 (d)
	<i>orto</i> -CH (substituintes)	<i>m</i> 7,08–7,27 (d)	s 128,46 (e)
	<i>orto</i> -C	—	s 129,03 (f)
	<i>para</i> -C	—	s 129,24 (g)
	<i>meta</i> -CH (substituintes)	<i>m</i> 7,08–7,27 (d)	s 129,53 (h)
	<i>ipso</i> -C	—	s 139,63 (i)
	<i>ipso</i> -C (substituintes)	—	s 142,76 (j)
	HC=N	s 7,29 (e)	s 143,78 (k)

Como nos demais espectros, tem-se também como último sinal aquele atribuível às azometinas (k), sendo identificado em 143,78 ppm.

Para os espectros de ressonância deste composto, as atribuições foram feitas de acordo com o que é proposto por Markó et al.⁵⁸ e Long et al.⁶⁷

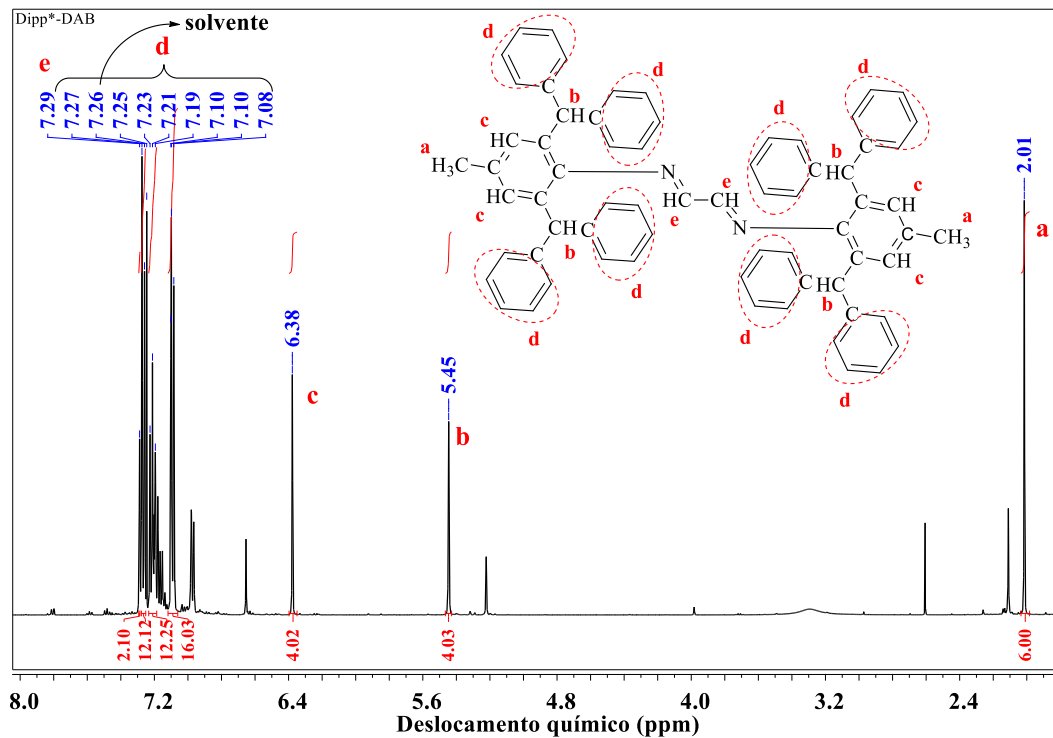


Figura 5. Espectro de RMN ¹H do ligante **1c**.

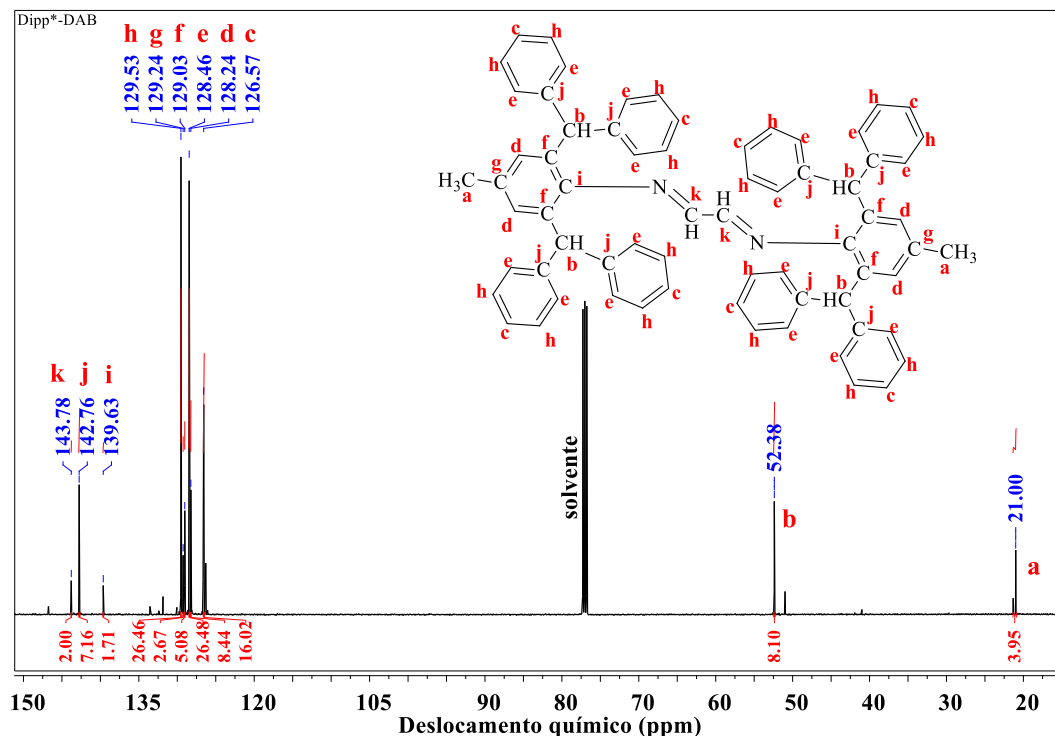


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C do ligante **1c**.

Os deslocamentos químicos para os espectros de ressonância do ligante **1d** são apresentados na Tabela 5, na Figura 7 e Figura 8.

De acordo com o que pode ser observado, os hidrogênios menos ácidos desta molécula são aqueles pertencentes às posições *meta* e *meta'* (a), apresentando sinais em 6,83 ppm, estes são seguidos dos hidrogênios *para* (b), em 7,05 ppm, e hidrogênios das azometinas (c), em 7,26 ppm. Por fim, têm-se os hidrogênios ressonantes da posição *orto* e *orto'* (d), com deslocamento químico igual a 7,31 ppm.

Ao analisar-se o espectro de RMN ^{13}C puderam ser identificados com sucesso todos os carbonos dessa molécula, e suas atribuições foram feitas como seguem.

Os sinais que aparecem em 121,27, 127,92 e 129,67, são atribuíveis, respectivamente, aos carbonos *orto* e *orto'* (a), *para* (b), *meta* e *meta'* (c).

Estes são seguidos pelos carbonos das azometinas (d), ressonando em 150,06 ppm, e dos carbonos pertencentes à posição *ipso*, em 159,93 ppm.

Essas atribuições foram feitas e estão em concordância com aquelas apresentadas na literatura por Jia et al.⁵² e Nourmohammadian et al.⁵⁹

Tabela 5. Valores de deslocamento químico para RMN ¹H e ¹³C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1d**.

Composto	Posição	Sinal / δ ¹ H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ¹³ C (ppm) (átomo)
Ph-DAB (1d)	<i>orto</i> -CH	<i>t</i> 7,31 (d)	<i>s</i> 121,27 (a)
	<i>para</i> -CH	<i>t</i> 7,05 (b)	<i>s</i> 127,92 (b)
	<i>meta</i> -CH	<i>q</i> 6,83 (a)	<i>s</i> 129,67 (c)
	HC=N	<i>s</i> 7,26 (c)	<i>s</i> 150,06 (d)
	<i>ipso</i> -C	—	<i>s</i> 159,93 (e)

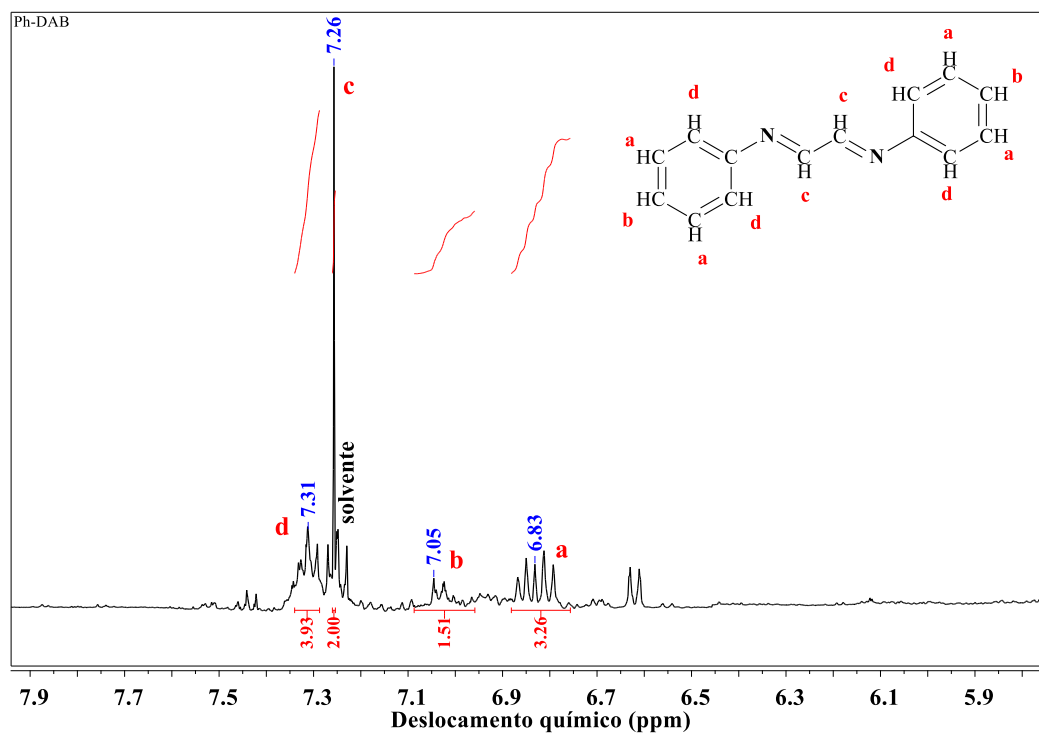


Figura 7. Espectro de RMN ^1H do ligante **1d**.

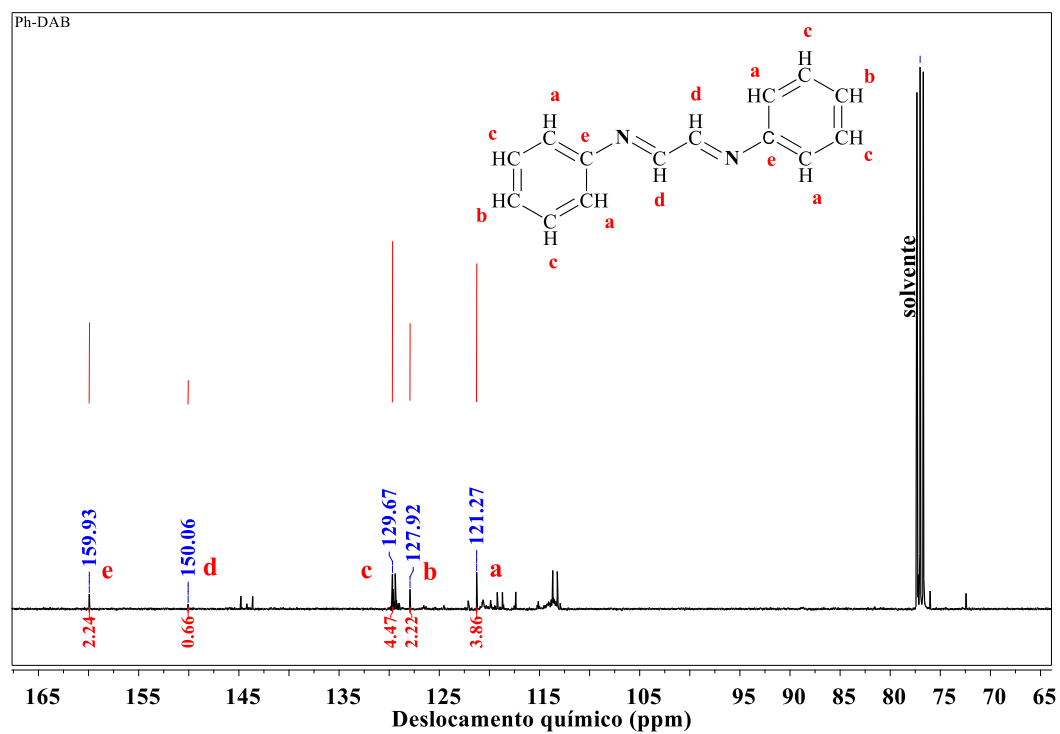


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do ligante **1d**.

São apresentados na Tabela 6, na Figura 9 e Figura 10 os valores dos deslocamentos químicos para os espectros de ressonância do ligante **1e**.

Com relação à investigação do espectro de RMN de ^1H deste ligante é possível perceber que os hidrogênios pertencentes à posição 3,4 do ciclopentil (a) apresentam sinais com deslocamento na região entre 1,65 – 1,70 ppm, enquanto que aqueles ligados aos carbonos 2 e 5 (b) tem seus sinais na região entre 1,83 – 1,88 ppm. Os hidrogênios ligados aos carbonos 1 (c) ressonam em 3,73 ppm, seguidos pelos hidrogênios pertencentes às azometinas (d), em 7,92 ppm.

Da análise do espectro de RMN de ^{13}C procedeu-se com a atribuição em 24,75 e 34,38 ppm, respectivamente, dos carbonos 3,4 (a) e 2,5 (b) do ciclopentil. Os sinais pertencentes aos carbonos 1 (c) e azometínico (d), foram identificados em 71,41 e 160,03 ppm, nessa ordem.

Tabela 6. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1e**.

Composto	Posição	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
c-Pent- DAB (1e)	3,4-CH ₂	m 1,65-1,70 (a)	s 24,75 (b)
	2,5-CH ₂	m 1,83-1,88 (b)	s 34,38 (c)
	1-CH	q 3,73 (c)	s 71,41 (d)
	HC=N	s 7,92 (d)	s 160,03 (e)

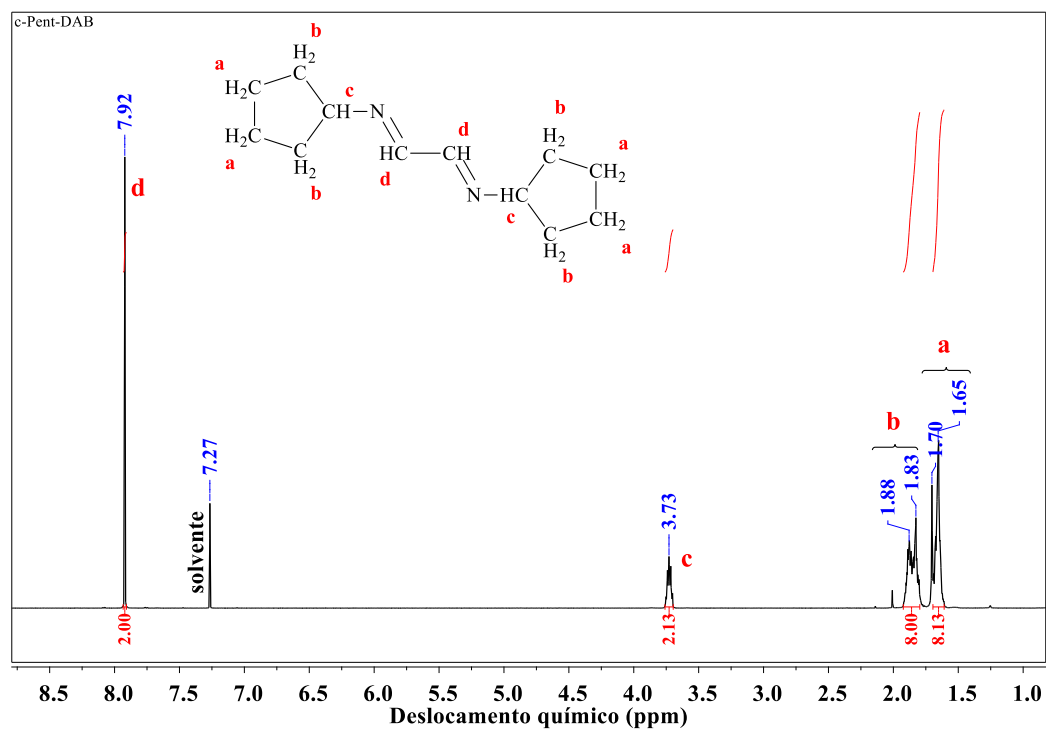


Figura 9. Espectro de RMN ¹H do ligante **1e**.

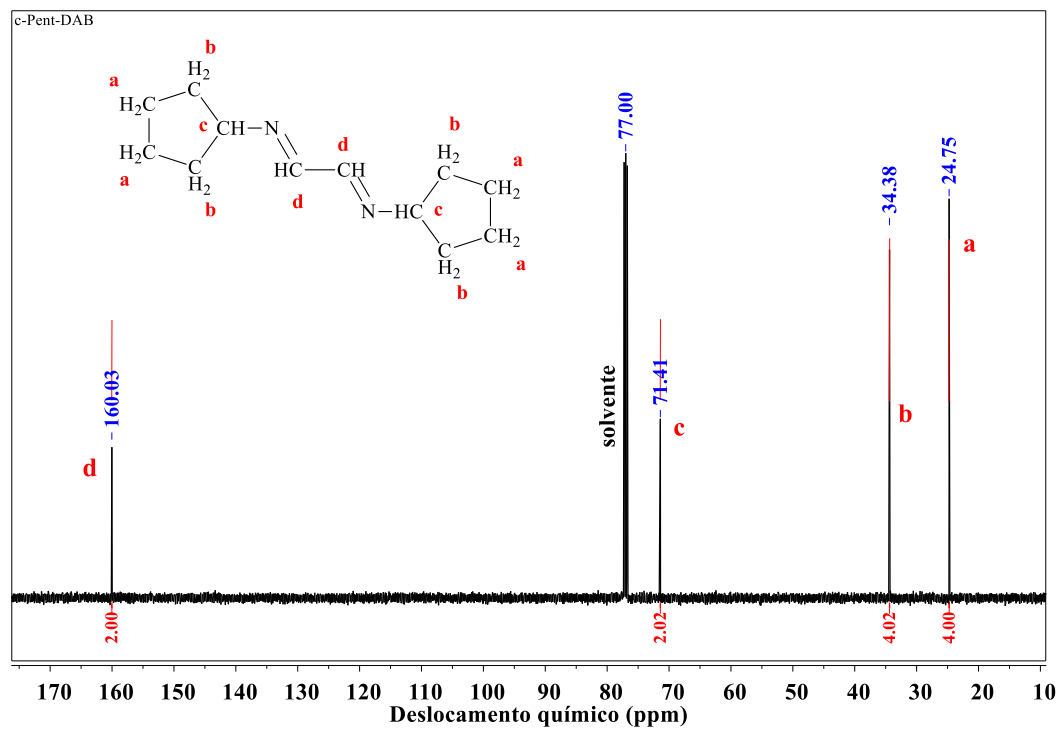


Figura 10. Espectro de RMN ¹³C do ligante **1e**.

Na Tabela 7 e nas Figura 11 e Figura 12 podem ser encontrados os valores dos deslocamentos químicos para o ligante **1f**.

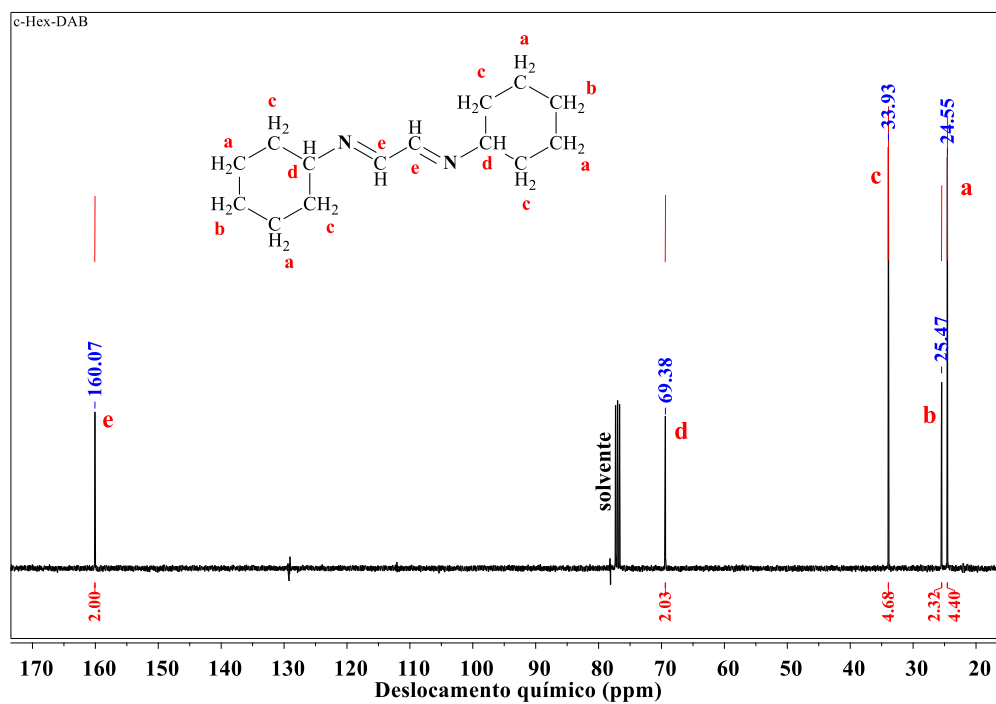
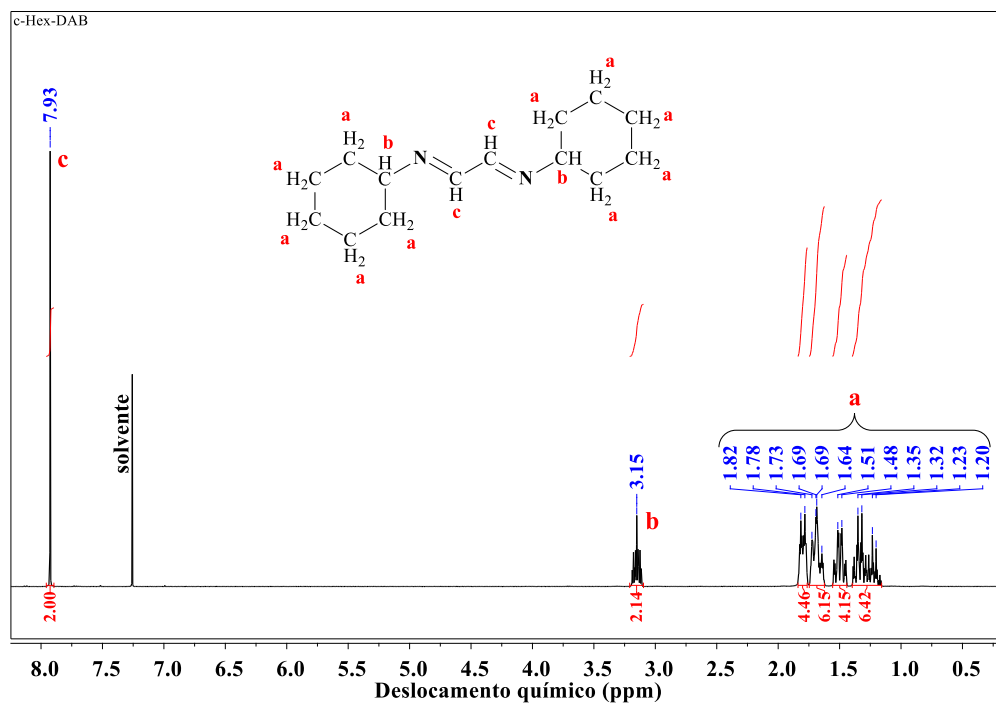
O espectro de RMN de ^1H dessa molécula, apresentou na região entre 1,20 – 1,82 ppm os hidrogênios ligados aos carbonos 3,5, 4 e 2,6 do cicloexil, por esses hidrogênios estarem em uma região conflituosa do espectro, a separação de seus sinais não se deu de forma satisfatória, sendo, deste modo, todos identificados pela letra (a).

Os sinais com deslocamentos químicos iguais a 3,15 e 7,93 ppm são atribuíveis, respectivamente, aos hidrogênios da posição 1 (b) e das azometinas (c).

Com relação aos sinais apresentados no espectro de RMN de ^{13}C do ligante **1f**, foi possível atribuir em 24,55 ppm o sinal dos carbonos 3,5 (a) e em 22,47 ppm o sinal dos carbonos da posição 4 (b). Com relação aos carbonos da posição 1 e os das azometinas, seus sinais foram identificados em 33,93 e 69,38 ppm, respectivamente.

Tabela 7. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1f**.

Composto	Posição	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
c-Hex-DAB (1f)	3,5-CH ₂	m 1,20-1,82 (a)	s 24,55 (a)
	4-CH ₂	m 1,20-1,82 (a)	s 25,47 (b)
	2,6-CH ₂	m 1,20-1,82 (a)	s 33,93 (c)
	1-CH	q 3,15 (b)	s 69,38 (d)
	HC=N	s 7,93 (c)	s 160,07 (e)



Os valores de deslocamento químico referentes aos espectros de RMN do ligante **1g**, podem ser encontrados na Tabela 8, na Figura 13 e Figura 14.

Como pode ser observado, na região entre 1,71 – 1,73 ppm encontram-se os sinais provenientes dos hidrogênios ligados aos carbonos 3 e 6 do cicloetil (c). Já os hidrogênios das posições 4,5 (b) e 2,7 (a) ressonam entre 1,59 – 1,61 e 1,49 – 1,51 ppm, respectivamente.

Em 3,15 ppm pode ser identificado o sinal pertencente aos hidrogênios da posição 1 (d), enquanto que aqueles ligados ao carbono da azometina (e) aparecem em 7,87 ppm.

Analisando o espectro de RMN de ^{13}C deste ligante, observa-se, em ordem crescente de acidez, os carbonos 3,6 (a), em 24,53 ppm, 4,5 (b), em 28,52 ppm, 2,7 (c) e 1 (d), em 35,96 e 71,98, nessa ordem. Estes são seguidos pelo sinal dos carbonos azometínicos (e), atribuíveis em 159,31 ppm.

Tabela 8. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1g**.

Composto	Posição	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
c-Hept-DAB (1g)	3,6-CH ₂	m 1,71-1,73 (c)	s 24,53 (a)
	4,5-CH ₂	m 1,59-1,61 (b)	s 28,52 (b)
	2,7-CH ₂	m 1,49-1,51 (a)	s 35,96 (c)
	1-CH	q 3,32 (b)	s 71,98 (d)
	HC=N	s 7,87 (c)	s 159,31 (e)

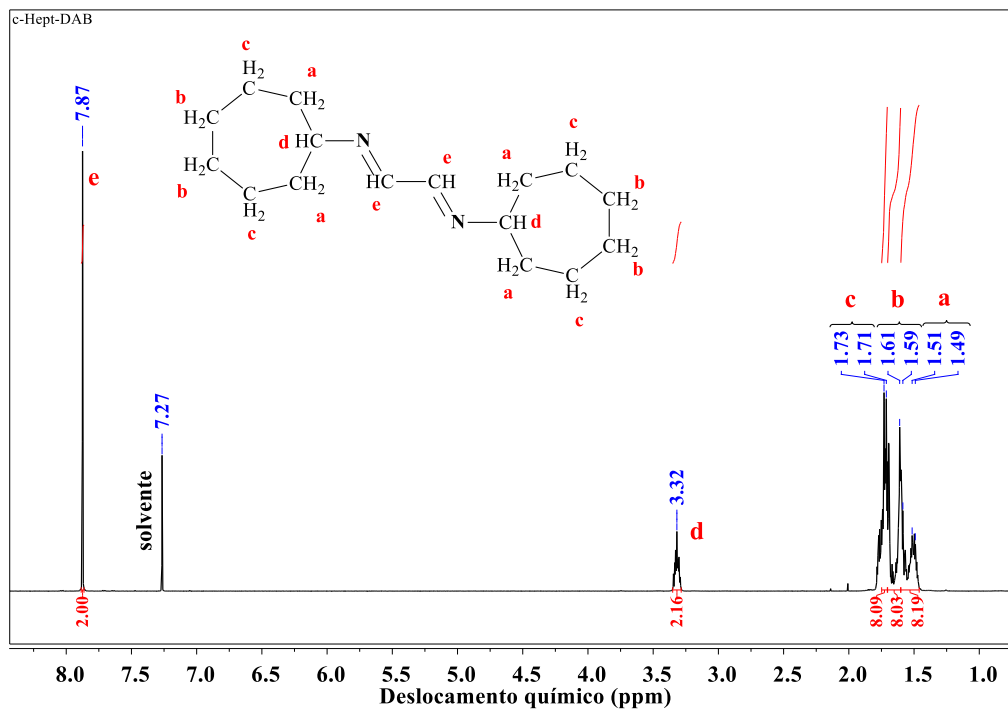


Figura 13. Espectro de RMN ¹H do ligante **1g**.

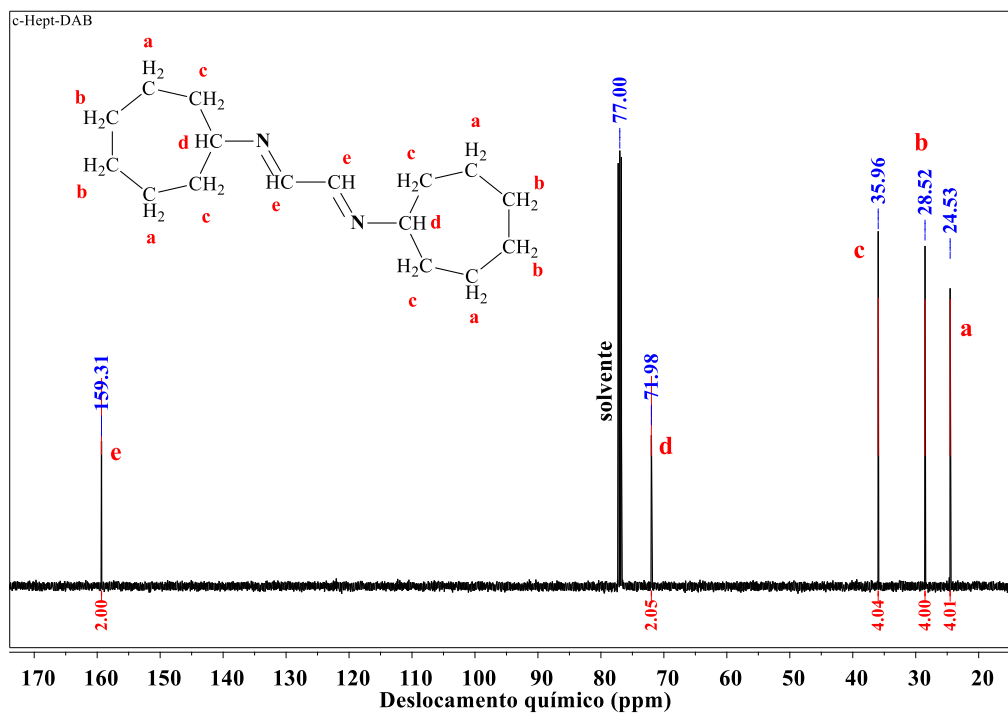


Figura 14. Espectro de RMN ¹³C do ligante **1g**.

Encontram-se na Tabela 9, na Figura 15 e Figura 16 os valores de deslocamento químico para os espectros de RMN do ligante **1h**.

Da análise dos RMN de ^1H , puderam ser identificados na região entre 1,54 – 1,80 ppm, os hidrogênios pertencentes às posições 3,7, 5, 4,6 e 2,8 do ciclooctil, como esses multipletos aparecem todos juntos, não foi atribuí-los separadamente, sendo apresentados, então, todos juntos (a). Os hidrogênios mais deslocados são aqueles ligados ao carbono 1 (b), em 3,35 ppm, e aos grupos azometina (c), em 7,89 ppm.

O RMN de ^{13}C deste ligante, assim como para os demais, é bem claro e a identificação dos carbonos deu-se de forma muito satisfatória. Em 23,92 ppm tem-se o sinal dos carbonos 3 e 7 (a), em 25,65 ppm os carbonos da posição 5 (b), seguidos dos carbonos das posições 4,6 (c) e 2,8 (d), em 27,28 e 33,52 ppm, respectivamente. Em 71,17 e 159,31 ppm ressonam os carbonos 1 (e) e azometínicos (f), nesta ordem.

Tabela 9. Valores de deslocamento químico para RMN ^1H e ^{13}C representados seguindo os grupos químicos ressonantes do ligante **1h**.

Composto	Posição	Sinal / δ ^1H (ppm) (átomo)	Sinal / δ ^{13}C (ppm) (átomo)
c-Oct-DAB (1h)	3,7-CH ₂	m 1,54-1,80 (a)	s 23,92 (a)
	5-CH ₂	m 1,54-1,80 (a)	s 25,65 (b)
	4,6-CH ₂	m 1,54-1,80 (a)	s 27,28 (c)
	2,8-CH ₂	m 1,54-1,80 (a)	s 33,52 (d)
	1-CH	q 3,35 (b)	s 71,17 (e)
	HC=N	s 7,89 (c)	s 159,31 (f)

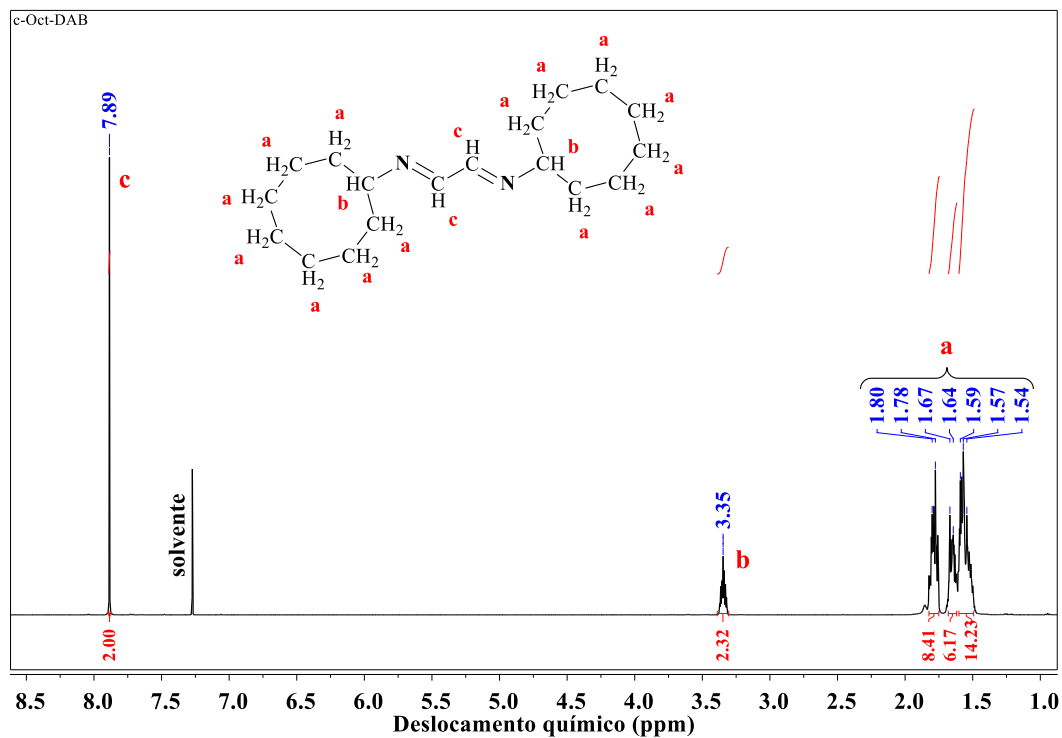


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do ligante 1h.

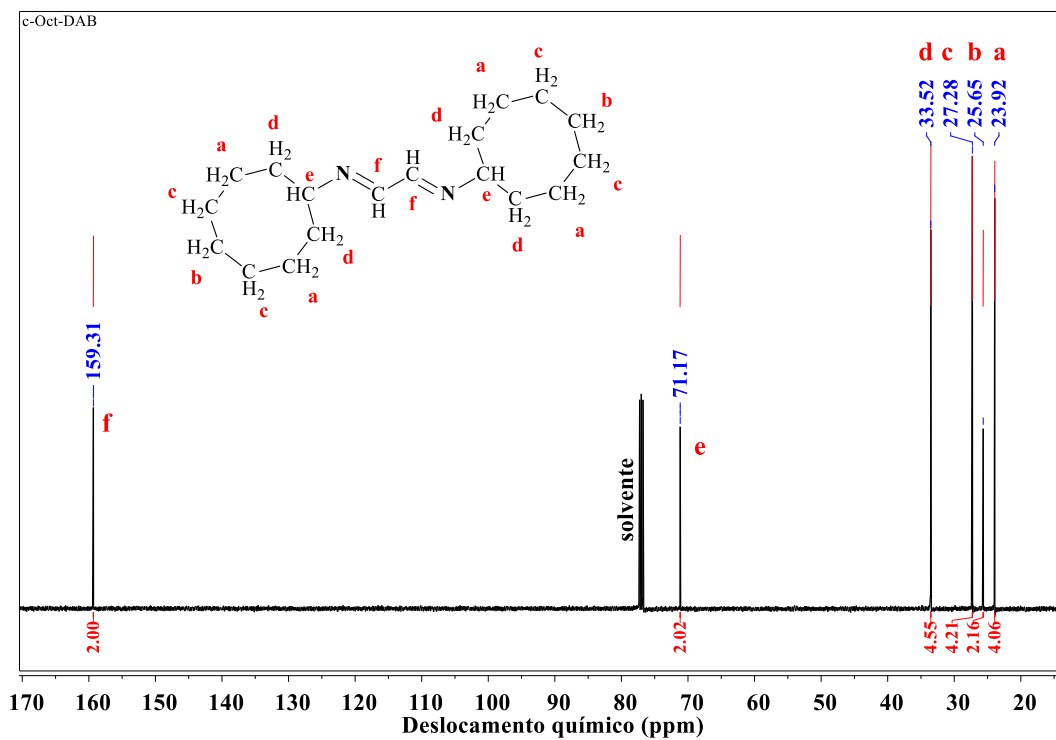


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do ligante 1h.

Os resultados aqui obtidos pela análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para os ligantes **1a-h**, foram apresentados em concordância com o que é expresso na literatura e podem ser comparados com os demais dados espectrais. Com isso, pode-se confirmar a estrutura proposta para os ligantes diimínicos sintetizados.

4.1.2. Análise Elementar – CHN

A determinação das porcentagens dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos complexos, foi realizada via análise elemental. As porcentagens experimentais e teóricas obtidas estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores experimentais e teóricos para a análise elemental (CHN) dos complexos **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2f** e **2h**.

Complexo	Fórmula			
	Molecular	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio
2a	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	56,79 (56,89)*	5,78 (5,73)	6,60 (6,63)
2b	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	61,41 (61,66)	7,26 (7,17)	5,62 (5,53)
2c	$\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	78,89 (79,22)	5,21 (5,47)	2,67 (2,72)
2d	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	49,68 (49,73)	3,61 (3,58)	8,28 (8,29)
2f	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	48,12 (48,02)	6,89 (6,91)	8,13 (8,00)
2h	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$	53,18 (53,21)	8,02 (7,94)	6,87 (6,89)

*Os valores entre parênteses são as porcentagens teóricas

Como é possível observar pela comparação dos valores apresentados, as porcentagens obtidas experimentalmente estão condizentes com aquelas previstas, confirmando a fórmula molecular apresentada e indicando que ocorreu a coordenação de apenas uma α -diimina.

4.1.3. Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier

A espectroscopia na região do IV permite verificar a formação dos ligantes desejados como também coletar indícios a respeito da complexação dos mesmos ao centro de coordenação do cobalto(II).

De acordo com a literatura, para compostos imínicos, a vibração que fornece o maior indicativo, tanto da formação dos ligantes quanto da possível coordenação dos nitrogênios ao centro metálico, é o estiramento da ligação do grupo azometina ($C=N$), além, é claro, das demais vibrações, características de cada um dos substituintes.⁶¹

Outra resposta que pode corroborar com a observação anterior, e fornecer indícios mais consistentes sobre a complexação das α -diiminas ao centro metálico do cobalto, é o aparecimento de bandas ocasionadas pela vibração de estiramento das ligações $Co-N$ e $Co-Cl$ que aparecem em regiões do espectro abaixo de 400 cm^{-1} .

Na Tabela 11 estão sumarizados os valores obtidos para as referidas vibrações de estiramento tanto nos ligantes livres quanto nos complexos.

Como pode ser observado na Figura 17 à Figura 24, o espectro FTIR dos ligantes não apresenta bandas referentes aos grupos carbonila ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) e amino ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), e a ausência dessas, bem como a presença da banda atribuída a $\nu(C=N)$, confirmam a formação da diimina pela adição do grupo amino ao grupo aldeído.

A vibração de estiramento do grupo C=N para os ligantes aparece na região entre 1660 – 1600 cm⁻¹, e, como também é possível observar nesses espectros, essa mesma vibração é deslocada para diferentes números de onda quando o ligante está complexado ao centro metálico.

A literatura prevê que esse deslocamento pode ocorrer tanto para regiões de maior quanto de menor energia.^{51,52,62} No caso deste trabalho, a vibração de interesse nos complexos, pode ser encontrada dentro da região de 1630 – 1590 cm⁻¹, indicando assim que a coordenação dos nitrogênios pode ter realmente ocorrido.

Tabela 11. Valores das bandas características do espectro no IV e do espectro eletrônico na região do UV-Vis.

Ligantes livres / Complexos	IR (cm ⁻¹)		UV-Vis (nm)	
	Ligante	Complexo	Ligante	Complexo
1a / 2a	1612 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1593 $\nu(\text{C}=\text{N})$	236 ($\pi-\pi^*$)	234 ($\pi-\pi^*$)
		343 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	259 ($n-\pi^*$)	326 (LMCT)
		312 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$	365 ($\pi-\pi^*$)	502 (MLCT)
		280 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		592 ($d\pi-\pi^*$)
1b / 2b	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1600 $\nu(\text{C}=\text{N})$	231 ($\pi-\pi^*$)	231 ($\pi-\pi^*$)
		310 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	256 ($n-\pi^*$)	323 (LMCT)
		300 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$	357 ($\pi-\pi^*$)	406 ($\pi-\pi^*$)
		279 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		597 (MLCT) 631 ($d\pi-\pi^*$)
1c / 2c	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1600 $\nu(\text{C}=\text{N})$	231 ($\pi-\pi^*$)	231 ($\pi-\pi^*$)
		310 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	256 ($n-\pi^*$)	323 (LMCT)
		300 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$	357 ($\pi-\pi^*$)	406 ($\pi-\pi^*$)
		279 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		597 (MLCT) 631 ($d\pi-\pi^*$)

1d / 2d	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1630 $\nu(\text{C}=\text{N})$	231 ($\pi-\pi^*$)	231 ($\pi-\pi^*$)
		312 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	259 ($n-\pi^*$)	260 (LMCT)
		297 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$	297 ($\pi-\pi^*$)	292 ($\pi-\pi^*$)
		279 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		521 (MLCT)
				626 ($d\pi-\pi^*$)
1e / 2e	1615 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1644 $\nu(\text{C}=\text{N})$	234 ($\pi-\pi^*$)	232 ($\pi-\pi^*$)
		312 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	278 ($n-\pi^*$)	296 (LMCT)
		286 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$		349 (MLCT)
		262 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		627 ($d\pi-d\pi^*$)
				664 ($d\pi-d\pi^*$)
1f / 2f	1642 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$	230 ($\pi-\pi^*$)	230 ($\pi-\pi^*$)
		350 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	265 ($n-\pi^*$)	256 (LMCT)
		334 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$		419 (MLCT)
		287 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		598 ($d\pi-d\pi^*$)
				650 ($d\pi-d\pi^*$)
1g / 2g	1622 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1608 $\nu(\text{C}=\text{N})$	238 ($\pi-\pi^*$)	241 ($\pi-\pi^*$)
		312 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	281 ($n-\pi^*$)	291 (LMCT)
		298 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$		345 (MLCT)
		284 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		629 ($d\pi-d\pi^*$)
				663 ($d\pi-d\pi^*$)
2h / 2h	1624 $\nu(\text{C}=\text{N})$	1593 $\nu(\text{C}=\text{N})$	230 ($\pi-\pi^*$)	230 ($\pi-\pi^*$)
		314 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{Cl})$	279 ($n-\pi^*$)	298 (LMCT)
		300 $\nu_{\text{s}}(\text{Co}-\text{Cl})$		347 (MLCT)
		283 $\nu_{\text{as}}(\text{Co}-\text{N})$		627 ($d\pi-d\pi^*$)
				664 ($d\pi-d\pi^*$)
				693 ($d\pi-d\pi^*$)

O deslocamento da região de vibração da azometina é um bom parâmetro para inferir sobre a coordenação, pois a ligação π $\text{C}=\text{N}$ é, diretamente, a mais afetada pela formação da ligação σ $\text{Co}-\text{N}$. Além da maior rigidez gerada pela mudança da conformação do ligante — de E-s-trans-E para E-s-cis-E — há ainda o fator eletrônico, as α -diiminas são ótimos aceptores π e permitem que haja retrodoação dos orbitais $d\pi$ do

cobalto para os orbitais $p\pi^*$ da azometina, causando, assim, mudança na energia necessária para ocasionar a vibração da ligação C=N.⁶³

Para dar base à afirmação de que a α -diimina está mesmo complexada ao centro metálico do cobalto(II) e que os cloretos permanecem na esfera de coordenação, há que se observar as bandas fornecidas pelas vibrações de estiramento das ligações Co—N e Co—Cl nos referidos espectros.

Como era de se esperar, essas bandas adicionais puderam ser identificadas e encontram-se nas regiões de 260 – 290 cm^{-1} para $\nu(\text{Co—N})$ e 300 – 345 cm^{-1} para ν_s e $\nu_{as}(\text{Co—Cl})$, assim como estão atribuídas na Tabela 11.

Esperava-se que, assim como apareceram duas bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação Co—Cl, aparecessem também duas bandas da mesma natureza para os estiramentos da ligação Co—N, no entanto, apenas uma banda é observada. A segunda é, possivelmente, muito menos intensa que a primeira e, por isso, não é detectada ou deve estar abaixo de 200 cm^{-1} .

Essas atribuições estão em concordância com àquelas relatadas na literatura para complexos tetraédricos.^{51,53,54,62}

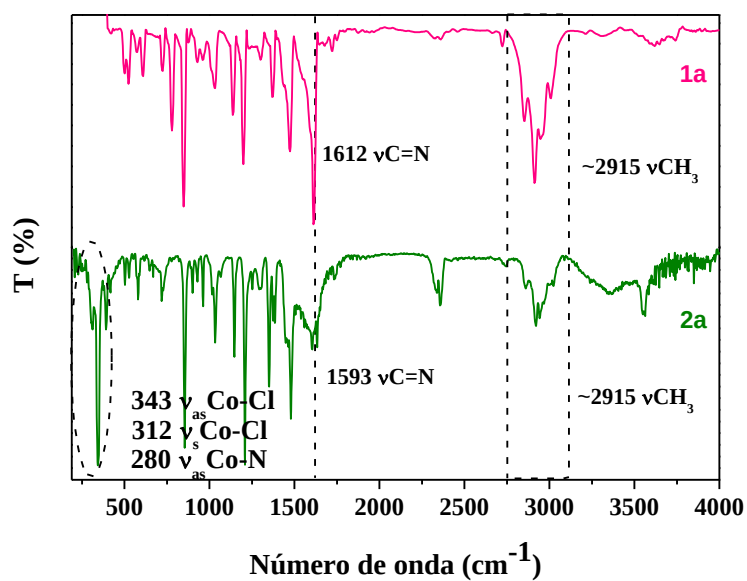


Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1a e 2a.

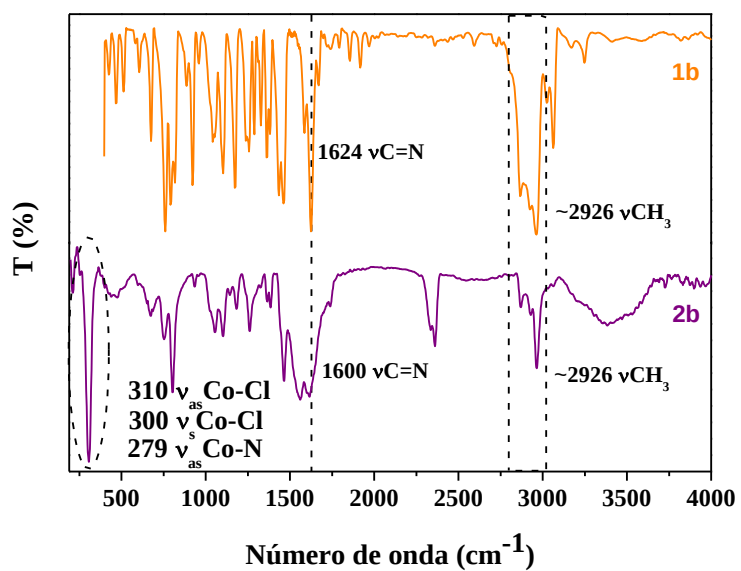


Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos 1b e 2b.

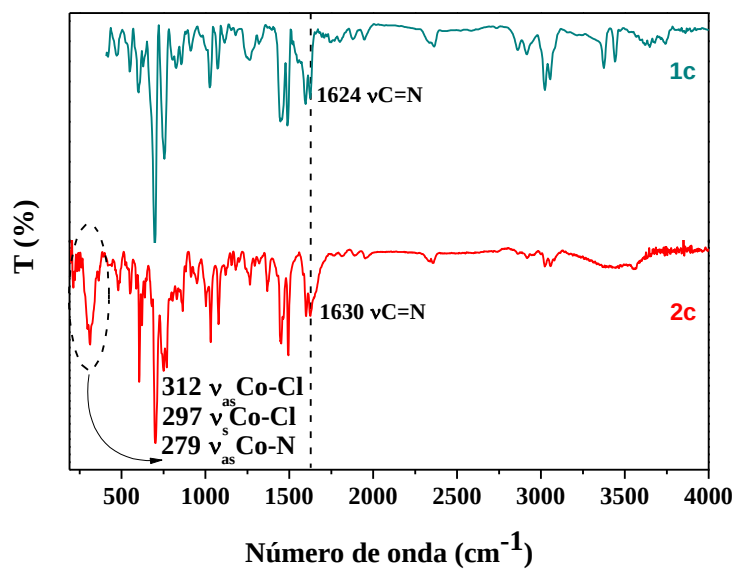


Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1c** e **2c**.

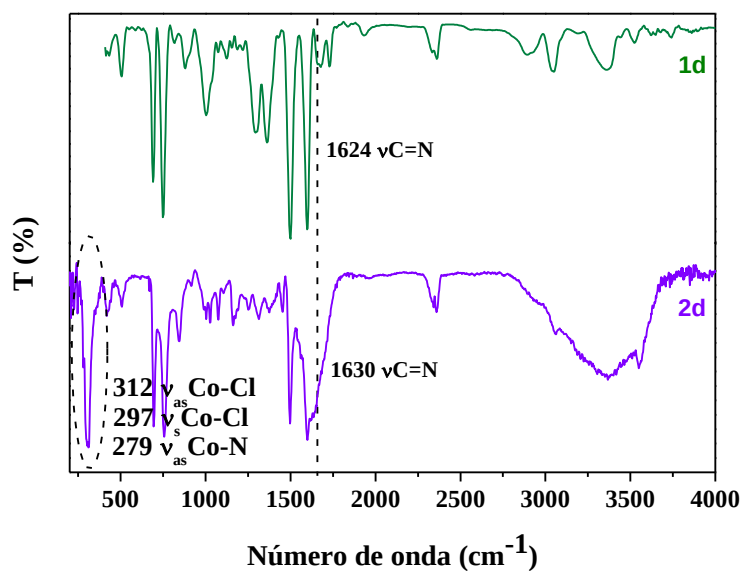


Figura 20. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1d** e **2d**.

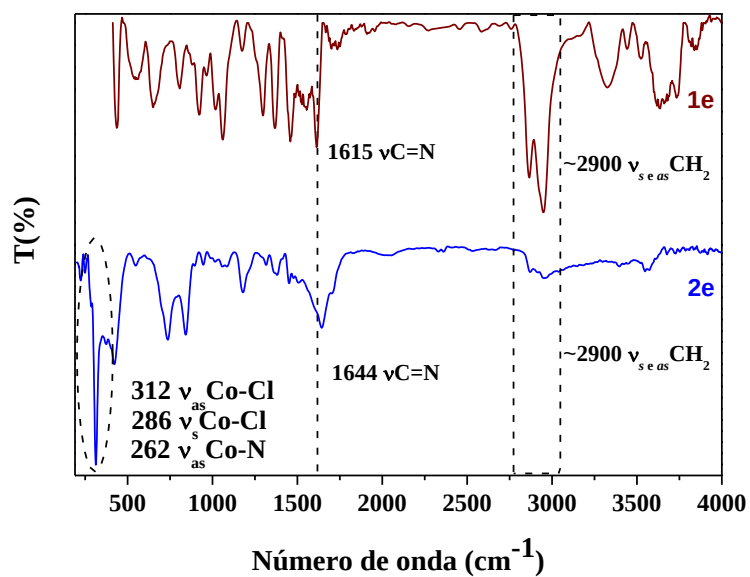


Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1e** e **2e**.

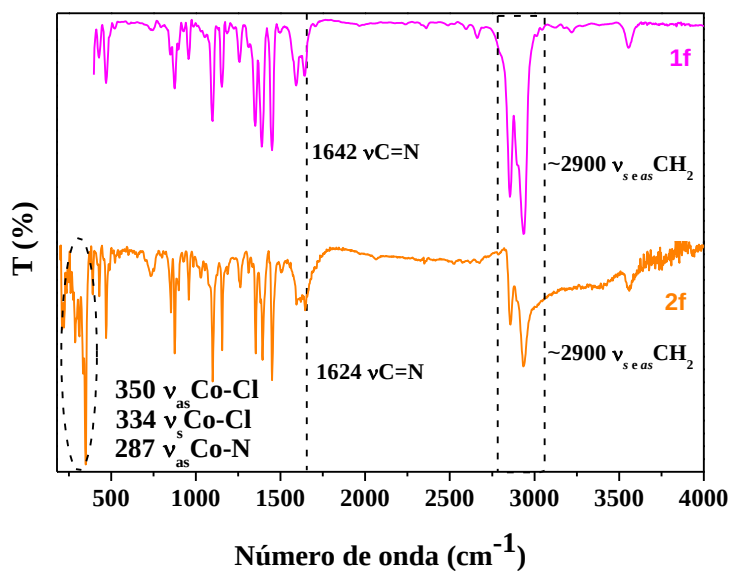


Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1f** e **2f**.

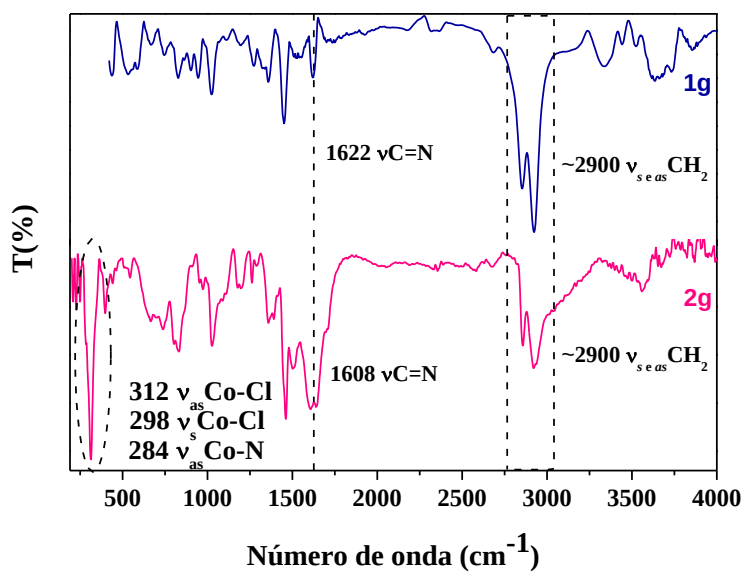


Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1g** e **2g**.

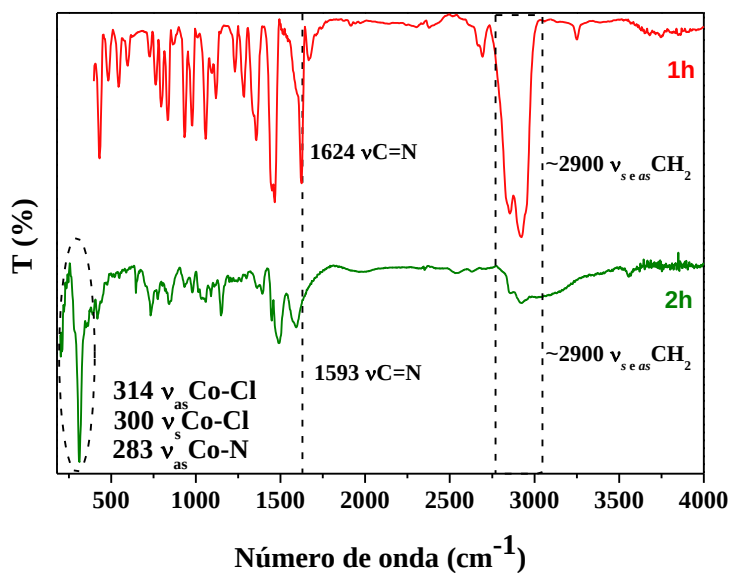


Figura 24. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **1h** e **2h**.

4.1.4. Caracterização por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta – visível

A caracterização dos compostos por espectroscopia no UV-Vis consistiu em identificar — por comparação dos espectros dos ligantes livres e dos complexos — a existência de bandas características das transições eletrônicas dos ligantes, o deslocamento das bandas que tem suas energias de absorção alteradas quando o ligante se complexa ao metal e o surgimento de bandas de novas transições em decorrência da sobreposição de orbitais.

Como pode-se observar, pela análise dos espectros apresentados na Figura 25 à Figura 32 e pelos dados expressos na Tabela 11, a investigação dos espectros revelou que os compostos **1a-d** exibem duas bandas de absorção, uma na região de 259 nm e outra entre 297 e 365 nm. Dentre essas bandas, a posicionada em maior energia é atribuída à transição $n-\pi^*$, associada ao grupo cromóforo azometina, enquanto que a disposta em menor energia é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos.⁶⁴

Todos os compostos apresentam uma banda intensa em aproximadamente 230 nm, esta excitação tem sido atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do grupo azometina.^{53,54}

Quanto ao espectro dos complexos **2a-h**, foram observadas excitações de baixa intensidade na região entre 260 – 326 nm, transições estas que são atribuíveis à transferência de carga do ligante para o cobalto(II) (LMCT). Para os complexos **2a-d** aparecem também duas transições que dão origem a bandas largas e pouco intensas na região entre 502 e 631 nm; a primeira absorção, que ocorre em maior energia, é atribuída à transferência de carga do cobalto(II) para o ligante (MLCT), enquanto que a segunda absorção, ocorrendo em menor energia, pode ser atribuída à excitação de elétrons de um orbital não-ligante do cobalto para o orbital antiligante da α -diimina. Essa última transição é promovida pela mistura que

ocorre entre os orbitais $d\pi$ do metal com os orbitais $p\pi^*$ do ligante R-DAB, dando origem a uma ligação de retrodoação π .^{65,66}

Para os complexos **2e-h**, a banda referente à transferência de carga do cobalto(II) para o ligante (MLCT) é observada na região entre 350 - 400 nm,⁶⁵ enquanto que na região entre 590 – 700 nm são atribuíveis as bandas de transição $^4T_1(P) \leftarrow ^4A_2(F)$.^{53,54} De acordo com Barral⁵³, a separação observada para estas bandas pode ser atribuída à simetria pseudotetraédrica e a coloração verde destes complexos resulta, provavelmente, da combinação entre esta transição e a cauda da banda de transferência de carga.

Essas atribuições estão em concordância com a literatura e corroboram com as informações extraídas dos espectros no infravermelho, indicando que os ligantes α -diimínicos estão coordenados ao centro metálico do cobalto e conservam seus grupos substituintes.

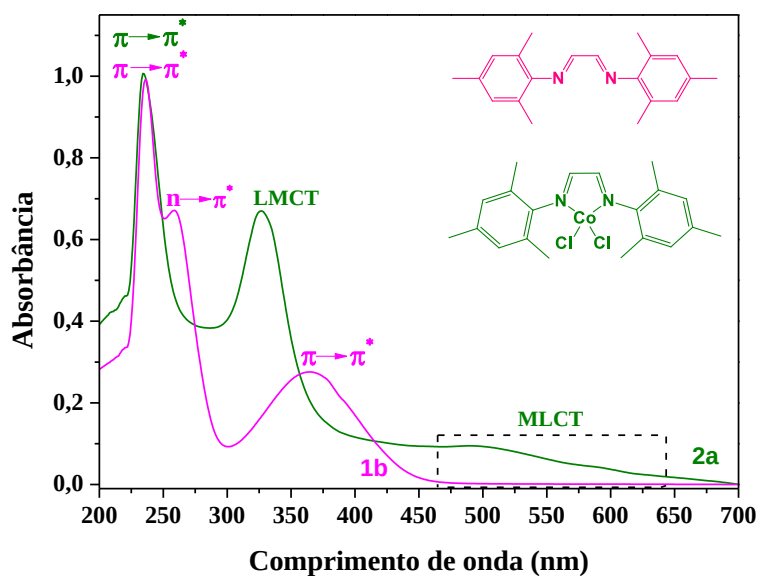


Figura 25. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1a** e **2a**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

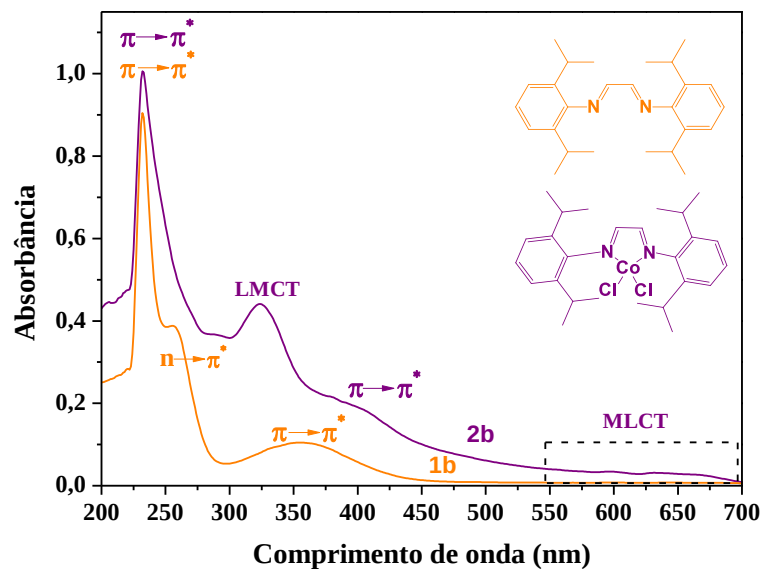


Figura 26. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1b** e **2b**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L $^{-1}$.

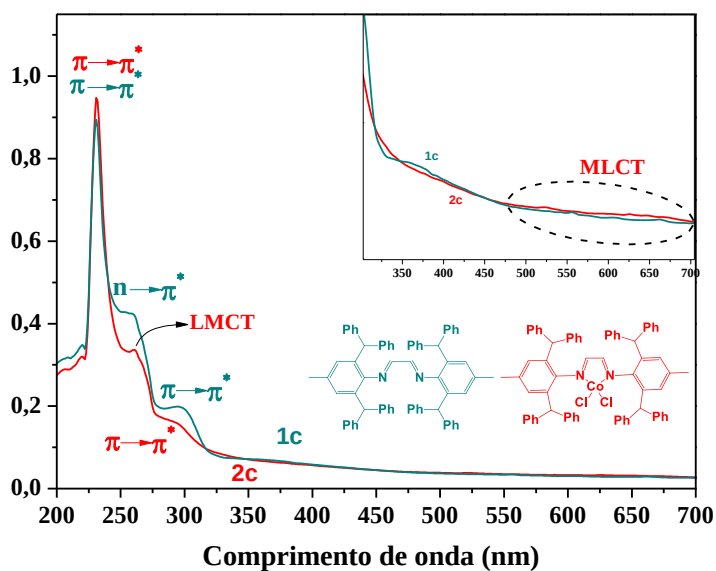


Figura 27. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1c** e **2c**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L $^{-1}$.

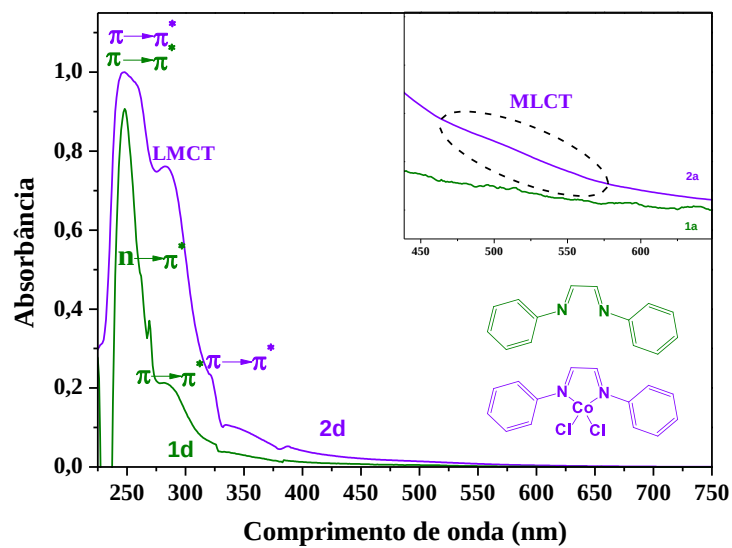


Figura 28. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1d** e **2d**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

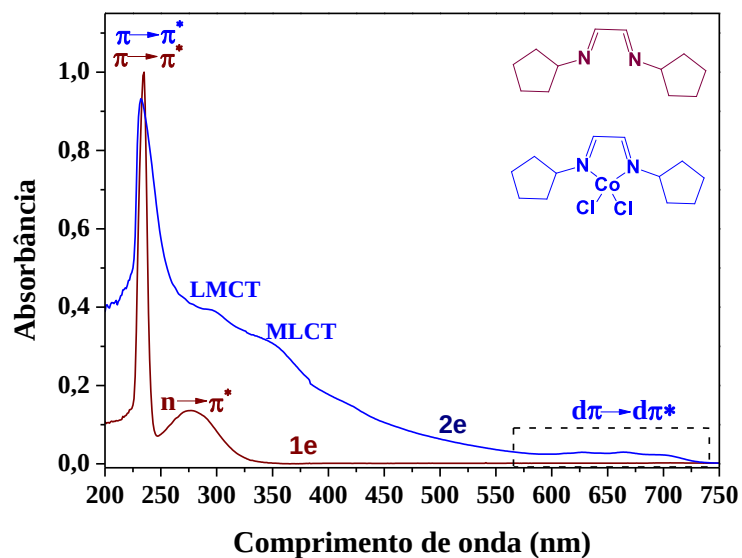


Figura 29. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1e** e **2e**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

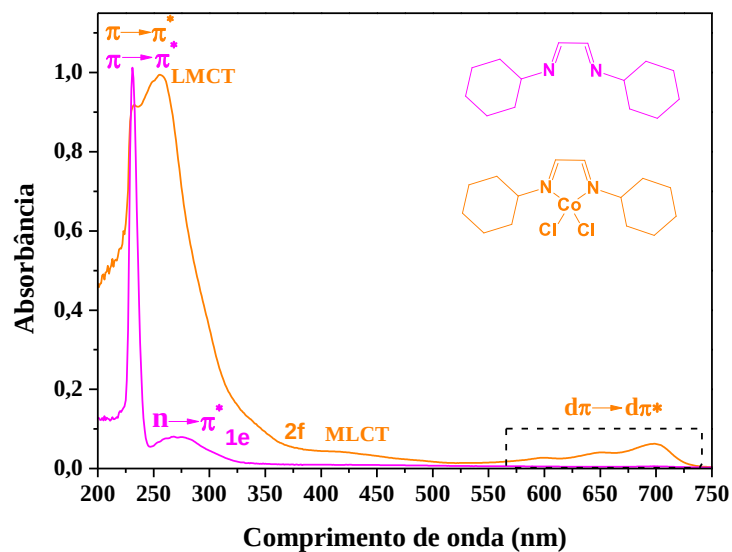


Figura 30. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1f** e **2f**, em diclorometano com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

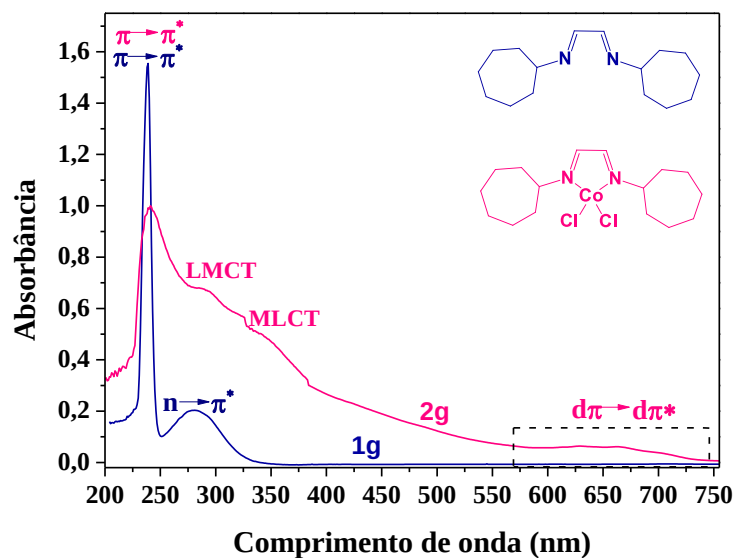


Figura 31. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1g** e **2g**, em diclorometano com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

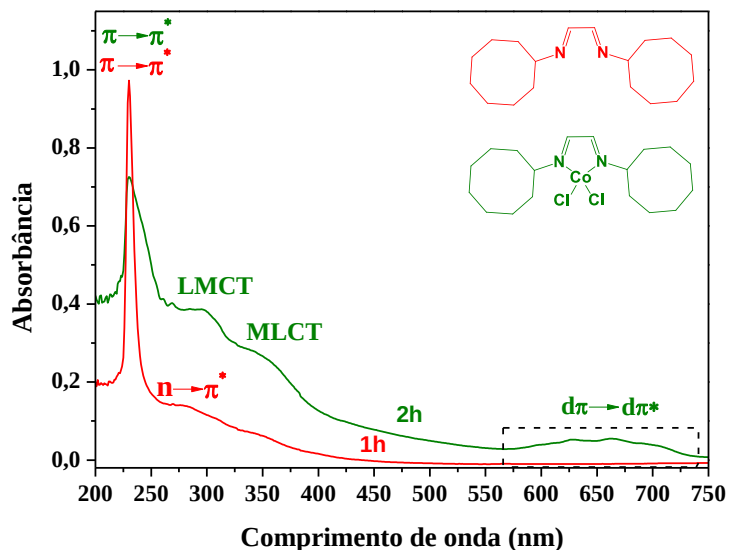


Figura 32. Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos **1h** e **2h**, em diclorometano com concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

4.1.5. Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A fim de se obter maiores informações a respeito da geometria adotada pelos complexos **2a-h**, foram realizadas análises de espectroscopia de EPR para os complexos paramagnéticos obtidos. Os resultados encontrados estão sumarizados na Tabela 12 e os espectros experimentais, bem como os simulados, são ilustrados nas Figura 33 a Figura 38. Todas as amostras apresentaram um sinal largo, característico de Co(II) em um tetraedro distorcido, com uma configuração de spin alto $S = 3/2$.

A análise dos espectros forneceu três valores distintos para os fatores g de cada complexo, onde $g_1 \neq g_2 \neq g_3$, sendo condizente com o que se espera de uma espécie em um campo de simetria rômica.^{68,69} Os valores obtidos para os fatores g são compatíveis com aqueles encontrados na literatura para complexos tetraédricos de cobalto(II) de fórmula geral $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$.⁷²

Em relação aos parâmetros D e E de estrutura fina no spin Hamiltoniano, os valores encontrados para D são compatíveis com os da literatura,⁷² entretanto, os valores obtidos para o parâmetro E, que simulam os espectros, são muito elevados, fornecendo uma relação E/D que varia entre 0,681 e 0,818 o que indica uma distorção rômica extremamente alta. Em um ambiente de máxima rômica a razão E/D deve ser igual a 0,33.^{70,71}

Tabela 12. Parâmetros de EPR para os complexos **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2f** e **2h**.

Complexo	g_1	g_2	g_3	D^*	E^*	E/D
2a	2,1257	2,0370	2,2382	9,00	6,63	0,737
2b	2,1341	2,0242	2,1729	9,13	6,67	0,731
2c	2,1236	2,0305	2,1697	11,92	8,74	0,733
2d	2.1026	2.0318	2.2729	11.98	9.80	0.818
2f	2.2754	2.1432	2.1666	10.18	7.73	0.759
2h	2.0731	1.9243	2.0795	6.939	4.727	0.681

*D e E são dados em cm^{-1} .

Como é possível perceber, embora os valores de g e D concordem com o que é esperado da literatura para complexos tetraédricos, a razão E/D indica que a estrutura tetraédrica para esses complexos $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$ é extremamente distorcida. Entretanto, é interessante ressaltar que, quando comparamos os valores da referida razão entre todos os complexos, percebemos que apresentam a mesma grandeza de distorção entre si, indicando que o que influencia a distorção nestas estruturas é a presença do

anel de cinco membros — formado entre as azometinas e o cobalto — e os cloretos ligados no metal, padrão estrutural este que se repete para todas as moléculas. Dessa maneira, observa-se que os grupos substituintes que são variados nos ligantes interferem muito pouco, ou quase nada, na distorção e geometria geral destes complexos.

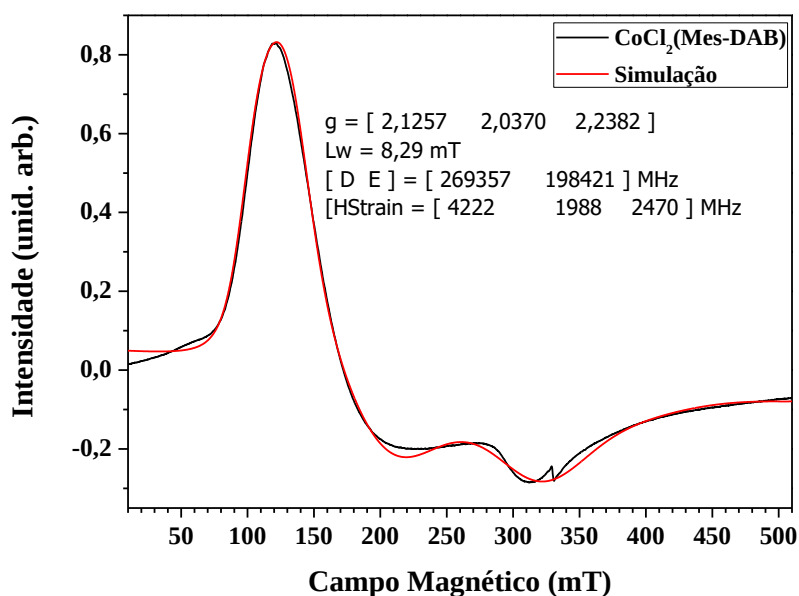


Figura 33. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2a** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

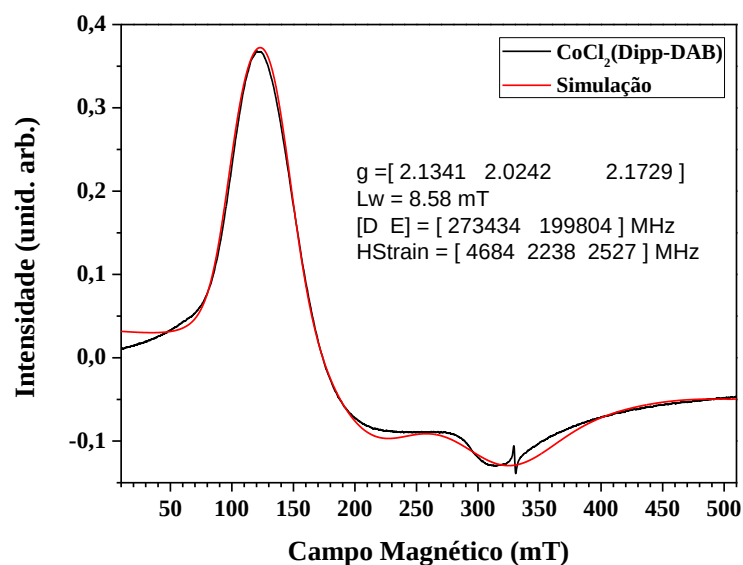


Figura 34. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2b** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

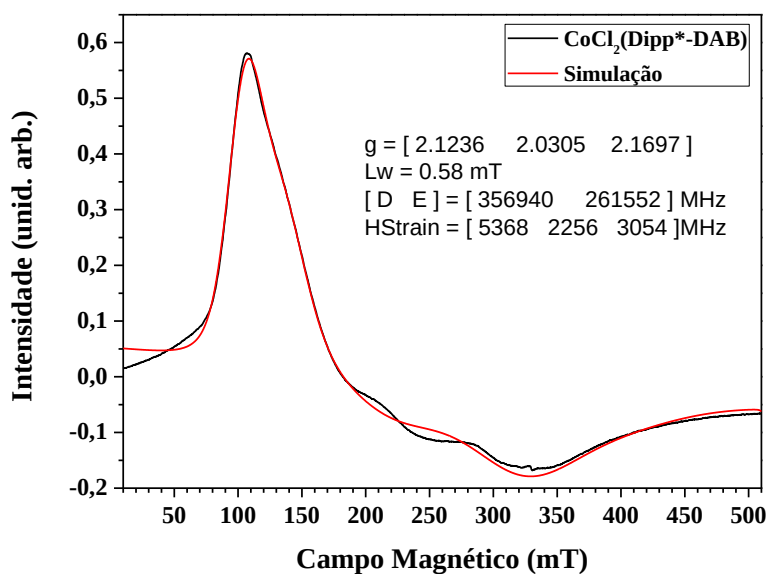


Figura 35. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2c** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

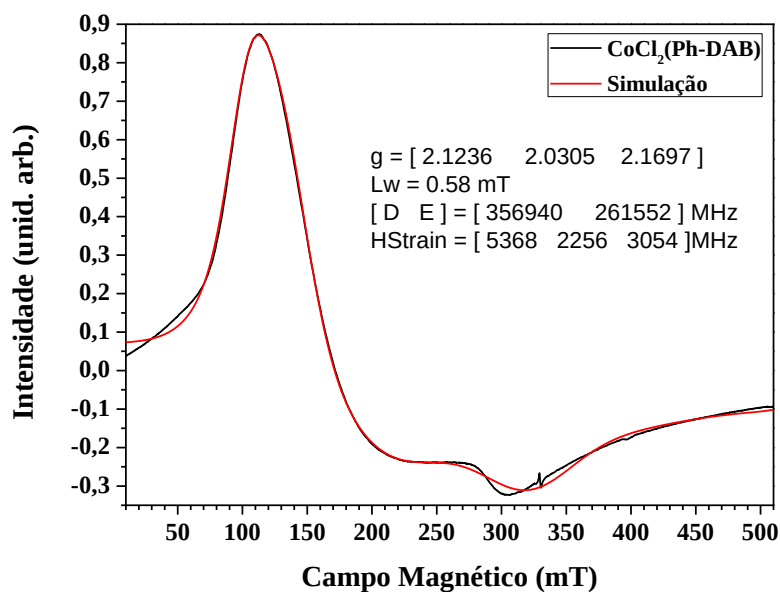


Figura 36. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2d** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

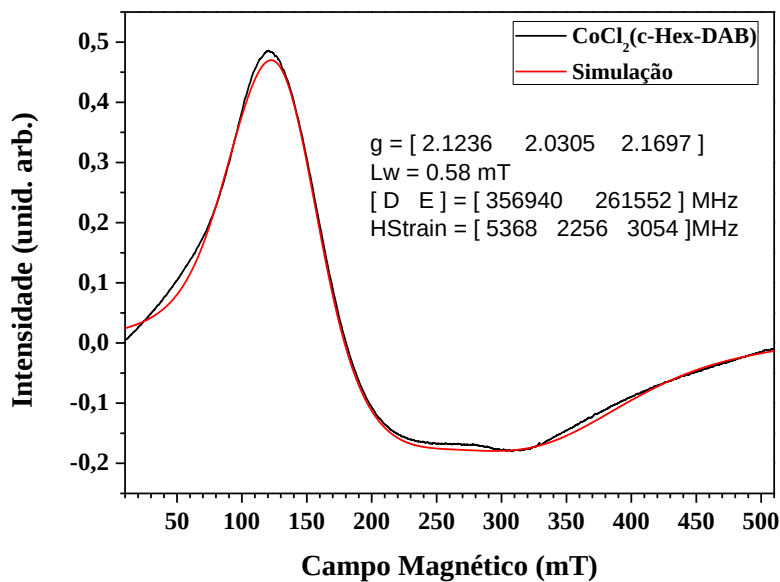


Figura 37. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2f** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

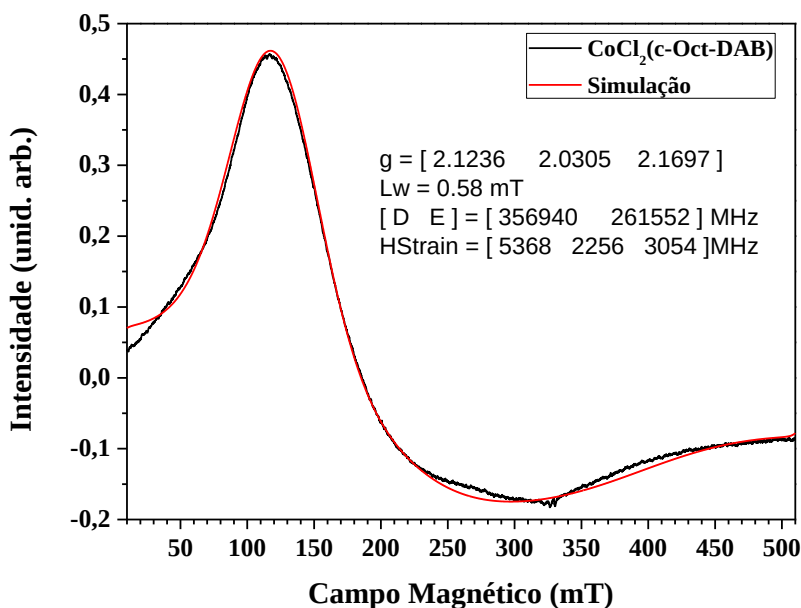


Figura 38. Espectros de EPR em banda X (9,5 GHz), experimental (—) e simulado (—), para o complexo **2h** em estado sólido, na forma de pó, à temperatura de 5 K.

4.1.6. Caracterização por Voltametria Cíclica

A eficiência mediadora de um complexo, no controle da CMRP, depende, entre outras propriedades, das características eletroquímicas deste complexo. Por isso a importância do estudo destes por voltametria cíclica.

A justificativa dessas análises encontra-se no fato de que o equilíbrio de ativação/desativação das espécies participantes do mecanismo da polimerização está diretamente relacionado ao equilíbrio redox que o complexo de cobalto sofre ao ir para o estado de oxidação Co^{3+} (quando a espécie dormente é formada, deslocando o equilíbrio no sentido da desativação dos radicais poliméricos) e ao voltar para o estado de oxidação Co^{2+} (quando, por clivagem homolítica da ligação $\text{Co}-\text{C}$, as espécies radicalares são novamente formadas, deslocando o equilíbrio no sentido da ativação e dando continuidade à polimerização).

Os dados referentes aos potenciais do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ para os complexos analisados estão listados na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13. Valores dos potenciais coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2f** e **2h**.

Complexo	CV	
	$E_{1/2} (E_{\text{ox}})/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{V}$
2a	-0,323 (-0,279)	0,087
2b	-0,630 (-0,585)	0,091
2c	-0,269 (-0,223)	0,092
2d	-0,443 (-0,335)	0,216
2f	-0,595 (-0,501)	0,197
2h	-0,729 (-0,455)	0,547

Dadas as características eletroquímicas apresentadas na Tabela 13, optou-se por dividir os complexos em dois grupos para que tais características pudessem ser eficientemente avaliadas, sendo que o primeiro grupo é composto pelos complexos 2a-c e o segundo pelos complexos 2d, 2f e 2h. Os resultados para os complexos 2e e 2g não são exibidos, pois devido ao fato de terem sido sintetizados por último, alguns passos de suas caracterizações ainda se encontram inacabados.

Dado o envolvimento do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ na principal etapa do mecanismo da CMRP — etapa que determina o controle da polimerização — acredita-se que a reversibilidade entre as espécies II e III seja crucial para que o complexo apresente melhor desempenho como agente controlador nesta reação. Por isso, foram calculados os valores das diferenças de potencial (ΔE_p) para os pares encontrados.

Na literatura são apresentados critérios que precisam ser obedecidos pelos complexos para que seus processos eletroquímicos sejam considerados reversíveis. Um desses critérios é o que está sendo trabalhado na Tabela 13 e é demonstrado na Equação 3.

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

Equação 3. Relação entre variação de potencial e reversibilidade.

Segundo essa equação, para um processo reversível, a variação entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o potencial de pico catódico (E_{pc}) precisa ser igual a $0,059/n$, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo.^{73,74}

De acordo com o que pode ser observado pelos valores de ΔE_p calculados, os complexos aqui estudados não possuem processos eletroquímicos totalmente reversíveis, no entanto enquadram-se como processos ditos quase-reversíveis, os complexos 2a-c, e irreversíveis, os complexos 2d, 2f e 2h.

Vale observar que, o distanciamento deste valor ideal em 2a-c aumenta conforme o efeito estérico dos ligantes se torna mais pronunciado sobre o centro metálico. Isso é atribuível aos rearranjos estruturais que os complexos precisam sofrer ao passarem para o estado oxidado Co^{3+} e voltarem ao estado reduzido Co^{2+} , percebe-se que o caráter de irreversibilidade aumenta na seguinte ordem: $[CoCl_2(Mes-DAB)] < [CoCl_2(Dipp-DAB)] < [CoCl_2(Dipp^*-DAB)]$ (vide valores de ΔE_p , Tabela 13).

Outra observação que pode ser feita correlacionando a estrutura dos ligantes utilizados e os valores de potenciais encontrados para cada complexo (2a-c) está no fato de que, ao aumentar a densidade eletrônica

que parte dos átomos de nitrogênio das azometinas para o centro metálico do cobalto, há um deslocamento dos potenciais de pico do par $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ em direção a potenciais mais negativos, indicando que a maior densidade eletrônica sobre o metal faz com que o processo de oxidação/redução requeira uma menor energia para ocorrer. O aumento da densidade eletrônica sobre o cobalto para estes complexos é observado na ordem que segue: $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp}^*\text{-DAB})] < [\text{CoCl}_2(\text{Mes-DAB})] < [\text{CoCl}_2(\text{Dipp-DAB})]$ (vide valores de $E_{1/2}$, Tabela 13).

Com relação aos complexos 2d, 2f e 2h fica evidente que os pares redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ encontram-se em um estado de elevada irreversibilidade, uma vez que seus valores de ΔE_p estão muito acima de 0,059, permanecendo em uma faixa de 0,197 – 0,547 V.

Porém, conferindo um olhar mais atento a esses valores e às estruturas dos respectivos ligantes, podemos perceber que os complexos 2d e 2f possuem ΔE_p s muito próximos entre si, diferindo apenas por um valor de 0,019 V.

Isso garante mais um indicativo de que o caráter de reversibilidade depende em maior escala das características estéricas sobre o centro metálico do que das características eletrônicas, haja visto que, quando aumentamos o anel em dois carbonos e analisamos o voltamograma cíclico do complexo com substituinte ciclooctil (2h), percebemos que o caráter de irreversibilidade aumenta em muito — apresentando $\Delta E_p = 0,547$ V e diferindo do cicloexil (2f) por 0,350 V.

O complexo 2d possui um ligante com substituinte retirador de elétrons, enquanto que 2f, possui um ligante com substituinte doador de elétrons. Mesmo assim, ambos substituintes são anéis de seis carbonos, o que nos leva a propor que a pequena diferença no valor de ΔE_p desses complexos advém do tamanho mais compacto do substituinte fenil (2d) —

conferido por suas duplas ligações — com relação ao substituinte cicloexil (2f).

Também para esse grupo de complexos (2d, 2f e 2h) foi possível detectar que seus potenciais de oxidação e redução são deslocados para regiões mais negativas conforme a doação de densidade eletrônica para o centro metálico do cobalto se torna mais intensa. O aumento da densidade eletrônica sobre o cobalto para estes complexos é observado na ordem que segue: $[\text{CoCl}_2(\text{Ph-DAB})] < [\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})] < [\text{CoCl}_2(\text{c-Oct-DAB})]$ (é também nessa ordem que os valores de $E_{1/2}$ ficam mais negativos, vide Tabela 13).

As características eletroquímicas do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, e sua influência sobre o controle da polimerização com todos os complexos será abordado mais adiante, para melhor correlação com os dados catalíticos.

As Figura 39 a Figura 44 apresentam os voltamogramas cíclicos dos ligantes e dos complexos.

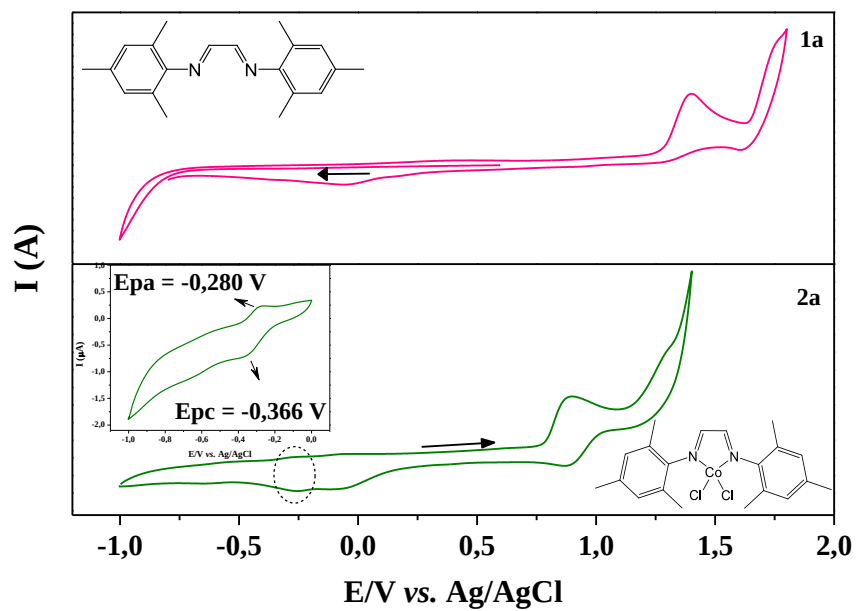


Figura 39. Voltamograma cíclico para o ligante **1a** e complexo **2a**.

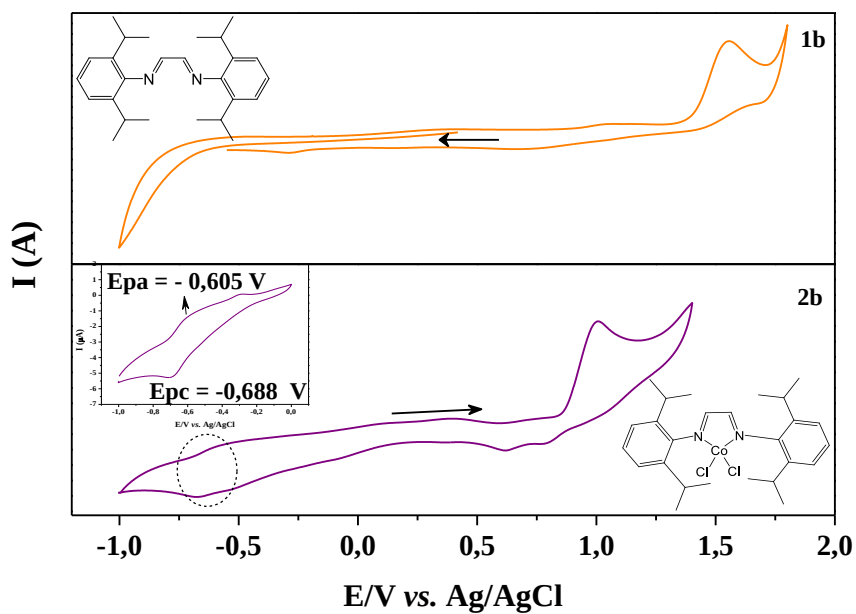


Figura 40. Voltamograma cíclico para o ligante **1b** e complexo **2b**.

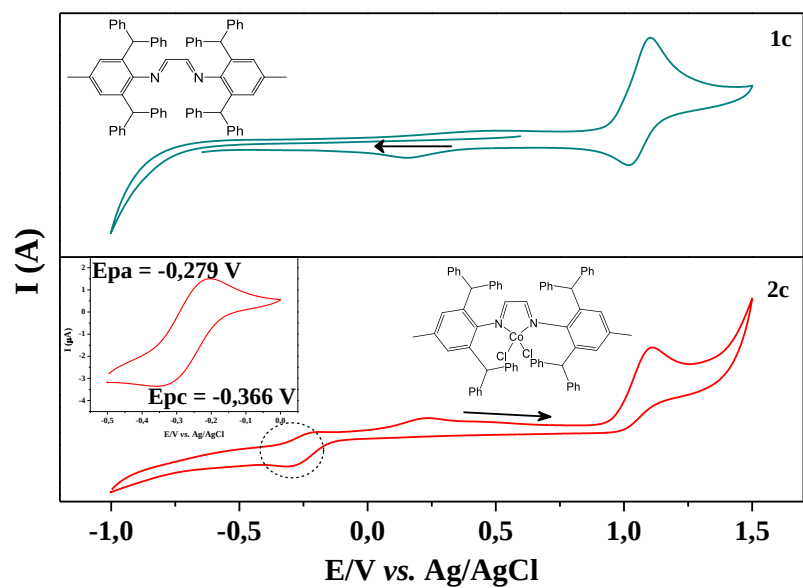


Figura 41. Voltamograma cíclico para o ligante **1c** e complexo **2c**.

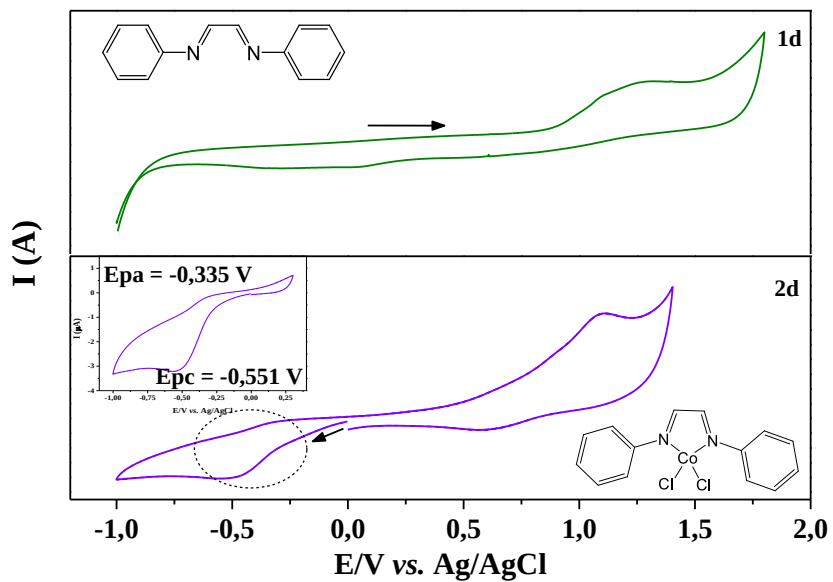


Figura 42. Voltamograma cíclico para o ligante **1d** e complexo **2d**.

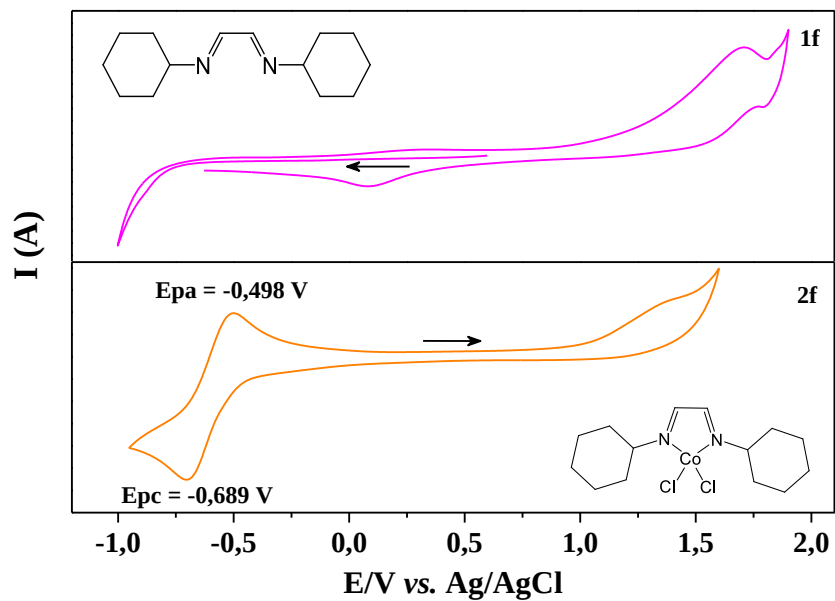


Figura 43. Voltamograma cíclico para o ligante **1f** e complexo **2f**.

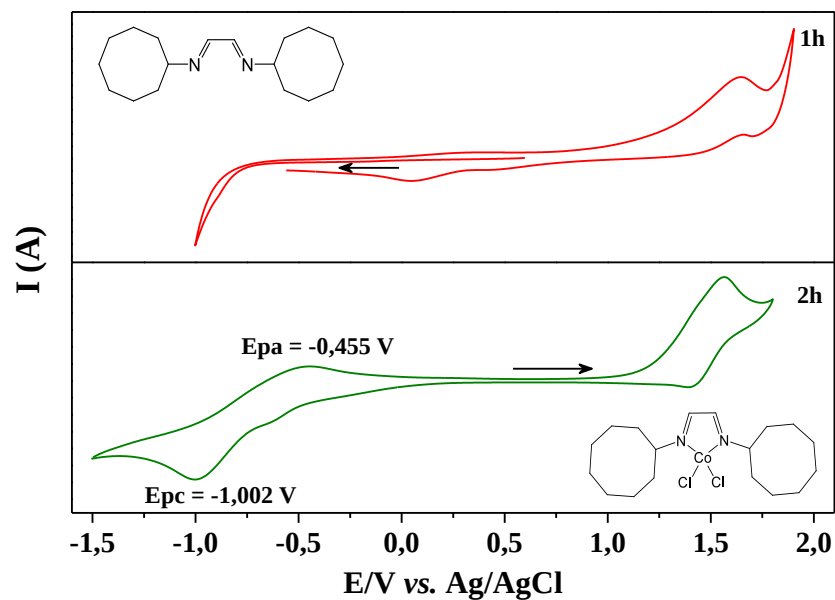


Figura 44. Voltamograma cíclico para o ligante **1h** e complexo **2h**.

4.2. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na reação de CMRP

Para melhor avaliar a atividade mediadora dos complexos sintetizados nesse trabalho, optou-se por dividi-los em dois grupos.

No primeiro grupo estão os complexos $[\text{CoCl}_2(\text{Mes-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp-DAB})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp}^*\text{-DAB})]$ — 2a, 2b e 2c, respectivamente —, com esses complexos pretendeu-se avaliar a influência do efeito estérico do ligante na atividade catalítica do complexo.

No segundo grupo estarão os complexos $[\text{CoCl}_2(\text{Ph-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{c-Pent-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hept-DAB})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{COct-DAB})]$ — 2d, 2e, 2f, 2g e 2h, respectivamente —, com essa série de complexos o efeito avaliado fora o eletrônico. Vale a pena destacar aqui que a característica de apolaridade destes substituintes fez com que fossem insolúveis no monômero, sendo necessário a adição de um solvente adequado que tornasse estes complexos solúveis no meio reacional, deste modo THF fora utilizado como solvente para as polimerizações com este grupo.

Com a finalidade de se entender o comportamento dos complexos frente a CMRP do acetato de vinila e encontrar a melhor condição de polimerização, variou-se a razão molar $[\text{AIBN}]/[\text{Co}]$ mantendo-se a razão molar $[\text{VAc}]/[\text{Co}]$ constante. Em seguida, após se encontrar a melhor concentração de iniciador, essa foi mantida constante para que o parâmetro variado agora fosse a razão molar $[\text{VAc}]/[\text{Co}]$. Quando a melhor concentração de monômero na melhor concentração de iniciador foi encontrada, o passo seguinte foi, com base na literatura, investigar a influência da concentração de um aditivo conhecido como DMSO (dimetilsulfóxido). Todas essas catálises foram realizadas mantendo-se o tempo constante e igual a 12 horas.

O intuito da utilização do DMSO é avaliar se há melhoria na atividade catalítica dos complexos pela adição dessa molécula ambidentada.

Quando o DMSO é posto no meio reacional ele pode se coordenar ao centro metálico dos complexos de duas formas: ligando-se pelo átomo de enxofre ou pelo de oxigênio. Caso a coordenação ocorra através do par de elétrons livre enxofre o ligante assumirá o caráter de retirador de elétrons —, pois os elétrons dos orbitais $d\pi$ do metal passariam a popular os orbitais $p\pi^*$ provenientes da ligação π S=O — diminuindo, conseqüentemente, a densidade eletrônica no cobalto. Por outro lado, caso a coordenação ocorra através de um dos pares de elétrons livres do oxigênio, isso conferiria à molécula de DMSO o caráter de ligante doador de elétrons, pois dessa forma restaria ainda um par de elétrons em um orbital p puro do átomo de oxigênio que poderá, por sua vez, popular um dos orbitais $d\pi$ do metal, ocasionando o esperado aumento de densidade eletrônica no centro metálico de cobalto.

Na literatura encontram-se estudos a respeito do uso de aditivos em complexos de cobalto, as espécies avaliadas são frequentemente água, dimetilformamida, piridina e dimetilsulfóxido.^{43,75,76}

4.3. Reação de CMRP: atividade catalítica sob influência da variação do efeito estérico

Nesta etapa de discussão dos resultados experimentais, serão apresentados os dados provenientes da investigação da capacidade mediadora dos complexos **2a**, **2b** e **2c**, onde a variação do efeito estérico é a característica predominante.

4.3.1. Variação da razão molar [AIBN]/[Co^{II}]

Com a variação da razão molar iniciador/complexo esperou-se encontrar a melhor condição para que a polimerização fosse iniciada

eficientemente, sem que a quantidade de radicais gerados no meio prejudicasse o controle fornecido pelo catalisador e sem favorecer o aumento das reações laterais de terminação e de quebra de cadeia.

As proporções $[AIBN]/[Co^{II}]$ avaliadas foram: 0,5, 1,5, 3,25, 6,5, 9,75 e 11,5.

Como pode ser confirmado na Figura 45, estes complexos frente à CMRP do VAc, quando a quantidade de AIBN foi variada no meio, demonstraram comportamento similar entre si. Ao aumentar a concentração do iniciador, observa-se que há também aumento exponencial na conversão.

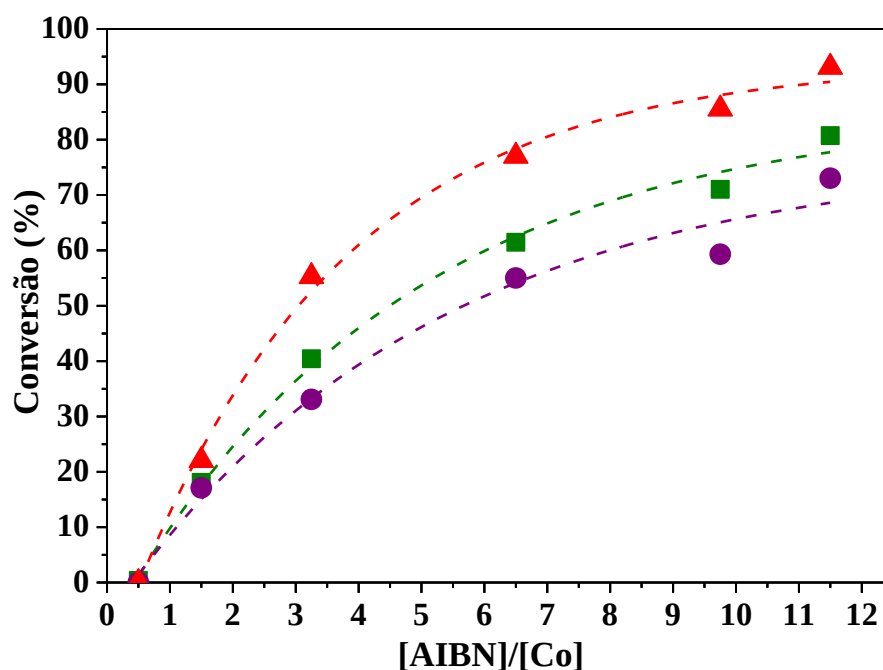


Figura 45. Dependência da conversão com a variação da razão $[AIBN]/[Co^{II}]$ para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h.

Os valores de conversão começam a surgir após $[AIBN]/[Co^{II}] = 0,5$, nesta concentração de AIBN nenhum dos complexos gerou conversão

detectável, indicando que essa quantidade de iniciador no meio não supre as necessidades mínimas da reação para que seja possível, em 12 horas, a produção de polímeros.

Entretanto, após 0,5 todos os complexos passam a apresentar valores consistentes de conversão, chegando a ter valores próximos entre si quando a quantidade de AIBN era de 1,5 — ficando entre 17 e 22% —, no entanto a partir deste ponto o complexo **2c** passa a apresentar conversões maiores que os demais.

Valores crescentes de conversão, com o aumento da concentração de AIBN, eram esperados, pois com a maior disponibilidade de radicais no meio há também um maior número de cadeias propagantes sendo iniciadas, o que contribui para que mais monômeros sejam consumidos e que, em um mesmo tempo reacional, conversões mais elevadas sejam observadas.^{77,83} Entretanto, tratando-se de polimerização radicalar controlada, não são apenas os valores de conversão que indicam a eficiência do sistema polimérico, mas sim um conjunto de fatores. Desse modo, para que a concentração de AIBN mais eficiente seja selecionada para a próxima etapa do estudo, os valores de massa molecular numérica média (M_n) e os índices de polidispersidade ($\bar{D}$) precisam ser analisados.

Como pode ser visto na Figura 46, o perfil de valores próximos fornecido por **2a** e **2b** no gráfico anterior é também mantido agora, com M_n não muito distantes entre si. O complexo **2c**, entretanto, se comporta de maneira muito diferente, seus valores de M_n aumentam até a razão $[AIBN]/[Co^{II}] = 3,25$, e depois diminuem até $[AIBN]/[Co^{II}] = 11,5$.

Embora os valores de $\bar{D}$ para os complexos **2a** e **2b**, não indiquem uma reação perfeitamente controlada, os valores crescentes de M_n indicam que, de alguma forma estes complexos estão sendo capazes de evitar reações laterais de quebra de cadeia — reações estas que ocasionariam

diminuição do tamanho das mesmas e acabariam por gerar polímeros com menores massas moleculares.⁷⁸

No que compete à análise de comportamento para **2c**, fica evidente, tanto pelo perfil do plot de seus M_n s quanto por seus valores de $\bar{D}$, que este complexo não teve sucesso, nestas condições, para mediar a polimerização.

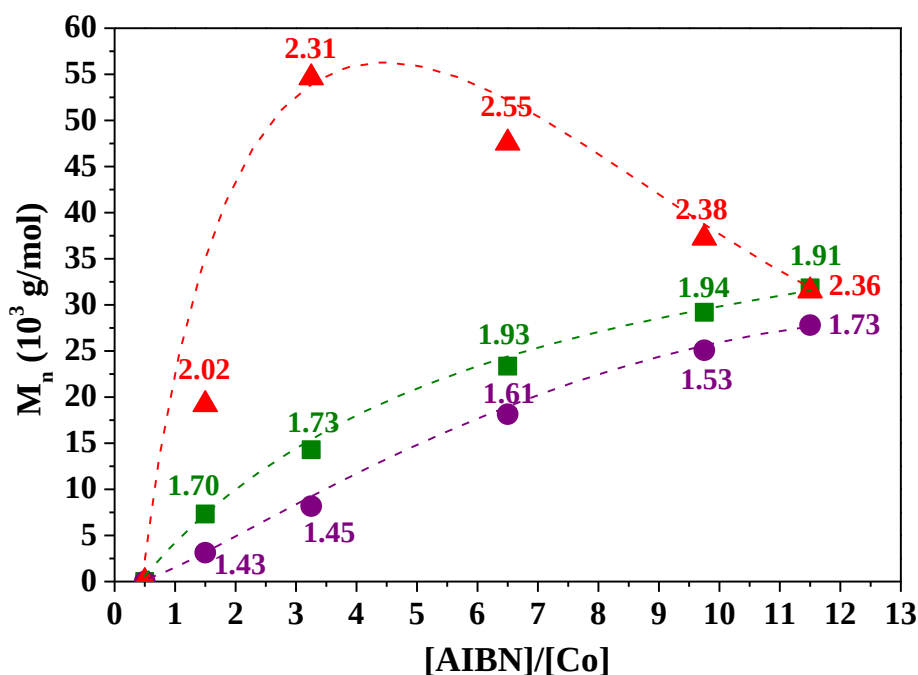


Figura 46. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[AIBN]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

A quantidade crescente de radicais após a razão de 3,25 fez com que a mediação deste complexo se tornasse ineficiente. Muito provavelmente reações laterais não apenas diminuíram o tamanho das cadeias poliméricas como também podem ter causado a extinção dos

radicais através de reações de terminação por acoplamento e por desproporcionamento.

A diferença de mediação, sob o aspecto da variação da concentração de AIBN, para os complexos **2a-c**, reside no fato de que o controle da CMRP é realizado através de trocas radicalares, como apresentado no Esquema 9. Essas trocas envolvem a adição dos radicais poliméricos ao centro metálico do cobalto, acarretando inevitáveis rearranjos estruturais — entre as estruturas tetracoordenada $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$, pentacoordenada $[\text{Co}^{\bullet}\text{Cl}_2(\text{R-DAB})]\text{P}_1^{\bullet}$ e hexacoordenada $[\text{Co}^{\bullet\bullet}\text{Cl}_2(\text{R-DAB})]\text{P}_1^{\bullet}\text{P}_2^{\bullet}$. Neste sentido, quanto maior for o tamanho da diimina ligada ao cobalto, mais tempo o complexo levará para se reordenar entre estas estruturas, fazendo com que a troca radicalar seja mais lenta, e, uma vez que a concentração instantânea de radicais não seja minimizada, reações laterais serão inevitáveis.

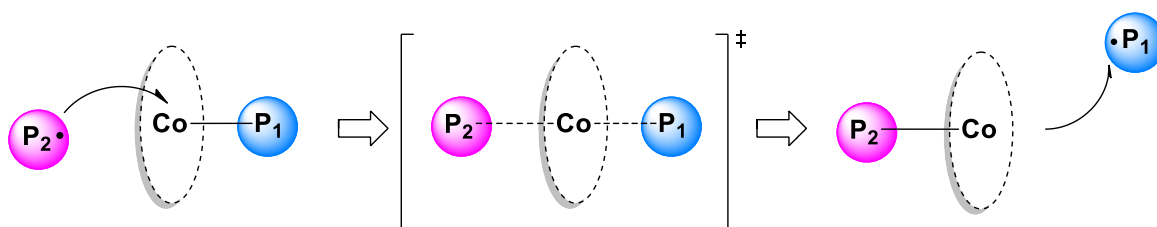
Os mecanismos pelos quais os complexos podem mediar a ativação/desativação das cadeias propagantes, são dois: mecanismo de transferência degenerativa (DT) e mecanismo de terminação reversível (RT).⁷⁹⁻⁸²

Em relação a um mecanismo DT, tem-se em mente uma reação de substituição associativa, que tem como complexo mediador uma espécie tetracoordenada — uma vez que esse tipo de reação irá requerer duas posições livres na esfera de coordenação para que possa ocorrer. Através de uma reação concertada, um radical ativo do meio ataca uma das posições livres do complexo organometálico e começa a estabelecer a ligação, enquanto que o radical que já estava ligado ao centro metálico começa a ter sua ligação clivada, tem-se, então, a formação de uma espécie intermediária, para que enfim a ligação do novo radical seja estabelecida e o radical anterior possa deixar a esfera de coordenação.

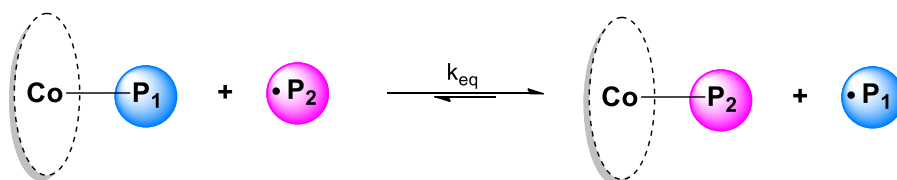
Diferentemente do que acontece no mecanismo anterior, em uma troca radicalar do tipo RT haverá o envolvimento de um único sítio de coordenação, pois, nesta reação dissociativa, para que se dê a coordenação de um radical ativo do meio, há a necessidade de que o radical que já estava desativado deixe a esfera de coordenação primeiro.

O Esquema 9 ilustra os mecanismos de troca radicalar DT e RT.

✓ **Transferência Degenerativa**



✓ **Terminação Reversível**



Esquema 9. Mecanismos de troca radicalar para ativação/desativação das cadeias propagantes na CMRP (Fonte: adaptado de Peng et al.⁴⁶).

Por fim, após a análise desses dados, selecionou-se a melhor razão de $[AIBN]/[Co^{II}]$ para que fosse dado prosseguimento nas investigações catalíticas. Procurou-se então, um ponto comum que unisse a melhor conversão com o melhor M_n , agregando o menor $\bar{D}$ possível. Esta condição foi escolhida como sendo a razão molar $[AIBN]/[Co^{II}] = 3,25$.

4.3.2. Variação da razão molar $[VAC]/[Co^{II}]$

O passo seguinte foi investigar o efeito que a variação da concentração de monômero exerce sobre a atividade catalítica dos

complexos. As razões $[VAc]/[Co^{II}]$ utilizadas foram de 271, 542, 1084, 1626, 2168 e 3000, mantendo-se agora a razão $[AIBN]/[Co^{II}]$ fixa em 3,25.

O que pode ser observado, com relação à conversão, é que novamente as maiores conversões são geradas pelo complexo **2c**, enquanto que os complexos **2a** e **2b**, seguem apresentando conversões muito próximas.

Novamente há um comportamento comum entre estes complexos, como é exibido pela Figura 47. Todos possuem a tendência de ter as conversões poliméricas reduzidas conforme a concentração de monômero foi aumentada.

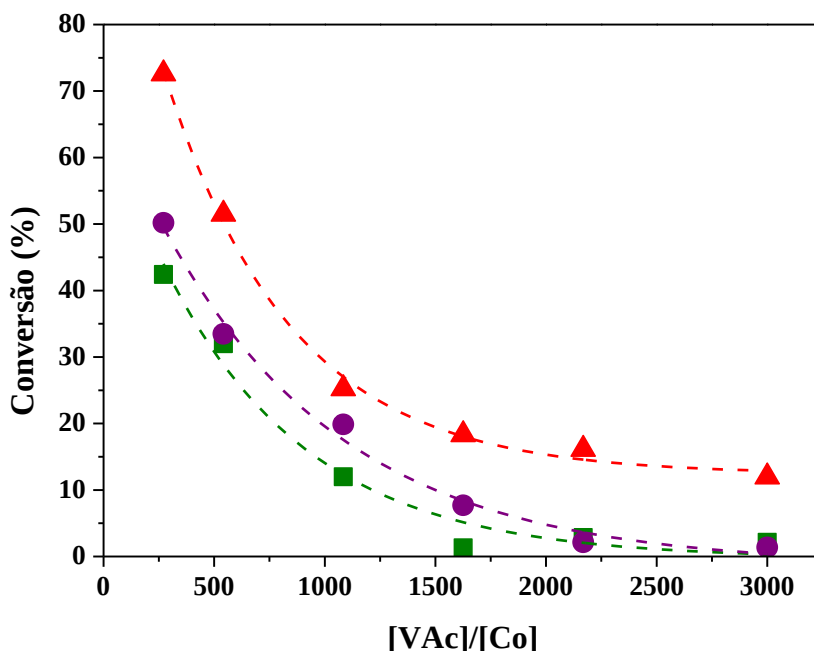


Figura 47. Dependência da conversão com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h.

Igualmente, os valores de M_n foram menores devido à maior concentração do monômero. A diminuição nas massas moleculares dos polímeros foi mais pronunciada para aqueles produzidos por **2c**, mesmo assim, os complexos **2a** e **2b** produziram polímeros com M_n s cada vez menores à medida que a razão $[VAc]/[Co^{II}]$ foi aumentada. Essas observações podem ser confirmadas pela Figura 48.

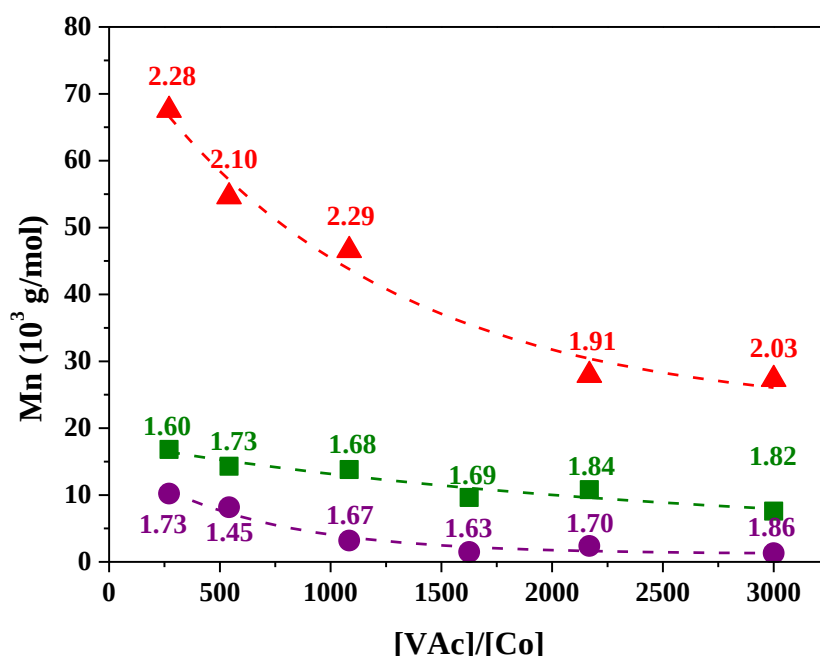


Figura 48. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

Após uma busca detalhada na literatura, foram encontrados sistemas poliméricos com outros complexos de cobalto que se comportam da mesma maneira,^{33,34,77,84} sem que, no entanto, fossem encontradas informações que justificassem este comportamento.

Buscou-se, então, por várias formas explicar este fato através dos mecanismos básicos da CMRP. Não encontrando justificativa plausível, restava obter maior compreensão sobre como a variação da concentração do monômero afetava a polimerização radicalar convencional (RP).

A Figura 49 mostra os resultados de conversão obtidos para o acompanhamento cinético da RP de acetato de vinila iniciada por AIBN na ausência de complexo.

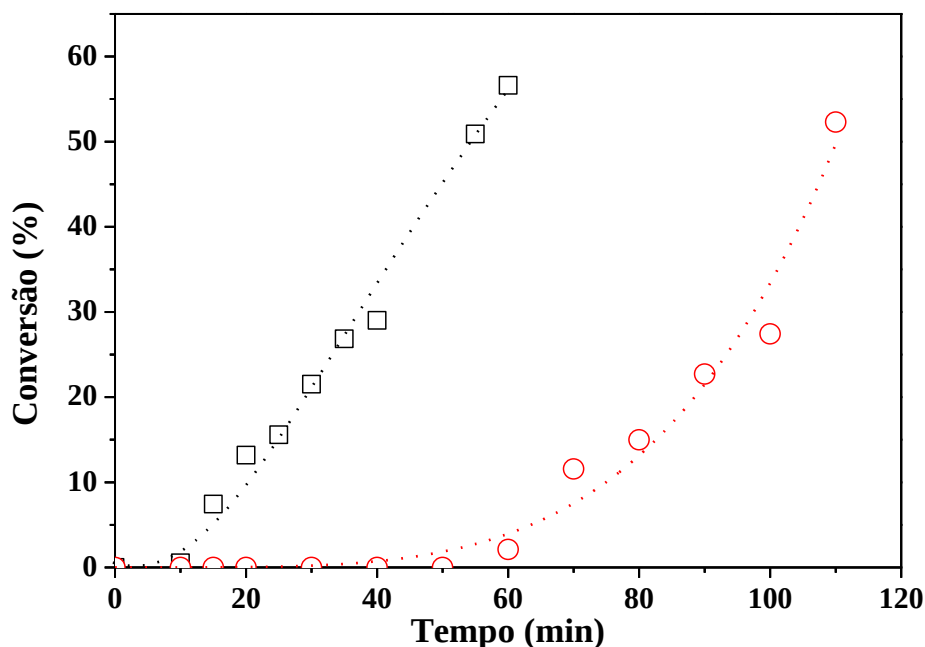


Figura 49. Dependência da conversão com o tempo para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 (□) e 3,25/1084 (○); [AIBN] = 3.25 com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C.

Como pode ser observado, quando a concentração de monômero é menor ($[AIBN]/[VAc] = 3,25/542$) os valores de conversão são muito maiores e o tempo necessário para a iniciação da polimerização é inferior a 10

minutos, enquanto que quando a razão de monômero é dobrada para 1084 percebemos que as conversões são bem menores. A reação de polimerização só é iniciada a partir de 60 minutos de reação.

Quando comparamos os valores de M_n dessas polimerizações com àquelas na presença de complexo, podemos perceber que ambas têm as massas moleculares de seus polímeros diminuídas quando a concentração do monômero é aumentada. Isso é claramente evidenciado pela Figura 50. Há que se pontuar, em adição, que os valores de $\bar{D}$ na razão de 1084 foram superiores àqueles obtidos na polimerização de 542.

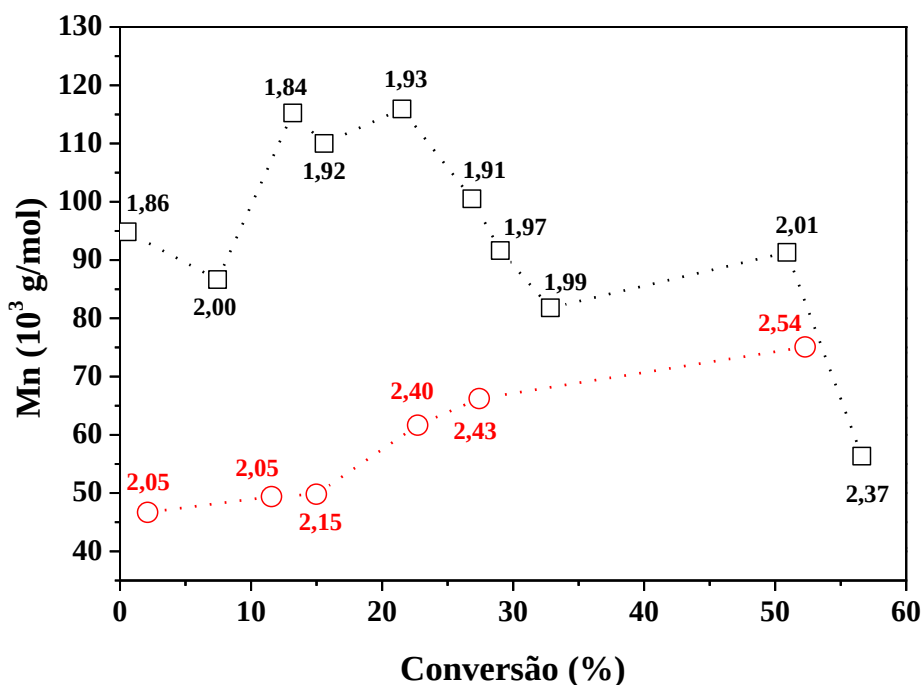


Figura 50. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 ($\square$) e 3,25/1084 ($\circ$); $[AIBN] = 3.25$ com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

Tendo percebido que a variação na concentração de monômero afeta de forma igual CMRP e RP, sabemos que este é um resultado independente da presença do complexo. De fato, a literatura de polímeros traz que o aumento na razão monômero/iniciador afeta a eficiência de iniciação deste acarretando maior efetividade na clivagem.⁸⁵ Neste aspecto, maiores concentrações de monômero implicam em uma maior velocidade de entrada de radicais na reação, o que não quer dizer maiores rendimentos, que neste caso é exatamente o oposto. Os radicais, em elevada quantidade, tendem a iniciar menos cadeias poliméricas, pois logo são extintos em reações de terminação primária — quando dois radicais iniciadores sofrem reação de acoplamento entre si —, ou, quando as iniciam, a quantidade de radicais no meio é tão grande que as reações de terminação por acoplamento e desproporcionamento predominam.⁸⁵

Havendo explicado o comportamento dos complexos **2a**, **2b** e **2c** frente às variações na razão monômero/complexo, deve-se selecionar a melhor razão para que fosse dada continuidade aos estudos.

Para a escolha da melhor razão entre $[VAc]/[Co^{II}]$, o critério de melhor conversão com os melhores valores possíveis para M_n e $\bar{D}$ novamente foi utilizado. A proporção escolhida foi a de 542, pois percebeu-se que esta seria a mais adequada tanto em disponibilidade de unidades monoméricas — para que não fossem geradas conversões muito baixas — quanto em menor influência sobre a produção de radicais — para que as características da reação não fossem desviadas do que é esperado para uma polimerização radicalar controlada.

4.3.3. Variação da razão molar $[DMSO]/[Co^{II}]$

Uma vez que as proporções molares entre complexo, iniciador e monômero estavam estabelecidas, partiu-se para a investigação da influência de DMSO sobre a atividade mediadora dos complexos 2a-c.

A motivação para a utilização de um aditivo nessas polimerizações, veio do fato de que, mesmo ajustando as melhores condições de AIBN e VAc para os complexos, ainda assim as reações demonstravam-se pouco controladas e com $\bar{D}$ s bastante altos.

Na literatura, encontrou-se a utilização de moléculas com características de bases de Lewis aplicadas para a melhoria das catálises — visando tanto a redução do tempo de indução quanto a diminuição dos $\bar{D}$ s —, optou-se, assim, pela utilização do DMSO como aditivo aplicado nesse trabalho.

As razões de $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{\text{II}}]$ investigadas foram de 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 e 2,0, mantendo-se constante a proporção molar $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}] = 1/3,25/542$ e o tempo (12 horas).

Os dados coletados das polimerizações com os complexos 2a-c são apresentados na Tabela 14.

Ao ser analisado o comportamento da conversão dos polímeros com a utilização de DMSO nas catálises, percebe-se que os valores encontrados não obedecem um padrão, de forma que não é possível representá-los em um perfil. O mesmo se repete para os valores de M_n e $\bar{D}$.

Entretanto, mesmo não sendo possível correlacionar o aumento na concentração de DMSO com algum comportamento consistente nos parâmetros avaliados, ainda assim não foi difícil perceber que, a utilização deste aditivo, pode afetar as reações mediadas por $\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-diiminas})$. Deste modo, como passo seguinte, investigou-se como os complexos foram modificados pelo DMSO, a fim de que fosse possível inferir sobre sua atuação no meio reacional e, inclusive, sobre o modo de coordenação deste ligante.

Tabela 14. Dados de polimerização para as variações da razão [DMSO]/[Co^{II}] com os complexos **2a-c**.

[DMSO] /[Co ^{II}]	Complexos								
	[CoCl ₂ (Mes-DAB)] (2a)			[CoCl ₂ (Dipp-DAB)] (2b)			[CoCl ₂ (Dipp*-DAB)] (2c)		
	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)
0,1	10,86	6446	1,44	18,20	12268	1,80	34,36	22129	1,88
0,25	12,56	6866	1,20	10,52	10545	1,72	55,71	37352	2,03
0,5	20,72	7715	1,82	9,34	11771	1,63	54,56	43411	1,79
0,75	7,03	5374	1,76	7,68	8750	1,58	67,63	39977	2,02
1,0	39,07	5765	1,80	60,38	5765	1,80	50,70	14753	2,56
2,0	25,00	10170	1,85	3,50	10208	1,65	63,55	35361	1,97

Para a realização destas investigações escolheu-se a razão molar $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{\text{II}}] = 1,0$, a fim de se garantir a coordenação de ao menos uma molécula de DMSO para cada molécula de $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$ e para que não houvessem precipitações por formação da espécie $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})\text{DMSO}_2]$ — que pode ser observada nas reações de polimerização com razão acima de 1 e que foi prevista por Poli et al.⁷⁶

Procedeu-se, então, com a realização de um experimento de voltametria cíclica para que fosse possível coletar os voltamogramas dos complexos na presença de DMSO e compará-los com os voltamogramas dos complexos puros.

Os voltamogramas cíclicos obtidos e os valores de diferença de potencial (ΔE_p) são apresentados, respectivamente, nas Figuras de 28 a 30 e Tabela 15.

Tabela 15. Dados coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{CoCl}_2(\text{Mes-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp-DAB})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp}^*\text{-DAB})]$ puros e com adição de DMSO ($[\text{DMSO}]/[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})] = 1,0$).

Complexos	DMSO ausente	DMSO presente
	$\Delta E_p/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{V}$
2a	0,087	0,068
2b	0,091	0,086
2c	0,092	0,077

Como é observável, tanto pela comparação dos voltamogramas quanto pelos valores calculados de ΔE_p , a adição do DMSO provoca deslocamento nos potenciais de pico catódico e anódico dos complexos, indicando que a esfera de coordenação do cobalto foi, de alguma forma, modificada, muito provavelmente pela coordenação da molécula do aditivo.

Através da análise dos valores de ΔE_p pode-se perceber que houve modificação direta no caráter de quase-reversibilidade dos complexos. Na presença do aditivo o par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ apresenta-se mais próximo do que é esperado para um processo reversível.

Quanto ao modo de coordenação deste ligante ambidentado, pode-se supor que sua entrada na esfera de coordenação do cobalto tenha ocorrido através do átomo de oxigênio, isso é dito com base na observação de que os potenciais de pico anódico e catódico dos complexos foram deslocados para valores mais negativos, indicando que havia maior densidade eletrônica sobre o centro metálico, densidade esta, ocasionada não somente pela presença do par de elétrons do oxigênio que estabelece a coordenação com o cobalto, mas principalmente pela presença do segundo par de elétrons do mesmo átomo que, populando os orbitais d livres do cobalto, contribuem para o aumento da densidade eletrônica sobre o metal.

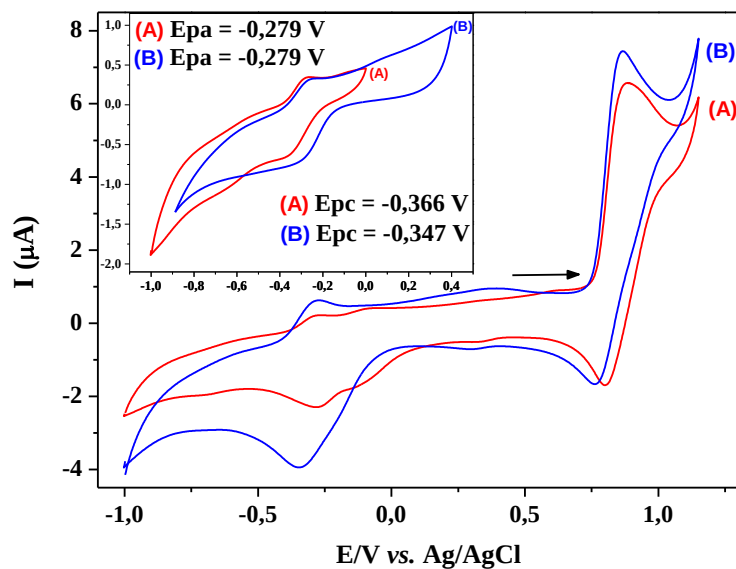


Figura 51. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2a** (A) e **[2a + DMSO]** (B).

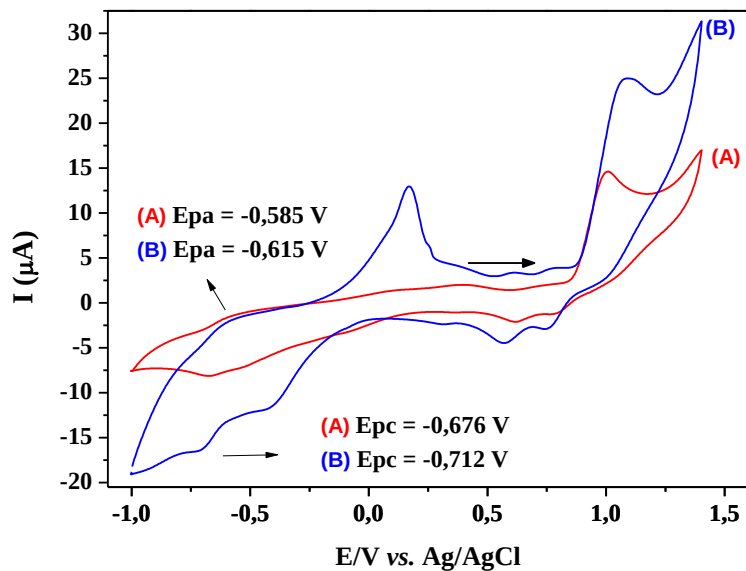


Figura 52. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2b** (A) e **[2b + DMSO]** (B).

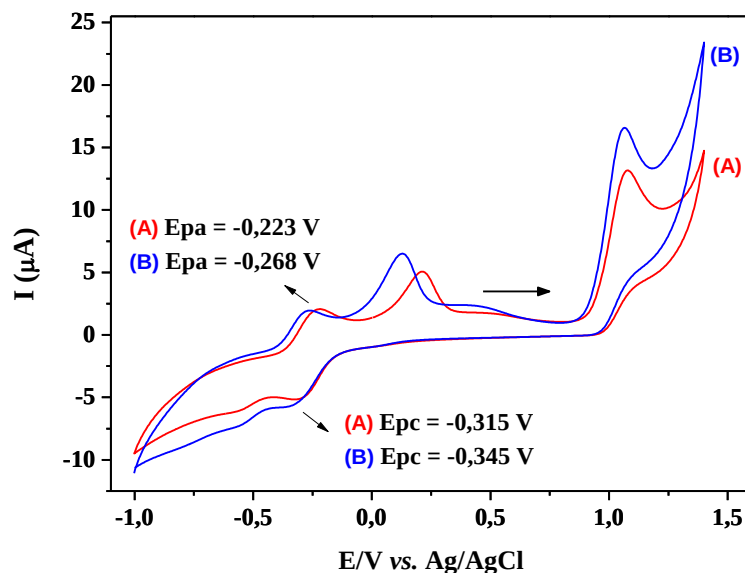


Figura 53. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2c** (A) e **[2c + DMSO]** (B).

A partir de todas essas análises e observações, o próximo passo na investigação da capacidade mediadora desses complexos foi manter fixa as razões molares de $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO]$ e variar o tempo reacional, a fim de que se pudesse analisar os parâmetros chave que determinam o nível de controle desta polimerização.

4.4. Acompanhamento cinético da reação de CMRP

Nesta etapa das investigações com os complexos **2a-c**, foram fixadas as razões molares selecionadas e as dependências com conversão *versus* tempo, logaritmo neperiano de $([VAc]_0/[VAc]_t)$ *versus* tempo, além de massa molecular numérica média *versus* conversão, foram estudadas para que maiores informações pudessem ser extraídas a respeito da forma de mediação destes complexos.

4.4.1. Cinética de polimerização: $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$

Os resultados provenientes do acompanhamento cinético da CMRP de VAc, mediada pelos complexos **2a**, **2b** e **2c**, são apresentados a seguir.

Percebe-se, pela Figura 54 que, até o tempo de 5 horas, não há formação de polímero para nenhum dos complexos. Após este tempo a conversão acontece de forma constante obedecendo um perfil linear em relação ao tempo.

Também neste gráfico fica evidente o quão próximo são os comportamentos dos complexos **2a** e **2b**, e o quão distanciado encontra-se o complexo **2c** em relação à atividade destes dois. Para o complexo **2c**, em um período de 12 horas a conversão máxima foi de 55%, enquanto que para os complexos **2a** e **2b** este valor foi de 40 e 33%, respectivamente.

O período de tempo que precede o surgimento dos valores conversão não deve ser confundido com inexistência de reações químicas. Na verdade, este tempo em que não é observada polimerização é conhecido na literatura como tempo de indução.^{85,86}

Quando falamos de CMRP o período de indução é definido como sendo o tempo necessário para que todo o cobalto(II) adicionado ao meio reacional seja convertido em cobalto(III).^{79-81,87} É essa reação gera o organocobalto(III) que é capaz de iniciar a polimerização, como retratado no Esquema 10.

As reações que ocorrem no período de indução envolvem não somente o complexo de cobalto(II) e a fonte radicalar (neste caso o AIBN), como também podem envolver moléculas de monômero. A proposta encontrada na literatura para exemplificar as reações que ocorrem no período de indução, estão representadas no Esquema 10.

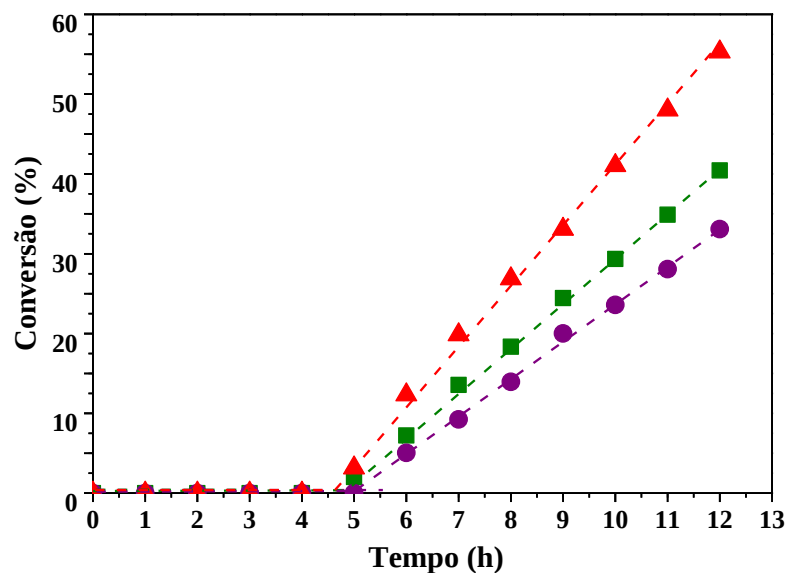
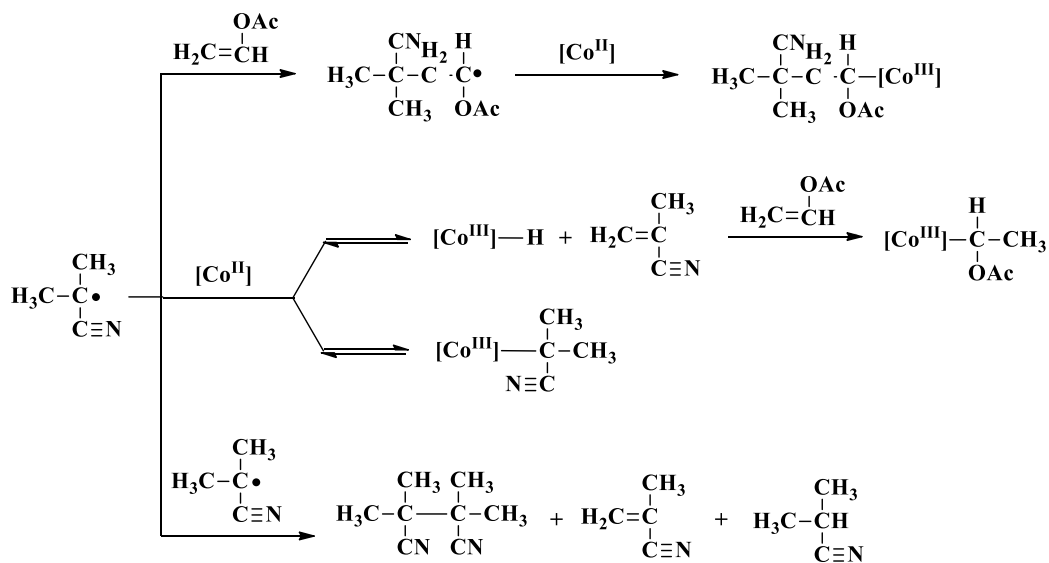


Figura 54. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}]/[\text{DMSO}] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C, por 12 h.



Esquema 10. Representação das reações dominantes no tempo de indução (Fonte: adaptado de Wayland et al.⁸¹).

O comportamento de crescimento linear observado é o que se espera de ideal em uma polimerização radicalar que esteja ocorrendo na presença de um agente mediador. Essa linearidade indica que, no tempo avaliado, as reações de propagação de cadeia foram mais relevantes do que as reações de terminação que causariam a morte dos radicais, fazendo com que a curva da conversão assumisse, após determinado tempo, um patamar de saturação, onde passaria a se aproximar de um valor constante.^{11,88} Possivelmente esse comportamento tivesse sido observado caso o tempo reacional acompanhado fosse maior.

Através da Figura 55 pode-se observar que, após o período de indução, uma dependência linear entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização é apresentada. Este comportamento indica que a reação obedece a uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que a concentração de monômero — solvente da reação — pode ser tida como constante, fazendo com que a velocidade da polimerização dependa, apenas, da concentração de radicais que entram na reação. O fato de todos os complexos fornecerem um perfil linear, implica ainda em dizer que uma concentração constante de radicais propagantes ($[R\bullet]$) pode ser atingida no curso da reação — $[R\bullet] = ((k_i/2k_t) \times [AIBN]_0)^{1/2}$; onde k_i e k_t são as constantes de iniciação e terminação, respectivamente, e $[AIBN]_0$ é a concentração de AIBN no início da reação.⁸¹

Em relação à diferença de inclinação da reta (k) para cada um dos complexos, pode-se dizer que estas diferenças são diretamente atribuídas às constantes de propagação (k_p) de cada um, pois sendo a razão $[Co^{II}]/[AIBN]$ e a temperatura reacional as mesmas para todos, a concentração de radicais propagantes ($[R\bullet]$) em cada uma das reações também será a mesma — inclinação da reta = $k = k_p[R\bullet]$, onde k_p é a constante de propagação da polimerização).^{34,87-89} Tendo isso em vista, pode-se afirmar que as

velocidades para os complexos **2a** e **2b** são inferiores à do complexo **2c** ($k_{2a} = 1,96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2b} = 1,62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2c} = 2,55 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

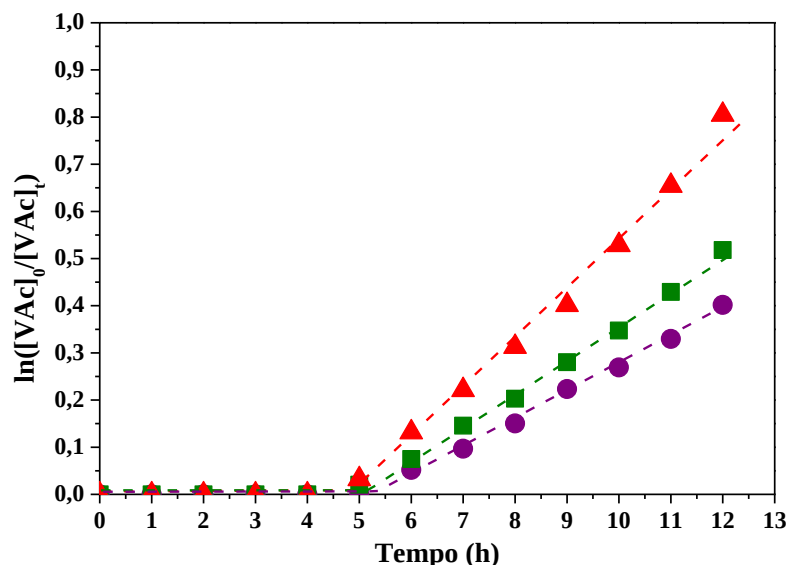


Figura 55. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C, por 12 h.

Embora os perfis apresentados nos plotes das Figura 54 e Figura 55 tenham sido obtidos conforme o que é esperado de uma polimerização radicalar controlada, estas características também são usualmente associadas à polimerização radicalar convencional.⁸¹ Desse modo faz-se necessário observar as propriedades físicas — M_n e $\bar{D}$ — dos polímeros formados para que seja possível concluir se os complexos **2a**, **2b** e **2c** apresentam algum nível de controle sobre a CMRP do acetato de vinila, nestas condições reacionais.

A Figura 56 relata as propriedades acima citadas. No referido plote é possível observar a dependência estabelecida entre os valores de massa

molecular dos polímeros e a conversão dos mesmos, bem como os valores de polidispersidade encontrados.

O padrão de atividade que tem sido observado para os gráficos anteriores, novamente se repete.

O complexo **2c** sempre se encontra muito distante dos demais. Com relação a seus valores de M_n , pode-se perceber que há um aumento muito rápido logo no começo da reação em que as primeiras conversões são geradas, para em seguida, a partir de, 20% de conversão, assumirem um valor aproximadamente constante. Em adição, essas massas moleculares se distanciaram em muito dos valores teóricos ($M_{n,th}$) indicados pela linha tracejada na Figura 56. Os valores de $\bar{D}$ são muito elevados e como o crescimento do M_n não é linear com a conversão, pode-se afirmar que o complexo **2c** não está controlando a CMRP do acetato de vinila.

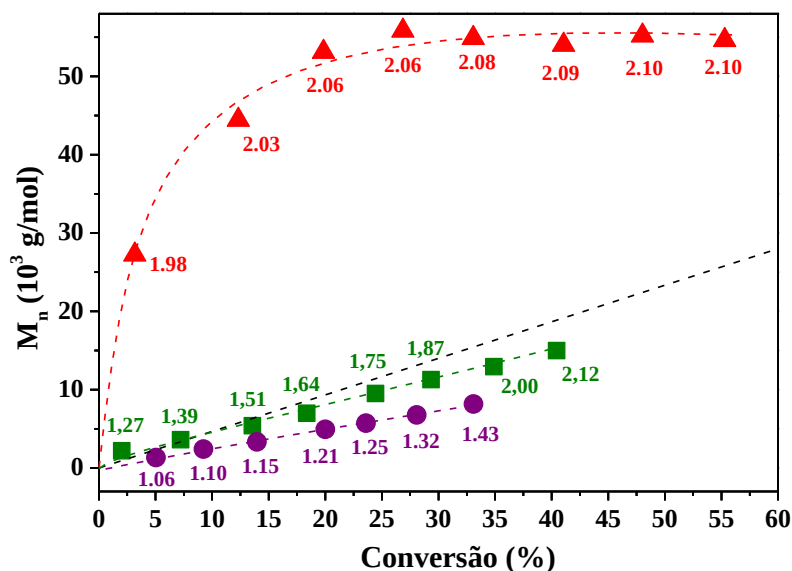


Figura 56. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h. Os

números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.

Como é observado, os complexos **2a** e **2b** apresentam M_n s bem próximos entre si e, embora encontrem-se abaixo dos valores teóricos, seu crescimento é linear com a conversão, o que oferece um bom indicativo de controle. Com relação aos valores de $\bar{D}$, diferem um pouco.

O complexo **2a** mostra bons valores de polidispersidade até a sétima hora reacional, quando a conversão era de aproximadamente 15% e $\bar{D} = 1,51$, a partir deste ponto mesmo com o aumento linear da massa molecular, os polímeros vão assumindo tamanhos diversos e polidispersidades alargadas, com valores entre 1,64 e 2,12.

Para o complexo **2b**, a conversão em 12 horas é 33%, e as massas moleculares dos polímeros, nesta conversão, estabeleceram-se em 8000 g mol^{-1} , entretanto, durante todo o processo de polimerização, as polidispersidades obtidas estiveram abaixo de 1,5, atingindo um $\bar{D}$ máximo de 1,43, configurando, este complexo, como o melhor controlador dentre os três complexos avaliados nesta parte do trabalho.

4.4.2. Cinética de polimerização: $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$

A fim de buscar maior compreensão sobre o modo como a adição de DMSO afeta a atividade dos complexos **2a**, **2b** e **2c**, o acompanhamento cinético na presença deste aditivo foi realizado mantendo-se constante as razões anteriores e adicionando ao meio reacional 1 equivalente de DMSO com relação ao complexo.

Logo que a Figura 57 é observada uma grande diferença com relação às conversões fica evidente.

O complexo **2b** passou a exibir as maiores conversões. Seu perfil de dependência entre conversão e tempo reacional deixou de ser linear e apresenta-se agora obedecendo à forma de uma exponencial.

Embora seja menos pronunciado, um perfil exponencial também é observado para o complexo **2c**.

Além da diferença na dependência da conversão com o tempo, os complexos diferiram com relação ao período de indução. Para o complexo **2b**, a adição de DMSO fez com que este tempo fosse reduzido de 5 horas para 1 hora, enquanto que para **2a** e **2c** este mesmo período fora reduzido de 5 horas para apenas 3 horas.

Comparado com o que fora obtido na Figura 54, somente o complexo **2a** ainda apresenta linearidade para a referida dependência.

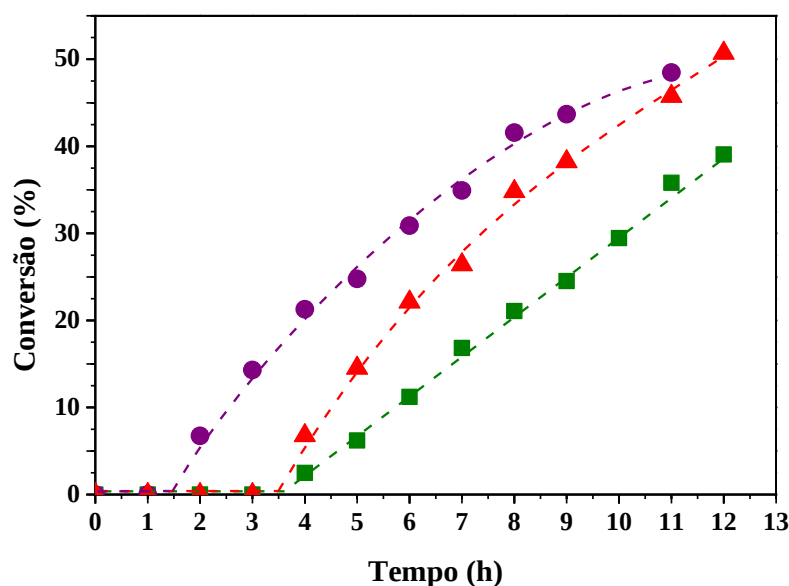


Figura 57. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C, por 12 h.

A partir do plote cinético na Figura 58, foi possível calcular os valores de inclinação da reta para que as velocidades de polimerização na presença e na ausência de DMSO pudessem ser comparadas entre estes complexos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores da constante cinética (k) calculados para a seção reta dos plots cinéticos dos complexos **2a-c**.

Complexos	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
	Ausência de DMSO	Presença de DMSO
[CoCl ₂ (Mes-DAB)] (2a)	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$
[CoCl ₂ (Dipp-DAB)] (2b)	$1,62 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$
[CoCl ₂ (Dipp*-DAB)] (2c)	$2,55 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-5}$

A partir dos dados da tabela acima pode-se inferir que o complexo que teve sua velocidade de polimerização mais afetada foi o complexo **2b**. Para os complexos **2a** e **2c** a presença do aditivo, causou pouca alteração nas velocidades de polimerização.

Com relação ao que pode ser analisado na Figura 59, fica evidente, não apenas o distanciamento dos valores de M_n para os complexos entre si, como também o distanciamento destes com relação aos valores ideais apresentados pelo $M_{n,th}$ (plote tracejado na figura).

Quanto aos valores de polidispersidade obtidos, para o complexo **2c** não houve alteração, os valores continuam tão dispersos quanto na ausência de DMSO. Para o complexo **2a** e **2b**, $\bar{D}_s$ maiores do que aqueles obtidos anteriormente são apresentados, indicando que o aditivo além de modificar a velocidade da reação, ocasionou a diminuição da capacidade de controle dos complexos.

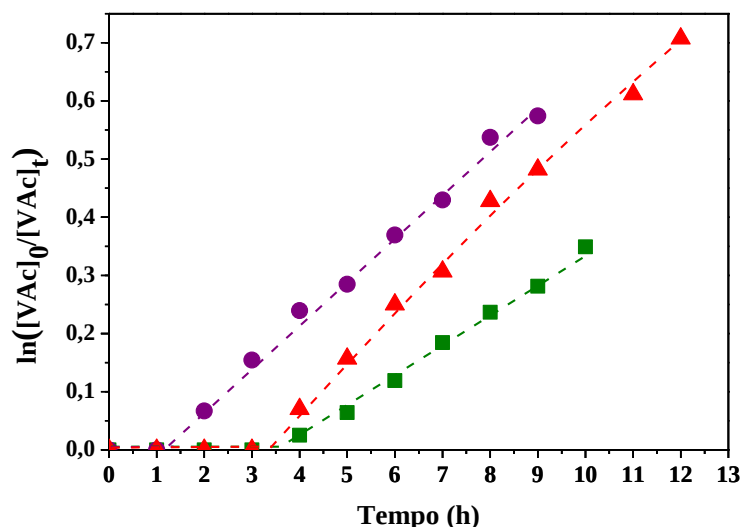


Figura 58. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C, por 12 h.

A diminuição da característica controlada da reação para os complexos **2a** e **2b** pode ser atribuída à modificação do mecanismo pelo qual as trocas radiculares ocorrem para estes complexos. Segundo o que pode ser encontrado na literatura, compostos doadores de elétrons, tais como DMSO, piridina, dimetilformamida e água, têm a capacidade de alterar este mecanismo através de sua coordenação à posição axial transposta ao macro-radical.^{34,42,75,90}

Como já foi abordado anteriormente, complexos tetracoordenados, dependendo das condições reacionais, são capazes de mediar trocas radiculares através de dois mecanismos: mecanismo DT ou RT.

Em condições de equimolaridade entre a concentração de radicais e a concentração de complexo, o mecanismo RT ocorrerá majoritariamente. Entretanto, quando a fonte radicalar fornece uma concentração de radicais

que supera em número de mol a quantidade de complexo no meio, então o mecanismo DT será assumido amplamente.⁷⁹

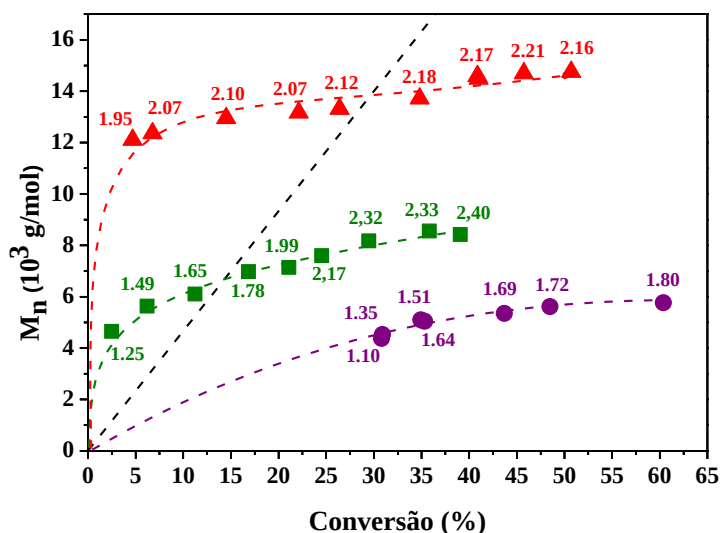


Figura 59. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde **2a** (■), **2b** (●) e **2c** (▲); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$ com 21,7 mmol de monômero *in bulk* a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.

Os acompanhamentos cinéticos realizados neste trabalho, ocorreram obedecendo a proporção molar $[AIBN]/[Co^{II}] = 3,25$, isso implica em dizer que a razão entre a concentração dos radicais liberados no meio e a concentração de complexo adicionado foi de 6,5, uma vez que cada molécula de AIBN é capaz de gerar duas moléculas de radical. Deste modo, observa-se que, para que haja maior eficiência nas trocas radicalares o mecanismo selecionado por estas polimerizações será o DT.

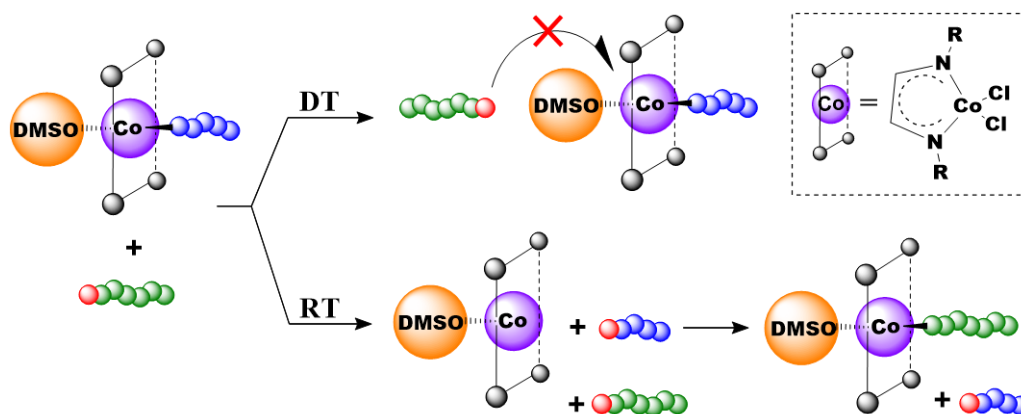
Ao ser adicionado DMSO em uma condição de equimolaridade com o complexo, garantiu-se a coordenação de ao menos uma molécula de DMSO por molécula de complexo, fazendo com que a espécie antes

tetracoordenada se tornasse agora pentacoordenada. Isso implicou diretamente na diminuição do número de sítios coordenativos disponíveis na esfera de coordenação do cobalto, forçando o mecanismo de troca a alterar-se de transferência degenerativa para terminação reversível.

Essa modificação fez com que os complexos **2a** e **2b** apresentassem maior dificuldade em mediar as trocas de ativação e desativação dos radicais, fazendo com que estes permanecessem por mais tempo em sua forma ativa, o que aumentou suas concentrações instantâneas e, por consequência, aumentou também a probabilidade de que reações laterais ocorressem. Este fato que refletiu diretamente nos valores de M_n , distantes da idealidade, e nos valores de $\bar{D}$ que indicaram a formação de polímeros mais dispersos.

O

Esquema **11** ilustra como o DMSO provocou a modificação do mecanismo das trocas radicalares.



Esquema 11. Modificação do mecanismo pela coordenação de um DMSO no eixo axial do complexo.

4.5. Reação de CMRP: atividade catalítica sob influência da variação do efeito eletrônico

Nesta etapa de discussão dos resultados experimentais, serão apresentados os dados provenientes da investigação da capacidade mediadora dos complexos **2d**, **2f** e **2h**, onde a variação do efeito estérico é a característica predominante. Os complexos **2e** e **2g**, não foram empregues nessa etapa, pois sua síntese só se deu após a conclusão dessas investigações.

4.5.1. Variação da razão molar $[AIBN]/[Co^{II}]$

Ainda com o objetivo de investigar como o desempenho controlador dos complexos é afetado pela variação da concentração de iniciador, e buscando encontrar a razão ideal de $[AIBN]/[Co^{II}]$ para iniciar com eficiência as polimerizações, submeteu-se os complexos **2d**, **2f** e **2h** a testes similares àqueles que foram realizados com o grupo anterior de complexos (**2a**, **2b** e **2c**). Aqui também as proporções $[AIBN]/[Co^{II}]$ avaliadas foram: 0,5, 1,5, 3,25, 6,5, 9,75 e 11,5.

O comportamento dos complexos frente a essas variações, é apresentado nas Figura 60 e Figura 61. Como pode ser observado através da Figura 60, ao aumentar-se a concentração de iniciador, todos os complexos demonstraram crescimento exponencial em seus valores de conversão, sendo que esse fato é mais acentuado para o complexo **2d**, que apresenta um crescimento mais pronunciado que os demais. Os complexos **2f** e **2h**, apresentam valores de conversão bem próximos entre si, indicando que são afetados de forma similar quando a concentração de AIBN é variada.

Os valores de conversão surgem já em $[AIBN]/[Co^{II}] = 0,5$, diferindo do que fora observado para a primeira série de complexos investigados, e

fornecendo um indício de que a formação do organocobalto(III) seja facilitada para os complexos **2d**, **2f** e **2h**, tendo em vista que, mesmo sendo em uma concentração pequena de iniciador, as condições mínimas da reação foram supridas e polímero pode ser formado.

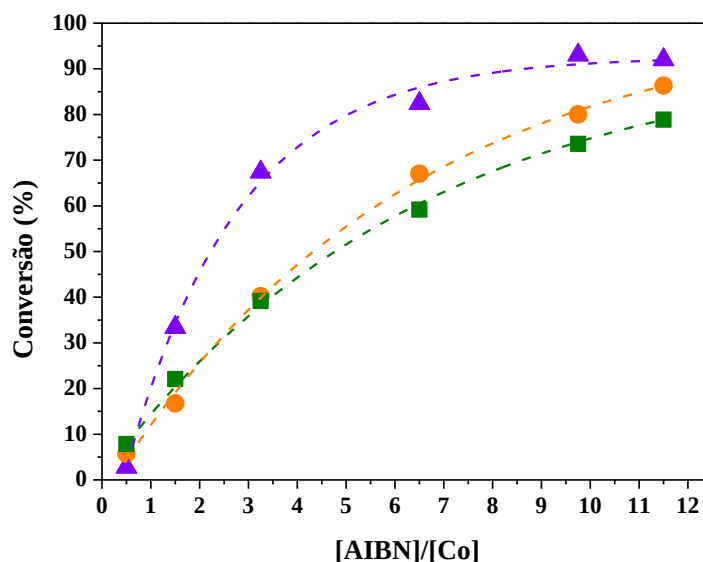


Figura 60. Dependência da conversão com a variação da razão $[AIBN]/[Co^{II}]$ para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2f** (●) e **2h** (■); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h.

A partir da análise da Figura 61 pode-se perceber que também os valores de M_n crescem exponencialmente com o aumento da concentração de iniciador, concomitantemente maiores valores de $\bar{D}$ são observados.

Vale a pena ressaltar que, para estes complexos, dado o aumento na quantidade de radicais no meio, não fora observada qualquer queda nos valores de M_n , deixando claro que, assim como os complexos **2a** e **2b**, também estes (**2d**, **2f** e **2h**) são capazes de manter as reações laterais, que poderiam acarretar em diminuição do tamanho médio das cadeias, ocorrendo em baixa extensão.

Entretanto, o aumento das polidispersidades com o aumento das massas dos polímeros obtidos, indica que conforme aumenta-se a razão $[AIBN]/[Co^{II}]$, o caráter controlado da reação vai sendo perdido.

A similaridade de comportamento apresentada por essa série de complexos — tanto com relação a seus valores de conversão, quanto com seus valores de M_n e $\bar{D}$ — é uma decorrência de sua forma de interação com os radicais iniciadores, bem como com os radicais poliméricos.

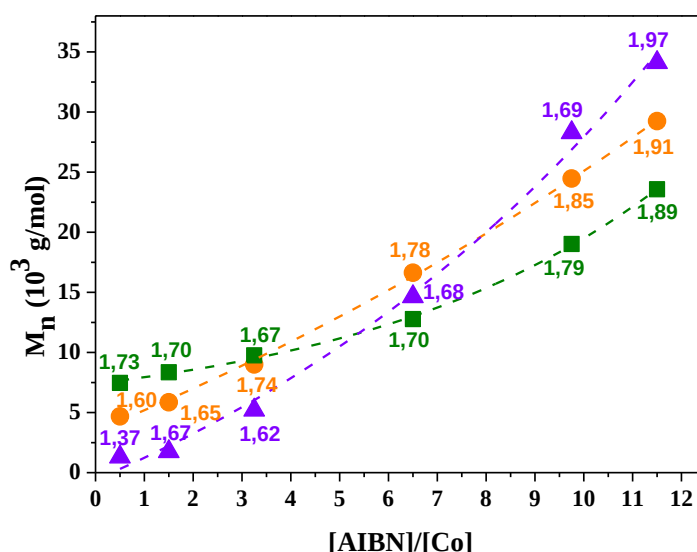


Figura 61. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[AIBN]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2f** (●) e **2h** (■); $[VAc]/[Co] = 542$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

Como fora discutido anteriormente, as trocas radiculares através dos mecanismos DT e RT, são muito mais influenciadas pelas características estéricas do que pelas características eletrônicas apresentadas pelo agente controlador, desse modo, como as diferenças estéricas nos complexos **2d**, **2f**

e **2h** são pequenas, seus comportamentos frente à variação da concentração de radicais no meio, também não diferira em muito.

Assim como fora anteriormente observado para os complexos do efeito estérico, também os complexos do efeito eletrônico exibem a razão $[AIBN]/[Co^{II}] = 3,25$ como sendo a mais equilibrada, que permite obter boas conversões, com bons M_n s e com as menores polidispersidades possíveis para os três complexos simultaneamente.

4.5.2. Variação da razão molar $[VAc]/[Co^{II}]$

Tendo escolhido a melhor concentração de iniciador, partiu-se para a investigação da influência da concentração de monômero sobre a atividade mediadora desses complexos. As razões $[VAc]/[Co^{II}]$ variadas foram de 271, 542, 1084, 1626, 2168 e 3000, mantendo-se fixa a razão $[AIBN]/[Co^{II}] = 3,25$.

Analizando a Figura 62, percebe-se que a tendência de todos os complexos é apresentar conversões cada vez menores com o aumento da concentração de monômero, comportamento também observado para **2a-c**.

Percebe-se ainda que, o complexo **2d** apresenta, novamente, as maiores conversões desse grupo de complexos, enquanto que **2f** e **2h** continuam fornecendo valores de conversão bastante próximos entre si.

Com relação aos valores de massa obtidos com o aumento da concentração de monômero, percebe-se pela Figura 63 que um leve aumento de massa ocorre entre as razões $[VAc]/[Co^{II}]$ iguais a 271, 542 e 1084, para então entrarem em um estado de saturação onde as cadeias poliméricas passam a apresentar-se com o mesmo M_n ou com aumentos diminutos. Esse comportamento pôde ser comparado com àquele observado na Figura 62 onde as conversões já diminuídas, passam a assumir valores muito próximos à constância após a razão 1626.

Esperava-se que, assim como **2a-c**, os complexos **2d**, **2f** e **2h**, passassem a fornecer, com o aumento da concentração de monômero,

polímeros com menores massas moleculares, entretanto o que fora observado foi um leve aumento dessas massas — aumento este da ordem de 2000 a 3000 g mol⁻¹.

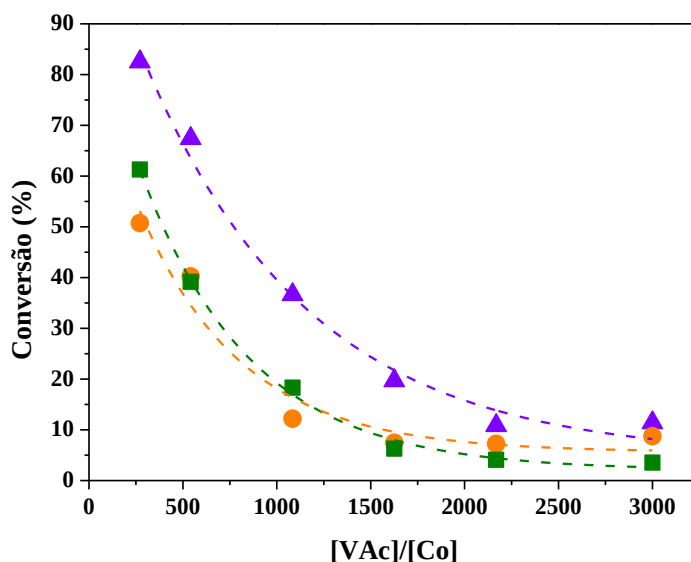


Figura 62. Dependência da conversão com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2f** (●) e **2h** (■); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h.

Diferenças reacionais entre os dois grupos de complexos já eram esperadas não somente por conta das características estéricas e eletrônicas, mas também pelo fato de o segundo grupo de complexos ser insolúvel no monômero acetato de vinila e, conseqüentemente, requererem a adição de um solvente apropriado para que haja miscibilidade com a mistura reacional.

O solvente utilizado nessas polimerizações foi o tetrahidrofurano (THF), solvente este classificado como fracamente coordenante.^{34,43} É sabido que este solvente pode atuar como base de Lewis e se coordenar ao centro metálico modificando suas características mediadoras através do

enfraquecimento da ligação Co—C, que propicia maior facilidade em alternar entre os estados ativo e dormente.³⁴

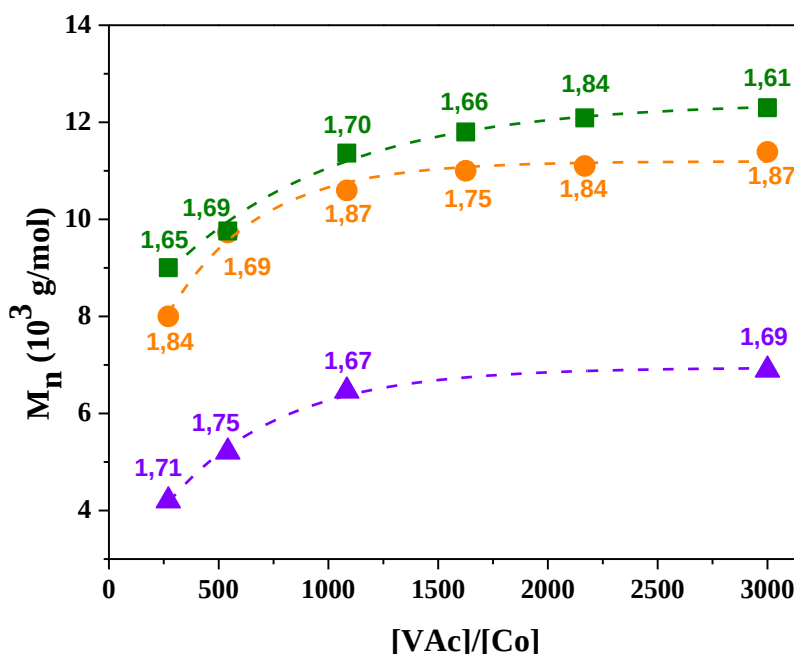


Figura 63. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a variação da razão $[VAc]/[Co]$ para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2f** (●) e **2h** (■); $[AIBN]/[Co] = 3.25$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

Sabendo dessa influência que o THF é capaz de imprimir sobre o mecanismo da CMRP, foi realizado um estudo cinético com o intuito de investigar se a presença desse solvente seria capaz de causar alguma alteração no mecanismo da polimerização radicalar convencional (RT).

As Figura 64 e Figura 65 apresentam os resultados que foram obtidos a partir da polimerização do acetato de vinila iniciada por AIBN, com e sem THF, na ausência de complexo.

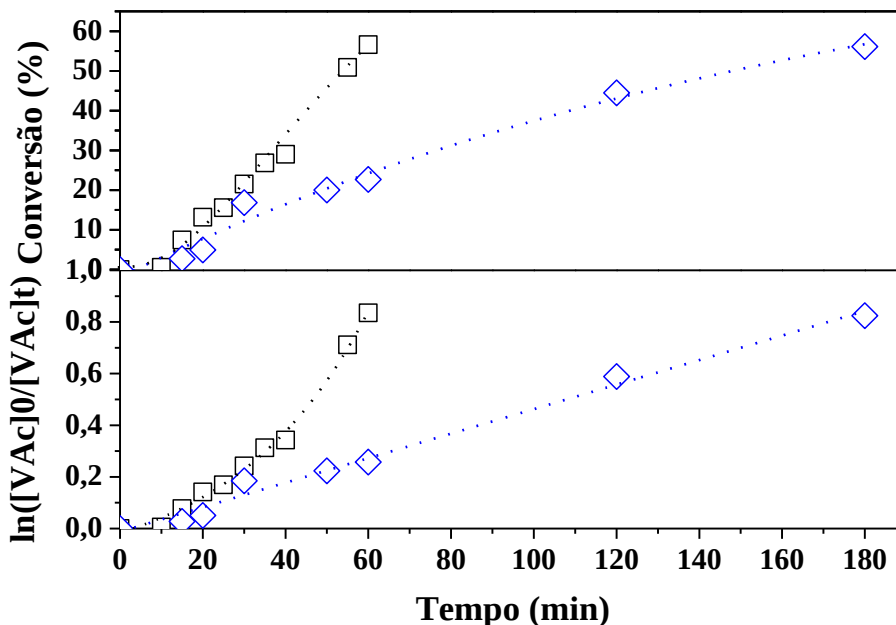


Figura 64. Dependência da conversão e do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com o tempo para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 **sem THF** (□) e 3,25/542 **com THF** (◇); $[AIBN] = 3,25$ com 65,09 mmol de monômero a 65 °C; THF em relação 1:1 v/v com o monômero.

A partir da observação desses dados, faz-se evidente que a presença de THF influencia as características da polimerização, também na ausência de complexo.

Quando os valores de conversão são observados, percebe-se que, na ausência de THF, elevadas conversões são obtidas logo nos tempos iniciais da polimerização, culminando em gelificação total do meio reacional dentro dos primeiros sessenta minutos e apresentando um valor de conversão igual a 56,9%.

Na presença de THF, os valores de conversão vão aumentando gradativamente com o passar do tempo e, dentro de todo o período reacional

acompanhado, a polimerização não apresentou qualquer aumento demasiado de viscosidade que impedisse a retirada das alíquotas. Uma conversão tão elevada quanto à da reação sem THF (56,1%) só foi alcançada após três horas reacionais.

O cálculo da inclinação da reta, a partir do gráfico do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ vs tempo forneceu a constante de velocidade observada para as duas reações como sendo: $k_{s/THF} 1,88 \times 10^{-4} s^{-1}$; $k_{c/THF} 7,91 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Pelos valores das constantes apresentadas, pode-se perceber claramente que a presença no THF no meio reacional proporciona uma diminuição considerável na velocidade de propagação, diminuindo, inclusive, as massas moleculares e as polidispersidades dos polímeros assim obtidos.

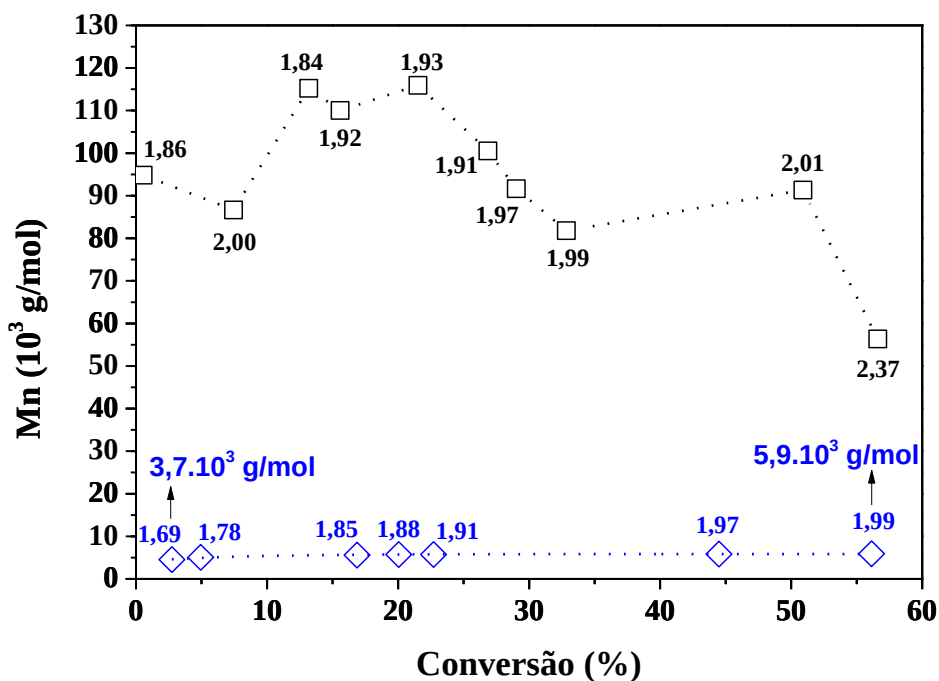


Figura 65. Dependência do M_n com a conversão para a CMRP do VAc, onde 3,25/542 **sem THF** (□) e 3,25/542 **com THF** (◇); [AIBN] = 3,25 com 65,09 mmol de monômero a 65 °C; THF em relação 1:1 v/v com o monômero. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida.

Levando em conta todos estes apontamentos, pode-se presumir que, a diminuição na velocidade de propagação e a aparente melhoria no controle da polimerização, fornecidos pela presença de THF no meio reacional, tenham sido responsáveis pela modificação do comportamento que era esperado para os M_n s obtidos com a variação da concentração do monômero. Entretanto, ainda não foi possível explicar perfeitamente como isso se dá.

Acredita-se que a realização de um segundo experimento de acompanhamento cinético possa ajudar a sanar as dúvidas restantes. Tal experimento consistiria no acompanhamento da polimerização com $[AIBN]/[VAc] = 1084$, e os dados obtidos seriam comparados com $[AIBN]/[VAc] = 542$, ambos na presença de THF, assim poder-se-ia analisar eficientemente como a polimerização na presença desse solvente é afetada pela variação da concentração de monômero.

Com a finalidade de dar prosseguimento aos estudos de investigação das condições reacionais, os dados foram avaliados objetivando a escolha da melhor razão molar $[VAc]/[Co^{II}]$. A proporção escolhida foi 542, por, novamente, demonstrar fornecer a quantidade adequada de unidades monoméricas que proporcionem conversões razoáveis sem permitir que o mecanismo reacional assuma maior caráter de polimerização radicalar convencional.

4.5.3. Variação da razão molar $[DMSO]/[Co^{II}]$

Havendo escolhido as proporções molares mais adequadas entre complexo mediador, iniciador e monômero, restava agora investigar como este grupo de complexos, onde a característica do efeito eletrônico é mais proeminente, tem seu comportamento controlador afetado pela presença do aditivo DMSO.

Como fora percebido através das investigações anteriores, mesmo identificando os melhores pontos onde as concentrações de VAc e AIBN se demonstravam as mais adequadas, ainda assim os $\bar{M}_n$ se apresentavam bastante elevados, indicativo de um controle pobre das polimerizações.

Desse modo, tendo em mente as motivações de melhoria das características reacionais, principalmente com relação à diminuição das polidispersidades, novamente o DMSO fora pensado como alternativa para alcançar o objetivo da melhoria do controle.

Fixou-se a proporção molar $[\text{Co}^{II}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}]$ em 1/3,25/542 e variou-se a concentração do aditivo DMSO em relação aos complexos 2d, 2f e 2h. As razões de $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{II}]$ investigadas foram de 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 e 2,0, mantendo-se constante também o tempo reacional (12 horas).

Os dados coletados das polimerizações com esse grupo de complexos são apresentados na Tabela 17.

Como pode ser observado pelos valores apresentados, também para esse grupo de complexos não é possível estabelecer um perfil que indique de forma clara como o DMSO foi capaz de afetar os valores de conversão, massa molecular e polidispersidade.

É possível perceber, contudo, que a presença deste aditivo não apresentou qualquer melhora significativa nos $\bar{M}_n$ dentro do tempo decorrido, em alguns pontos chegou mesmo a apresentar características de total descontrole, com valores de $\bar{M}_n$ que chegaram a ultrapassar 2,00.

Após algum tempo tentando compreender o motivo de esses dados, para cada complexo em si, não apresentarem qualquer relação clara com as variadas concentrações de DMSO, chegou-se a uma conclusão que pode justificar essa ausência de tendência.

Tabela 17. Dados de polimerização para as variações da razão [DMSO]/[Co^{II}] com os complexos **2d**, **2f** e **2h**.

Complexos									
[DMSO] /[Co ^{II}]	[CoCl ₂ (Ph-DAB)] (2d)			[CoCl ₂ (c-Hex-DAB)] (2f)			[CoCl ₂ (c-Oct-DAB)] (2h)		
	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)	Conv. (%)	M _{n, GPC} (g mol ⁻¹)	Đ (M _w /M _n)
0,1	38,66	14550	1,79	35,06	5317	2,17	12,17	5602	1,89
0,25	34,79	12535	1,83	30,55	4895	2,22	12,56	6434	1,67
0,5	46,70	14057	1,82	30,75	3245	2,32	54,64	11040	1,84
0,75	54,58	12739	1,89	14,83	6786	1,86	52,18	14817	1,72
1,0	30,76	5570	1,81	35,57	9095	1,58	38,10	9534	1,67
2,0	78,86	10997	1,79	10,58	4492	2,08	15,78	11682	1,58

Como já fora bem discutido para o primeiro grupo de complexos, a coordenação do DMSO ao centro metálico influencia diretamente, não apenas nas características eletrônicas dos complexos, mas, principalmente as características estéricas — onde a ocupação de um sítio disponível da esfera de coordenação implica em modificação completa do mecanismo do controle de trocas radicalares.^{34,42,75,90}

Conforme aumentamos a quantidade deste aditivo no meio reacional, direcionamos o mecanismo da CMRP para que ocorra majoritariamente via RT, entretanto, enquanto a condição de equimolaridade entre os complexos e o DMSO não é atingida, tem-se uma competição mecanística que foge ao controle do experimentador.

Desse modo, as diferentes proporções com que RT e DT ocorrem em cada condição $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{\text{II}}]$, para ambos os grupos de complexos, é a razão que faz com que cada ponto observado seja diferente e não se correlacione em uma tendência com os demais.

A fim de prosseguir com maiores investigações a respeito da coordenação do DMSO ao centro metálico do cobalto e de sua contribuição para modulação do mecanismo reacional, escolheu-se a razão molar $[\text{DMSO}]/[\text{Co}^{\text{II}}] = 1,0$, onde a equimolaridade é garantida e a chance de formação da espécie insolúvel $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})\text{DMSO}_2]$ é minimizada.

Assim sendo, foram realizadas as voltametrias cíclicas destes complexos na presença de DMSO e os voltamogramas obtidos foram comparados com àqueles na ausência do referido aditivo.

Os voltamogramas cíclicos e os valores de diferença de potencial de pico para o par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ são apresentados na Figura 66 a Figura 68 e Tabela 18, respectivamente.

Tabela 18. Dados coletados dos voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{CoCl}_2(\text{Ph-DAB})]$, $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{c-Oct-DAB})]$ puros e com adição de DMSO ($[\text{DMSO}]/[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})] = 1,0$).

Complexos	DMSO ausente	DMSO presente
	$\Delta E_p/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{V}$
2d	0,216	0,108
2f	0,188	0,238
2h	0,547	0,700

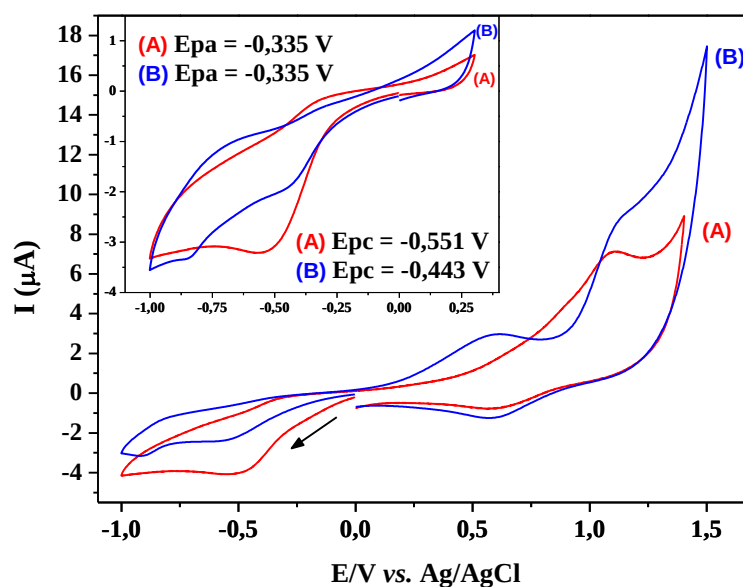


Figura 66. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2d** (A) e **[2d + DMSO]** (B).

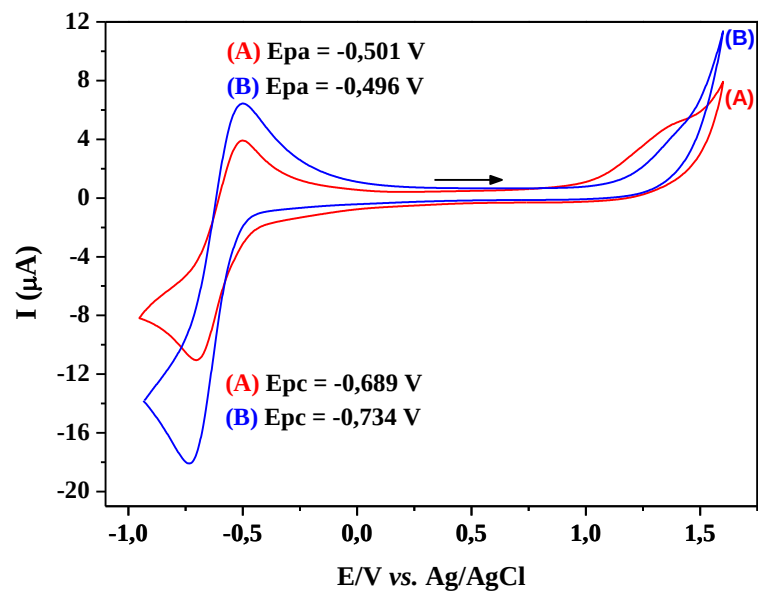


Figura 67. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2f** (A) e **[2f + DMSO]** (B).

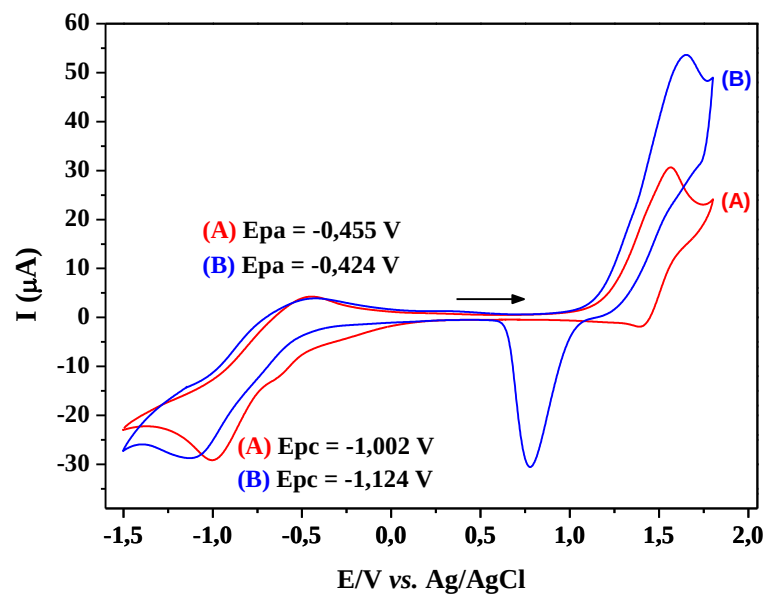


Figura 68. Voltamogramas cíclicos para os complexos **2h** (A) e **[2h + DMSO]** (B).

Como podemos observar pelos voltamogramas, a adição de DMSO provocou alterações significativas tanto nos potenciais dos processos centrados no metal — que aparecem em regiões de potenciais negativos —, quanto nos processos centrados no ligante — processos estes em regiões de potenciais positivos —⁶⁴, indicando que, de fato, uma nova espécie fora formada.

Analizando os valores de ΔE_p apresentados na Tabela 18, para o par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, na presença e na ausência de DMSO, podemos perceber que o caráter de irreversibilidade dos complexos 2e e 2f não é só mantido como também tem sua intensidade aumentada, uma vez que as diferenças de potencial para os respectivos complexos tornaram-se maiores. Quando o mesmo parâmetro é analisado para o complexo 2d fica evidente que o DMSO provoca certa diminuição em seu ΔE_p , no entanto essa redução não é suficiente para fazer com que a irreversibilidade do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ seja diminuída a ponto de fazer com que esse processo converta-se a um processo quase-reversível.

Tendo posse de todas essas observações e análises, foi dada sequência na investigação da capacidade mediadora destes complexos frente à reação de CMRP do monômero acetato de vinila. Mantendo-se fixa as razões molares $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{AIBN}]/[\text{VAc}]/[\text{DMSO}]$, o tempo reacional fora variado e por acompanhamento cinético foram analisados os parâmetros que determinam quão controlada está esta polimerização.

4.6. Acompanhamento cinético da reação de CMRP

Nesta etapa das investigações com os complexos **2d**, foram fixadas as razões molares selecionadas e as dependências com conversão *versus* tempo, logaritmo neperiano de $([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ *versus* tempo, além de massa molecular numérica média *versus* conversão, foram estudadas para que

maiores informações pudessem ser extraídas a respeito da forma de mediação destes complexos.

4.6.1. Cinética de polimerização: $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc] = 1/3,25/542$

Os dados provenientes do acompanhamento cinético da CMRP de VAc, iniciada por AIBN e mediada pelos complexos **2d**, **2e**, **2f**, **2g** e **2h**, são apresentados a seguir.

Os complexos **2e** e **2g**, que foram sintetizados por último, tiveram sua atividade catalítica investigada nessa etapa do trabalho, e foram sintetizados com o objetivo de fornecerem maior representatividade aos resultados, a fim de que fosse possível traçar um perfil mais confiável entre as características eletrônicas do agente mediador e como elas afetam a capacidade controladora.

Como pode ser observado pela Figura 69, todos os complexos apresentaram o mesmo comportamento de crescimento exponencial de suas conversões com o tempo.

É curioso denotar, já de princípio, que, em contraste com o que fora observado para o primeiro grupo de complexos, nesta etapa das investigações nenhum dos complexos **2d-h** apresentaram período de indução. Assim como é apresentado pelo gráfico, valores consistentes de conversão foram obtidos logo na primeira hora.

O fato de estas polimerizações serem desprovidas de um tempo identificável como período de indução, não implica em dizer que a formação do organocobalto(III) não esteja ocorrendo. Na verdade, assim como é previsto pela literatura, a adição ao meio reacional de solventes ou demais aditivos, que possam atuar como bases de Lewis e se coordenar ao centro metálico do agente mediador, provê a habilidade de reduzir ou até mesmo extinguir o período de indução, através da facilitação da formação do organocobalto(III).^{34,42,75,90} Deste modo, era esperado que os

acompanhamentos cinéticos com esta série de complexos apresentassem polimerizações com um período curto, ou nulo, de indução.

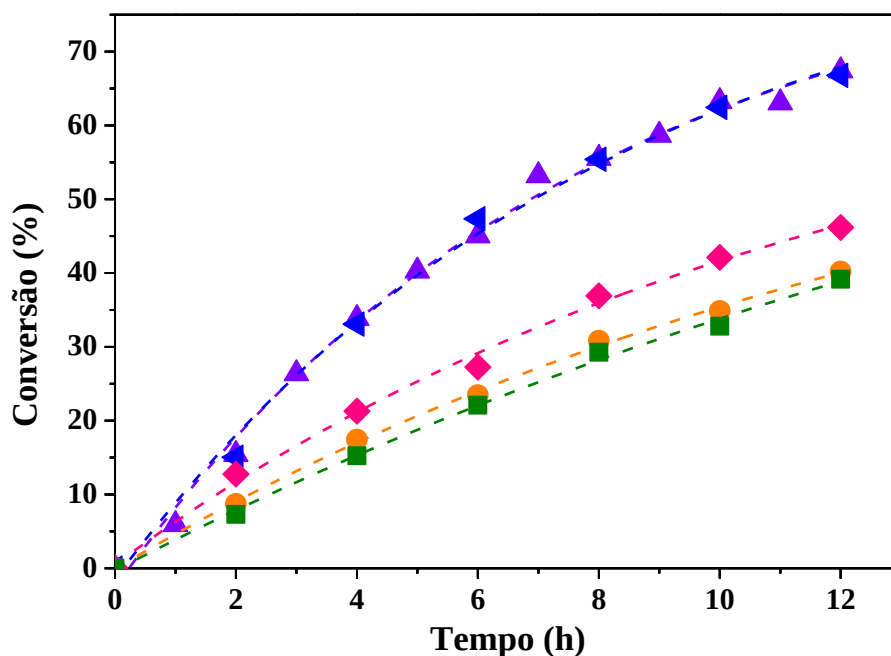


Figura 69. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2d** (▲), **2e** (◄), **2f** (●), **2g** (◆) e **2h** (■); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.

Ao analisar-se os perfis cinéticos, apresentados na Figura 70, para as reações mediadas por estes complexos, percebe-se que todos eles demonstram o perfil esperado de uma reação que obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem — ideal para uma CMRP que esteja ocorrendo de maneira controlada. Esta linearidade fornece mais uma vez a informação de que a concentração de radicais propagantes ($[R\cdot]$) pôde ser mantida constante durante toda a polimerização, também implica em dizer que a inclinação das retas obtidas pode ser diretamente relacionada com as

velocidades reacionais para cada complexo, assim como fora discutido para o grupo anterior de complexos.

A partir da análise da Figura 70 já é possível perceber que os complexos **2d** e **2e** possuem, aproximadamente, a mesma velocidade, enquanto que para os demais ela decresce seguindo a ordem **2g** < **2f** < **2h**. As constantes cinéticas obtidas para os complexos **2d-h** são apresentadas como seguem: $k_{2d} = 2,69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2e} = 2,65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2f} = 1,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2g} = 1,44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{2h} = 1,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

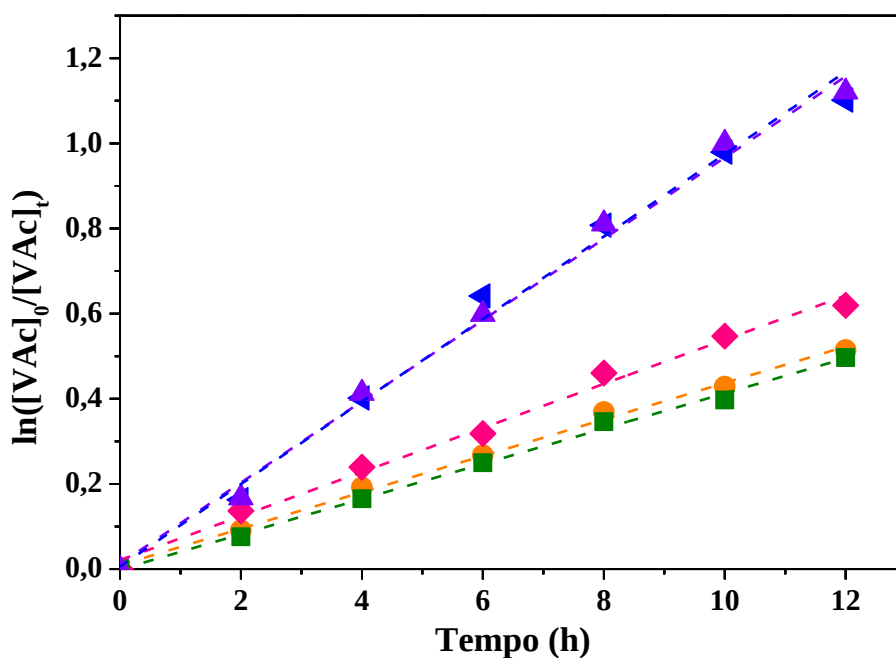


Figura 70. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2d** (▲), **2e** (◄), **2f** (●), **2g** (◆) e **2h** (■); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.

Analisando as velocidades, se torna facilmente identificável que a mesma diminui conforme aumenta-se o caráter de doação por efeito indutivo

dos substituintes para os grupos azometina e, por consequência, para o centro metálico. Há entretanto um pequeno detalhe que passa a incomodar a partir do momento que é identificado: a inversão entre a velocidade reacional do complexo **2f** com **2g**.

Era de se esperar que as velocidades, que se apresentaram decrescendo com o aumento do caráter doador, seguissem a ordem $[\text{CoCl}_2(\text{Ph-DAB})] > [\text{CoCl}_2(\text{c-Pent-DAB})] > [\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})] > [\text{CoCl}_2(\text{c-Hept-DAB})] > [\text{CoCl}_2(\text{c-Oct-DAB})]$. Entretanto o que se observa é que a velocidade de **2g** $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hept-DAB})]$ é superior à velocidade de **2f** $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})]$, também vale a pena denotar que **2f**, mesmo tendo dois grupos $-\text{CH}_2$ a menos quando comparado com o substituinte de **2h** $[\text{CoCl}_2(\text{c-Oct-DAB})]$, em todas as investigações sempre apresentou valores de conversão, M_n e $\bar{D}$, muito próximos àqueles obtidos para este último.

Identificado o problema, iniciou-se uma busca na literatura a fim de encontrar, nas propriedades físicas e químicas dos cicloalcanos, alguma justificativa que fizesse possível compreender os comportamentos observados.

Desta busca resultou que as características apresentadas pelos complexos estão diretamente ligadas às propriedades de tensão anelar e energia potencial destes substituintes, associadas, é claro, à doação de densidade eletrônica por parte dos mesmos.

Como é sabido, a tensão anelar nos cicloalcanos advém da fuga da idealidade onde os ângulos entre as ligações estabelecidas por um carbono sp^3 devam ser de $109,5^\circ$, além deste fator, tem-se a possibilidade de eclipsamento entre os carbonos do ciclo, o que contribui para o aumento da energia total da molécula.^{91,92} Quando comparamos o aumento da quantidade de grupos $-\text{CH}_2$ no ciclo com o aumento da tensão anelar para os substituintes utilizados neste trabalho percebemos que para o cicloexil a tensão anelar é nula (vide Tabela 19). Isso se deve ao fato de este

substituinte poder assumir a conformação conhecida como cadeira, onde as unidades $-\text{CH}_2$ passam a apresentar calores de combustão de 658 KJ mol^{-1} — mesmo valor apresentado pelos $-\text{CH}_2$ em alcanos de cadeias lineares — e onde não existem ligações C—H eclipsadas, sendo esta a conformação de menor energia possível.

Tabela 19. Valores de tensão anelar total e por grupo $-\text{CH}_2$ para os cicloalcanos substituintes dos complexos **2e**, **2f**, **2g** e **2h**.

<i>n</i>	Tensão total (u.a)	Tensão por $-\text{CH}_2$ (u.a)
5	6,5	1,3
6	0,1	0,0
7	6,4	0,9
8	10,0	1,3

(Fonte: adaptado de Vollhard et al.⁹³)

Essa característica inerente ao substituinte cicloexil, aliada à sua capacidade de doação de densidade eletrônica, garante ao complexo **2f** maior estabilidade. Estabilidade esta, que propicia menor velocidade reacional em relação ao complexo **2g**, e aproximação em conversão e velocidades de polimerização com o complexo **2h**.

Os benefícios destas características podem ser claramente observados com o auxílio da Figura 71.

Uma dependência de aumento linear do M_n é o que se espera de ideal para uma CMRP realmente controlada, entretanto como pode ser denotado, nestas condições experimentais, este comportamento ainda não pôde ser obtido. A evolução das polidispersidades obtidas com esta série de complexos é mediana, porém em alguns pontos de conversão os $\bar{D}_s$ apresentados permanecem abaixo de 1,5 com aumento do M_n .

Vale a pena reparar que a produção de polímeros com massas moleculares superiores segue o aumento da densidade eletrônica sobre o metal, sendo possível identificar que pareça existir uma saturação, um tamanho limite que é atingido e não se altera após determinado aumento no caráter de doação por efeito indutivo do substituinte.

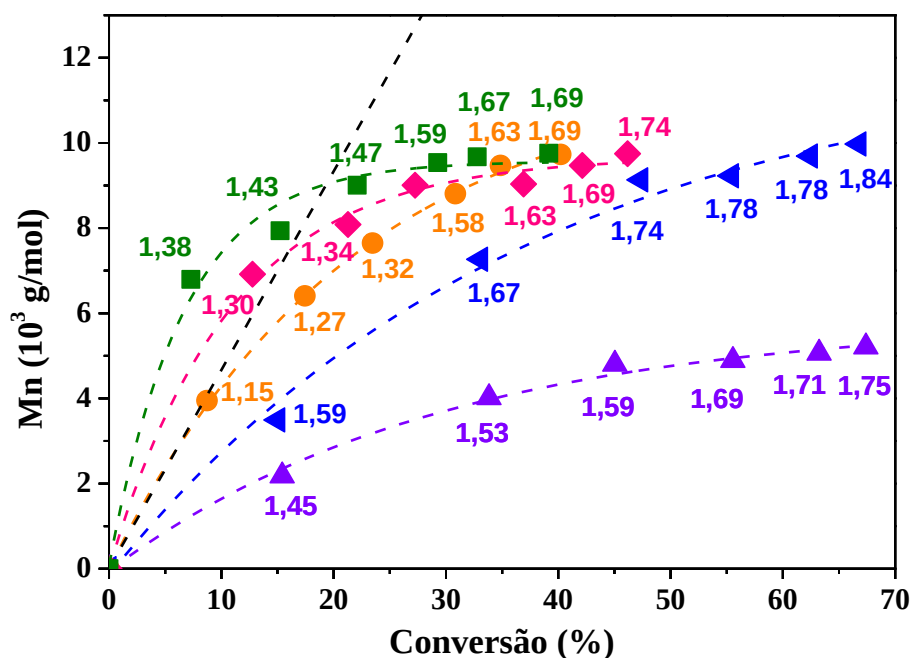


Figura 71. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2e** (◀), **2f** (●), **2g** (◆) e **2h** (■); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/0$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.

É para o perfil exibido pelo complexo **2f**, que as atenções são agora atraídas. Este é o mediador que mais se aproxima do crescimento linear e dos valores ideais de massa molecular, quando comparados com àqueles

exibidos pelo plote tracejado na Figura 71, é também o que apresenta as menores polidispersidades deste grupo.

Todas estas observações classificam o complexo **2f** como o melhor agente controlador dentre os cinco complexos avaliados nesta parte do trabalho.

4.6.2. Cinética de polimerização: $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$

Com o intuito de investigar mais profundamente qual a contribuição e interferência conferidas pelo DMSO à atividade dos complexos **2d**, **2e**, **2f**, **2g** e **2h**, procedeu-se com o acompanhamento cinético das polimerizações na presença de 1 equivalente deste aditivo, mantendo-se constantes as proporções molares anteriores.

A partir da observação da Figura 72 já é possível perceber que o emprego do DMSO provocou alterações no comportamento apresentado pelos complexos, sendo algumas bem sutis — como a que se observa para **2e** — e outras bem significativas — como é o caso de **2d**.

As conversões geradas com o complexo **2d**, são agora inferiores às apresentadas pelos complexos **2f** e **2h**, em adição, o antes inexistente período de indução passa agora a ser observado dentro das três primeiras horas reacionais.

A polimerização realizada com o complexo **2e**, aparentemente não apresenta qualquer alteração, tanto em seus valores de conversão, quanto no perfil estabelecido entre este parâmetro e o tempo reacional.

Com relação aos complexos **2f**, **2g** e **2h**, embora seus valores de conversão não demonstrem terem sido tão afetados quanto àqueles apresentados por **2d**, ainda assim é possível reparar que as conversões de seus polímeros apresentam, agora, dependência linear com o tempo —

dependência esta, anteriormente identificada como obedecendo a um perfil exponencial.

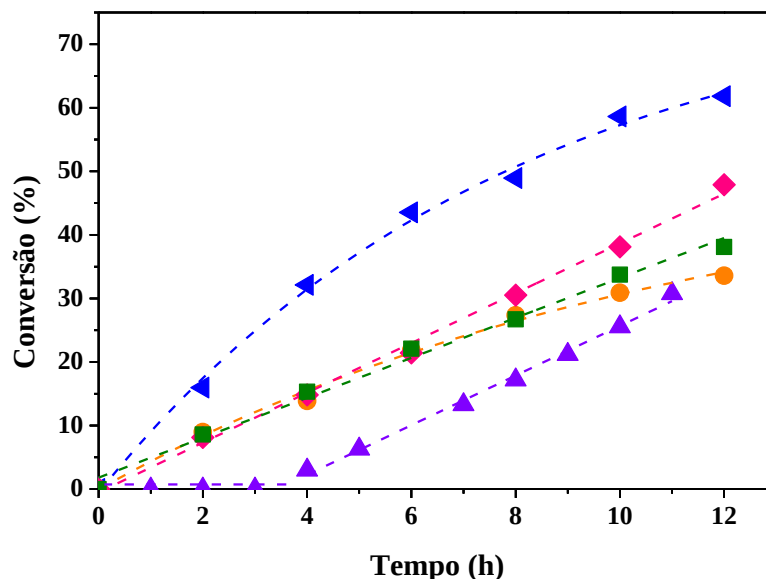


Figura 72. Dependência da conversão com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2d** (▲), **2e** (◄), **2f** (●), **2g** (◆) e **2h** (■); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.

O aparecimento do tempo de indução para o complexo **2d**, a princípio pode ser encarado como algo contraditório, uma vez admitido que o uso de bases de Lewis como aditivos em CMRP tem a capacidade eliminar o período de indução. No entanto, a explicação para esta observação pode ser encontrada nas características das espécies que foram envolvidas no mecanismo reacional.

Através da literatura é possível afirmar que quando o THF é utilizado nas polymerizações ele se coordena aos complexos de cobalto(II) para formar, no caso deste trabalho, $[CoCl_2(R-DAB)L]$ e, possivelmente, $[CoCl_2(R-DAB)L_2]$ (onde L representa THF). A espécie $[CoCl_2(R-DAB)L]$ logo se

combina com o radical orgânico para formar o complexo organocobalto e, rapidamente, o THF é labilizado e o mecanismo da polimerização pode proceder via transferência degenerativa (DT). Por outro lado, quando uma espécie se coordena fortemente ao centro do cobalto, como é o caso do DMSO, o mecanismo via terminação reversível (RT) se torna muito mais importante, devido ao sítio reacional bloqueado.^{34,42}

Dada a característica do THF em ser um ligante que se coordena e descoordena facilmente, e devido à presença do DMSO, uma competição, entre o solvente e os radicais orgânicos, é estabelecida pelo sítio coordenativo disponível. Essa competição implica na diminuição da velocidade de formação do organocobalto(III) e no aparecimento do período de indução.

Uma questão aqui levantada é: porque esse comportamento é observado claramente apenas para o complexo **2d**? A resposta se encontra na característica principal que se tem avaliado neste grupo: o efeito eletrônico.

[CoCl₂(Ph-DAB)] é o complexo que tem o átomo de cobalto em maior estado de deficiência de densidade eletrônica, é, conseqüentemente, o complexo mais afetado pela presença de espécies compartilhadoras de pares de elétron, exibindo assim, maior susceptibilidade à influência competitiva do THF.

Essa afirmação é suportada pelos dados apresentados na Tabela 20, onde as constantes de velocidade (k) dos plotes cinéticos exibidos na Figura 73 são comparados com àqueles obtidos na ausência de DMSO.

Como pode ser observado, a velocidade de polimerização decresce, para todos os complexos, com a adição desta substância. Mais do que isso, a variação da inclinação das retas na presença e na ausência do aditivo (Δ_{DMSO}) indica que esta influência é menos acentuada conforme o caráter de doação por efeito indutivo dos substituintes aumenta, configurando o

complexo **2d**, realmente, como o mais afetado e dando suporte às observações a respeito do período de indução.

Tabela 20. Valores da constante cinética (k) e Δk_{DMSO} calculados para a seção reta dos plotes cinéticos dos complexos **2d-h**.

Complexos	k (s^{-1})		Δk_{DMSO}
	Ausência de DMSO	Presença de DMSO	
[CoCl ₂ (Ph-DAB)] (2d)	$2,69 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	1,39
[CoCl ₂ (c-Pent-DAB)] (2e)	$2,65 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-5}$	0,37
[CoCl ₂ (c-Hex-DAB)] (2f)	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$	0,16
[CoCl ₂ (c-Hept-DAB)] (2g)	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-5}$	0,12
[CoCl ₂ (c-Oct-DAB)] (2h)	$1,15 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$	0,05

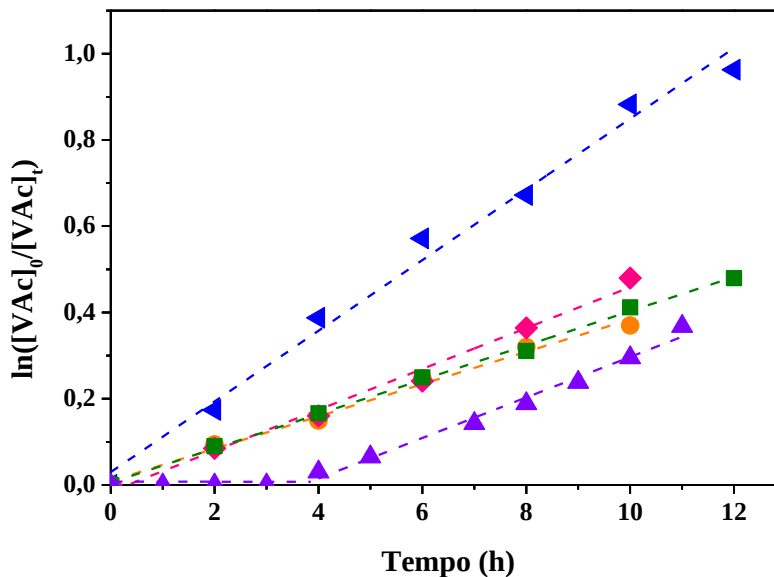


Figura 73. Dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para a CMRP do VAc, onde **2d** ($\blacktriangle$), **2e** ($\blacktriangleleft$), **2f** ($\bullet$), **2g** ($\blacklozenge$) e **2h** ($\blacksquare$); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$, com 65,09 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C, por 12 h.

Com relação à contribuição do DMSO para a melhoria do controle das polymerizações, com o auxílio da Figura 74 é perceptível que, os valores de M_n obtidos com os complexos **2d** e **2e** foram maiores na presença do DMSO, entretanto só o complexo **2d** apresentou polidispersidades melhores.

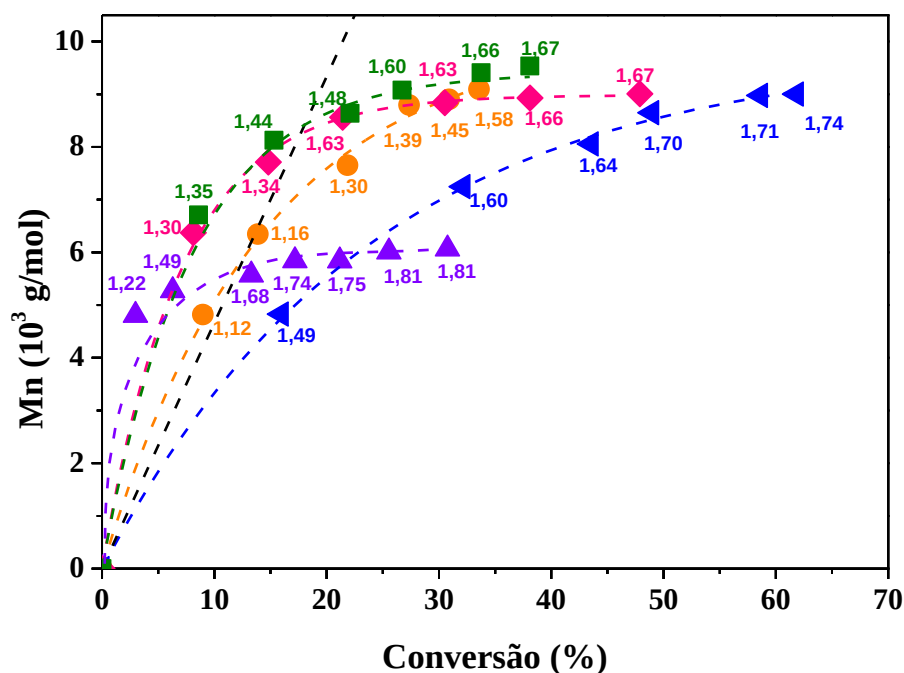


Figura 74. Dependência dos valores de M_n e $\bar{D}$ com a conversão para a CMRP do VAc onde **2d** (▲), **2e** (◄), **2f** (●), **2g** (◆) e **2h** (■); $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]/[DMSO] = 1/3,25/542/1$ com 21,7 mmol de monômero em THF (1:1 v/v) a 65 °C por 12 h. Os números são os valores de $\bar{D}$ para cada corrida. A linha tracejada é a predição teórica da massa molecular ($M_{n,th}$) baseada na razão $[VAc]/[Co^{II}]$.

Também para **2f**, **2g** e **2h** é possível reparar conversões iniciais com $\bar{D}$ s um pouco melhores, no entanto, essa característica não se estende para conversões maiores que 20% com os complexos **2g** e **2h**.

O complexo **2f** novamente se apresenta como o agente controlador com a maior eficiência, capaz de manter M_n s sempre crescentes que demonstram tendência muito próxima à linear e aos valores da predição teórica. As polidispersidades de seus polímeros apresentam uma melhoria, se estendendo, agora, entre 1,12 e 1,58 — sendo que anteriormente iam de 1,15 a 1,69.

Tendo como base as observações de melhoria das polidispersidades e a maior aproximação entre os M_n s obtidos e os $M_{n,th}$ s (principalmente para o complexo **2f**), sem que houvesse modificação das características cinéticas de reação de primeira ordem, pode-se considerar o dimetilsulfóxido como sendo aplicável como aditivo de melhora para a CMRP de acetato de vinila, iniciada por AIBN e controlada pelos complexos **2d-h**.

5. CONCLUSÕES

As investigações realizadas permitiram que diferenças sensíveis entre a atividade mediadora dos complexos pudessem ser observadas.

Os experimentos de investigação de como as razões molares afetam a polimerização, contribuíram para que informações muito relevantes, acerca de como estes complexos interagem com cada um dos componentes do sistema da CMRP, fossem obtidas.

A análise dos resultados com os complexos **2a-c** permitiu atribuir as diferenças nas características reacionais do complexo **2c** em relação aos demais, ao impedimento estérico gerado pela estrutura dos grupos substituintes nas azometinas deste complexo. Impedimento este que, dificultando a aproximação dos radicais propagantes, contribui para que este complexo seja ineficiente no controle da polimerização.

Ao longo de todas as polimerizações realizadas com este grupo de complexos, pôde ser percebida uma semelhança reacional entre os complexos **2a** e **2b**. Essa semelhança ficou evidente nos valores de conversão e M_n fornecidos, sugerindo que, de um modo geral, o efeito estérico proporcionado pelos grupos substituintes em cada um destes dois complexos, afeta de forma muito similar a etapa do controle reacional. Entretanto, menores valores de polidispersidade foram obtidos para o complexo **2b**, indicando que, dentre estes dois, este é o complexo com a melhor característica de controle. Essa afirmação abre espaço para a discussão de que, possivelmente, a maior densidade eletrônica presente sobre o átomo de cobalto deste complexo, em relação ao complexo **2a** (vide Tabela 13), favoreça em maior extensão a labilização da ligação Co—C, garantindo que as trocas radicalares ocorram mais rapidamente e com maior facilidade.

A utilização de DMSO nessas polimerizações, embora tenha causado redução no período de indução, não contribuiu para que as características do controle fornecido pelos complexos **2a-c** fossem melhoradas, nestas condições reacionais.

Dessa forma, de maneira geral, pode-se concluir que o complexo **2c** dificilmente será capaz de controlar a CMRP do acetato de vinila iniciada por AIBN. Entretanto, os complexos **2a** e **2b** deixaram claro que, possivelmente, ajustando melhor as características reacionais, possam desempenhar um papel melhor com melhorias em relação à mediação da polimerização.

Com relação à segunda série de complexos, pôde-se perceber a partir da análise dos resultados iniciais, que a variação do efeito eletrônico também é capaz de afetar os valores de conversão dos polímeros bem como suas massas moleculares.

É possível afirmar, tendo como base os dados cinéticos, que a menor densidade eletrônica sobre o centro metálico de cobalto apresentada pelos complexos **2d** e **2e**, lhes garante maiores conversões e menores M_n s. Contudo, é com o aumento da doação de densidade eletrônica sobre o metal, observada nos complexos **2f-h**, que as maiores características controladoras são obtidas, com maior homogeneidade no tamanho das cadeias — que passam a exibir menores valores de $\bar{D}$ — e maior aproximação da CMRP ideal.

Entretanto, existe um limite entre características eletrônicas e estéricas que impede que o complexo **2h**, que apresenta a maior densidade eletrônica sobre cobalto (vide valores de $E_{1/2}$, Tabela 13), seja o melhor complexo controlador desta série, como era de se esperar pela afirmação acima.

A menor energia apresentada pela estrutura do complexo **2f**, graças à característica peculiar do substituinte cicloexil em suas azometinas, parece interferir diretamente na atividade deste complexo frente ao mecanismo da

CMRP, conferindo-lhe maior estabilidade e permitindo que seja o melhor controlador dentre os complexos avaliados neste grupo.

A adição dos complexos **2e** e **2g** às investigações, foi crucial para a obtenção de sucesso no estabelecimento da relação entre o efeito eletrônico e a CMRP de VAc, controlada por Co^{II} (α -diimina) e iniciada por AIBN.

Com relação aos resultados da utilização de DMSO nessas polimerizações, nenhuma melhora expressiva fora observada, no entanto, a interferência negativa causada ao primeiro grupo de complexos, não fora aqui sentida. Houvera certa diminuição dos valores de polidispersidade e as massas moleculares experimentais estabeleceram maior proximidade às teóricas, porém, nestas condições experimentais, estas alterações foram muito sutis.

De maneira geral, para os complexos **2a-c** o uso de DMSO está descartado, enquanto que para os complexos **2d-h**, possivelmente aprimorando as condições reacionais, a presença do DMSO venha a ser benéfica.

Como observação final deixa-se o seguinte ponto: mesmo avaliando separadamente os complexos com características estéricas e eletrônicas predominantes, a definição dos complexos **2b** e **2f** como sendo os melhores controladores em cada grupo, foi determinada pela união destas duas características, não dependeu das duas de maneira isolada, mas sim concomitantemente.

6. PERSPECTIVAS E DESAFIOS

Este trabalho deixa em aberto investigações que ainda precisam ser realizadas a fim de que maiores informações a respeito desse sistema de polimerização sejam obtidas, como por exemplo:

- ❖ Proceder com a investigação de qual a temperatura mais eficiente para iniciar a polimerização e manter por mais tempo a característica controlada da reação;
- ❖ Investigar qual o tempo máximo de polimerização capaz de ser alcançado com os $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})]$ e quais as características dos polímeros formados;
- ❖ Utilizar técnicas espectroscópicas para suportar a afirmação da formação das espécies $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{R-DAB})(\text{THF})_2]$;
- ❖ Proceder com a realização das medidas de ressonância paramagnética eletrônica dos complexos na presença de DMSO, para coletar informações a respeito da coordenação deste ligante e da geometria assumida pela molécula de complexo;
- ❖ Realizar medidas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C dos polímeros para obter maiores informações a respeito do mecanismo de polimerização pelo qual foram formados;
- ❖ Utilizar os cálculos DFT para embasar as afirmações que foram apresentadas e elucidar o comportamento dos complexos;
- ❖ Proceder com a síntese dos organocobalto(III), a partir dos complexos $[\text{CoCl}_2(\text{Dipp-DAB})]$ (**2b**) e $[\text{CoCl}_2(\text{c-Hex-DAB})]$ (**2f**) que foram escolhidos como melhores controladores dos dois grupos;
- ❖ Avaliar o complexo organocobalto(III) quanto ao seu desempenho na iniciação e controle da CMRP do acetato de vinila;

REFERÊNCIAS

1. YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**, 3 ed, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
2. VARSHNEY, S. K.; JACOBS, C.; HAUTEKEER, J-P.; BAYARD, P.; JÉRÔME, R; FAYT, R.; TEYSSIÉ, P. Anionic polymerization of acrylic monomers. 6. Synthesis, characterization, and modification of poly(methyl methacrylate)-poly(tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers. **Macromolecules**, Washington, v.24, n.18, p.4997-5000, 1991.
3. KENNEDY, J. P.; IVAN, B. **Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering**. Hanser Publishers: Munich, Vienna, New York, Barcelona, 1992.
4. SZWARC, M. Shelftime of living polymers. Some comments on living cationic polymerization of vinyl monomers. **Makromol. Chem.**, Basel, v.13, n.3, p.141-145, 1992.
5. MATYJASZEWSKI, K., Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002, chapter 1. **Ed. ACS Symp. Ser.**, v.854, p.2-9, 2003.
6. HAWKER, C. J.; BOSMAN, A. W.; HARTH, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. **Chem. Rev.**, v.101, n.12, p.3661-3688, 2001.
7. LEE, M.; CHO, B.; ZIN, W-C. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers. **Chem. Rev.**, v.101, n.12, p.3869-3892, 2001.
8. KLOX, H-A.; LECOMMANDOUX, S. Supramolecular materials via block copolymer self-assembly, **Adv. Mater.**, v.13, n.16, p.1217-1229, 2001.
9. HAWKER, C. J.; WOOLEY, K. L. The convergence of synthetic organic and polymer chemistries, **Science**, v.309, n.5738, p.1200-1205, 2005.
10. LUTZ, J-F. 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azides and Alkynes: A Universal Ligation Tool in Polymer and Materials Science. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.46, n.7, p. 1018-1025, 2007.

11. BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Prog. Polym. Sci.**, v.32, n.1, p.93-146, 2007.
12. WANG, J-S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.117, n.20, p.5614-5615, 1995.
13. KATO, M.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. 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**, Washington, v.28, n.5, p.1721-1723, 1995.
14. DESTARAC, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. **Macromol. React. Eng.**, v.4, n.3-4, p.165-179, 2010.
15. WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; MUKERJEE, S. L. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.116, n.17, p.7943-7944, 1994.
16. ARVANITOPOULOS, L. D.; GRUEL, M. P.; HARWOOD, H. J. "Living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. **ACS Polym. Prep., Div. Polym. Chem.** v.35, n.2, p.549-550, 1994.
17. CHIEFARI, J.; CHONG, Y. K.; ERCOLE, F.; KRSTINA, J.; JEFFERY, J.; LE, T. P. T.; MAYADUNNE, R. T. A.; MEIJS, G. F.; MOAD, C. L.; MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the raft process. **Macromolecules**, Washington, v.31, n.16, p.5559-5562, 1998.
18. CHARMOT, D.; CORPART, P.; ADAM, H.; ZARD, S. Z.; BIADATTI, T.; BOUHADIR, G. Controlled radical polymerization in dispersed media. **Macromol. Symp.**, v.150, n.1, p.23-32, 2000.

19. YAMAGO, S.; LIDA, K.; YOSHIDA, J-F. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations, synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.124, n.12, p.2874-2875, 2002.
20. LACROIX-DESMAZES, P.; SEVERAC, R.; BOUTEVIN, B. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. **Macromolecules**, Washington, v.38, n.15, p.6299-6309, 2005.
21. MATYJASZEWSKI, K. Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations. **ACS Symp. Series**, Washington, v.768, chapter 1, p.2-26, 2000.
22. BONILHA, J.; SALDIVAR, E.; FLORES, A.; VIVALDO, L. E.; PFAENDNER R.; TICARENO, L. Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. **Polym. React. Eng.**, London, v.10, n.4, p.227-263, 2002.
23. CUNNINGHAM, M. J.; Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. **Prog. Polym. Sci.**, v.33, n.4, p.365-398, 2008.
24. SAVE, M.; GUILLANEUF, Y.; GILBERT, R. G. Controlled radical polymerization in aqueous dispersed media. **Aust. J. Chem.**, v.59, n.10, p.693-711, 2006.
25. TSAREVSKY, N. V.; MATYJASZEWSKI, K. "Green" atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. **Chem. Rev.**, Washington, v.107, n.6, p.2270-2299, 2007.
26. FISCHER, H. Ligand effects on transition metal-alkyl bond dissociation energies. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.104, n.2, p.621-623, 1986.
27. FISCHER, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. **Chem. Rev.**, Washington, v.101, n.12, p.3581-3610, 2001.

28. STUDER, A. The persistent radical effect in organic synthesis. **Chem. Eur. J.**, v.7, n.6, p.1159-1164, 2001.
29. PATTENDEN, G. Simonsen lecture. cobalt-mediated radical reactions in organic synthesis. **Chem. Soc. Rev.**, v.17, p.361-382, 1988.
30. GHOSEZ, A.; GOEBEL, T.; GIESE, B. **Chem. Ber.**, v.121, p.1807, 1988.
31. BRANCHAUD, B. P.; MEIER, M. S.; CHOI, Y. Alkyl-alkenyl cross coupling via alkyl cobaloxime radical chemistry. an alkyl equivalent to the heck reaction compatible with common organic functional groups. **Tetrahedron Lett**, v.29, n.2, p.167-170, 1988.
32. BRANCHAUD, B. P.; CHOI, Y. L. Effect of a remote ligand substituent on premature β -H elimination in a cobaloxime-mediated radical alkyl-alkenyl cross coupling. **Tetrahedron Lett**, v.29, n.47, p.6027-6038, 1988.
33. DEBUIGNE, A.; CAILLE, J. R.; JÉRÔME, R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Angew. Chem.**, v.117, n.7, p.1125-1128, 2005.
34. HSU, C. S.; YANG, T. Y.; PENG, C. H. Vinyl acetate living radical polymerization mediated by cobalt porphyrins: kinetic-mechanistic studies. **Polym. Chem.**, v.5, p.3867-3875, 2014.
35. SHAVER, M. P.; HANHAN, M. E.; JONES, M. R. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a vanadium complex. **RCS Chem. Commun.**, v.46, p.2127-2129, 2010.
36. MORIN, A. N.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; TULLIO, P. D.; POLI, R.; DEBUIGNE, A. Effect of head-to-head addition in vinyl acetate controlled radical polymerization: why is co(acac)₂-mediated polymerization so much better? **Macromolecules**, Washington, v.46, n.11, p.4303-4312, 2013.
37. RHIM, J. W.; PARK, H. B.; LEE, C. S.; JUN, J. H.; KIM, D. S.; LEE, Y. M. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. **J. Membr. Sci.**, v.238, n.1-2, p.143-151, 2004.

38. SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. **Adv. Mater.**, v.11, n.11, p.937-941, 1999.
39. CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials; **Prog. Polym. Sci.**, v.28, n.6, p.963-1014, 2003.
40. HA, Y. M.; AMNA, T.; KIM, M. H.; KIM, H. C.; HASSAN, M. S.; KHIL, M. S. Novel silicificated PVAc/POSS composite nanofibrous mat via facile electrospinning technique: Potential scaffold for hard tissue engineering. **Colloids e Surfaces B: Biointerfaces**, v.102, p. 765-802, 2013.
41. DETREMBLEUR, C.; DEBUIGNE, A.; BRYASKOVA, R.; CHARLEUX, B.; JÉRÔME, R. Cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate in miniemulsion: very fast formation of stable poly(vinyl acetate) latexes at low temperature. **Macromol. Rapid Commun.**, v.27, n.1, p.37-41, 2006.
42. HURTGEN, M.; DEBUIGNE, A.; JÉRÔME, C.; DETREMBLEUR, C. Solving the Problem of Bis(acetylacetonato)cobalt(II)-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Acrylic Esters. **Macromolecules**, Washington, v.43, n.2, p.886-894, 2010.
43. DEBUIGNE, A.; POLI, R.; JÉRÔME, C.; JÉRÔME, R.; DETREMBLEUR, C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. **Prog. Polym. Sci.**, v.34, n.3, p.211-239, 2009.
44. WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; MUKERJEE, S. L.; FRYD, M. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.116, n.17, p.7943-7944, 1994.
45. ARVANITOPOULOS, L. D.; GRUEL, M. P.; HARWOOD, H. J. "Living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. **ACS Polym. Prep., Div. Polym. Chem.** v.35, n.2, p.549-550, 1994.
46. LIAO, C-M.; HSU, C-C.; WANG, F-S.; WAYLAND, B. B.; PENG, C-H. Living radical polymerization of vinyl acetate and methyl acrylate mediated by Co(Salen*) complexes. **Polym. Chem.**, v.4, p.3098-3104, 2013.

47. GIBSON, V. C.; O'REILLY, R. K.; REED, W.; WASS, D. F.; WHITE, A. J. P.; WILLIAMS, D. J. Four-coordinate iron complexes bearing α -diimine ligands: efficient catalysts for atom transfer radical polymerization (ATRP). **RCS Chem. Commun**, p. 1850-1851, 2002.
48. GIBSON, V. C.; O'REILLY, R. K.; WASS, D. F.; WHITE, A. J. P.; WILLIAMS, D. J. Polymerization of Methyl Methacrylate Using Four-Coordinate (α -Diimine)iron Catalysts: Atom Transfer Radical Polymerization vs Catalytic Chain Transfer. **Macromolecules**, v.36, n.8, p.2591-2593, 2003.
49. O'REILLY, R. K.; SHAVER, M. P.; GIBSON, V. C. Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene. **Inorganica Chimica Acta**, v.359, p.4417-4420, 2006.
50. O'REILLY, R. K.; SHAVER, M. P.; GIBSON, V. C.; WHITE, A. J. P. α -diimine, diamine, and diphosphine iron catalysts for the controlled radical polymerization of styrene and acrylate monomers. **Macromolecules**, v.40, n.21, p.7441-7452, 2007.
51. ROSA, V.; CARABINEIRO, S. A.; AVILÉS, T.; GOMES, P. T.; WELTER, R.; CAMPOS, J. M.; RIBEIRO, M. R. Synthesis, characterisation and solid state structures of α -diimine cobalt(II) complexes: Ethylene polymerisation tests. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.693, n.4, p.769-775, 2008.
52. JIA, X.; LIU, H.; HU, Y.; DAI, Q.; BI, J.; BAI, C.; ZHANG, X. Highly active and cis-1,4 selective polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by cobalt(II) complexes bearing α -diimine ligands. **Chinese Journal of Catalysis**, v.34, n.8, p.1560-1569, 2013.
53. BARRAL, M. C.; DELGADO, E.; PUEBLA, E. G.; APARICIO, R. J.; MONGE, A.; DEL PINO, C.; SANTOS, A. Complexes of cobalt(II) with α -diimines. The crystal structure of $\text{CoCl}_2(\text{t-Bu}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{t-Bu})$. **Inorganica Chimica Acta**, v.74, p.101-107, 1983.
54. CAMAZÓN, M. J.; VALDÉS, A. A.; MASAGUER, J. R.; RANNINGER, M. C. N. Diazabutadiene cobalt(II) complexes. **Transition Met. Chem.**, v.11, n.9, p.334-336, 1986.
55. DIECK, H. T.; HAARICH, M. Halbsandwichkomplexe mit stickstoffliganden: II. Cyclopentadienyl-diazadien-kobalt(I)-komplexe. **J. Organomet. Chem.**, v.291, n.1, p.71-87, 1985.

56. PUGH, T.; COSHAM, S. D.; HAMILTON, J. A.; KINGSLEY, A. J.; JOHNSON, A. L. Cobalt(III) diazabutadiene precursors for metal deposition: nanoparticle and thin film growth. **Inorg. Chem.**, v.52, n.23, p.13719-13729, 2013.
57. ARDUENGO, III, A. J.; KRAFCZYK, R.; SCHMUTZLER, R. Imidazolylidenes, imidazolinylienes and imidazolidines. **Tetrahedron**, v.55, n.51, p.14523-14534, 1999.
58. GELLOZ, G. B.; SIEGLER, M. A.; SPEK, A. L.; TINANT, B.; REEK, J. N. H.; MARKÓ, I. E. IPr* an easily accessible highly hindered N-heterocyclic carbene. **Dalton Trans.**, v.39, p.1444-1446, 2010.
59. NOURMOHAMMADIAN, F.; GHOLAMI, M. D. Synthesis of fluorescent dichromophoric benzothiazole-based polyenes. **Letters in Organic Chemistry**, v.9, n.10, p.720-731, 2012.
60. DELAUDE, L.; SZYPA, M.; DEMONCEAU, A.; NOELS, A. F. New in situ generated ruthenium catalysts bearing n-heterocyclic carbene ligands for the ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene. **Adv. Synth. Catal.**, v.344, n.6-7, p.749-756, 2002.
61. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3^a ed, Academic Press, Inc., 1990.
62. ROSA, V.; GONZALEZ, P. J.; AVILÉS, T.; GOMES, P. T.; WELTER, R.; RIZZI, A. C.; PASSEGGI, M. C. G.; BRONDINO, C. D. Synthesis, solid-state structures, and EPR spectroscopic studies on polycrystalline and single-crystal samples of α -diimine cobalt(II) complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v.2006, n.23, p.4761-4769, 2006.
63. KOTEN, G. V.; VRIEZE, K. 1,4-diaza-1,3-butadiene (α -diimine) ligands: their coordination modes and the reactivity of their metal complexes. **Advances in Organometallic Chemistry**, v.21, p.151-239, 1982.
64. Böttcher, A.; Takeuchi, T.; Hardcastle, K. I.; Meade, T. J.; Gray, H. B.; Wikel, D. C.; Kapon, M.; Dori, Z. Spectroscopy and electrochemistry of cobalt(III) schiff base complexes **Inorganic Chemistry**, v.36, n.12, p.2498-2504, 1997.

65. SIEGER, M.; WANNER, M.; KAIM, W.; STUFKENS, D. J.; SNOECK, T. L.; ZÁLIŠ, S. Low-valent cobalt complexes with three different π acceptor ligands: experimental and DFT studies of the reduced and the low-lying excited states of (R-DAB)Co(NO)(CO), R-DAB = substituted 1,4-diaza-1,4-butadiene. **Inorganic Chemistry**, v.42, n.10, p.3340-3346, 2003.
66. CROCIANI, B.; NICOLINI, M.; RICHARDS, R. L. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p.1478-1484, 1978.
67. RHINEHART, J. L.; BROWN, L. A.; LONG, B. K. A robust Ni(II) α -diimine catalyst for high temperature ethylene polymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, v.135, n.44, p.16316-16319, 2013.
68. ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, 5^a ed, 2010.
69. AL'TSHULER, S. A.; KOZYREV, B. M. **Electron Paramagnetic Resonance**, Academic Press, 1^a ed, 1964.
70. ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**, Clarendon Press, 2013.
71. WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**, Wiley-Interscience, 2^a ed, 2007.
72. IDEŠICOVÁ, M.; TITIŠ, J.; KRZYSZEK, J.; BOČA, R. Zero-field splitting in pseudotetrahedral Co(II) complexes: a magnetic, high-frequency and -field EPR, and computational study. **Inorg. Chem.**, v.52, n.16, p.9409-9417, 2013.
73. SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS JR., J. L. **Electrochemistry for Chemists**. Wiley Interscience, 2^a ed, 1995.
74. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods And Applications**. Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1^a ed, 1993.
75. BUCHMEISER, M. R.; MARINO, M. G. Co(acac)₂-mediated radical polymerization of acrylonitrile: control over molecular weights and copolymerization with methyl methacrylate. **Macromol. Mater. Eng.**, v.297, n.9, p.894-901, 2012.

76. DEBUIGNE, A.; POLI, R.; JÉRÔME, R.; JÉRÔME, C.; DETREMBLEUR, C. Key role of metal-coordination in cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **ACS Symposium Series**, v.1024, p.131-147, 2009.
77. MIAO, X.; ZHU, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, W.; ZHU, X.; ZHU, J. Photo-induced cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Polym. Chem.**, v.5, p.551-557, 2014.
78. MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom Transfer Radical Polymerization. **Chem. Rev.**, v.101, n.9, p.2921-2990, 2001.
79. PENG, C. H.; SCRICCO, J.; LI, S.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B. Organo-cobalt mediated living radical polymerization of vinyl acetate. **Macromolecules**, Washington, v.41, n.7, p.2368-2373, 2008.
80. WAYLAND, B. B.; PENG, C. H.; FU, X.; LU, Z.; FRYD, M. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins. **Macromolecules**, Washington, v.39, n.24, p.8219-8222, 2006.
81. LI, S.; DE BRUIN, B.; PENG, C. H.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B. Exchange of organic radicals with organo-cobalt complexes formed in the living radical polymerization of vinyl acetate. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v.130, n.40, p.13373-13381, 2008.
82. DEBUIGNE, A.; CAILLE, J. R.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.44, p.1101-1104, 2005.
83. BAO, F.; FENG, L.; GAO, J.; TAN, Z.; XING, B.; MA, R.; YAN, C. New cobalt-mediated radical polymerization (cmrp) of methyl methacrylate initiated by two single-component dinuclear β -diketone cobalt(II) catalysts. **PloS ONE**, Rockville Pike, v.5, n.10, e13629, 2010.
84. ZHAO, Y.; DONG, H.; LI, Y.; FU, X. Living radical polymerization of acrylates and acrylamides mediated by versatile cobalt porphyrin complex. **Chem Commun.**, v.48, p.3506-3508, 2012.
85. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, 4^a ed, New Jersey, Wiley Interscience, 2004.

86. MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Wiley Interscience, 3^a ed, 2004.
87. PENG, C. H.; LI, S.; WAYLAND, B. B. formation and interconversion of organo-cobalt complexes in reactions of cobalt(II) porphyrins with cyanoalkyl radicals and vinyl olefins. **Inorg. Chem.**, Washington, v.48, n.11, p.5039-5046, 2009.
88. MOAD, G.; RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H.; BECKWITH, A. L. J. Absolute rate constants for radical-monomer reactions. **Polym. Bull.**, v.29, n.6, p.647-652, 1992.
89. DIXON, K. W. **Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators**, Polymer Handbook, 4^a ed, J. Wiley & Sons, 1999.
90. DEBUIGNE, A.; CHAMPOURET, Y.; JÉRÔME, R.; POLI, R.; DETREMBLEUR, C. Mechanistic Insights into the Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate with Cobalt(III) Adducts as Initiators. **Chem. Eur. J.**, v.14, n.13, p.4046-4059, 2008.
91. VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic Chemistry: Structure and Function**, 7^a ed, New York, W. H. Freeman and Company, 2014.
92. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**, 2^a ed, New York, Oxford University Press Ind., 2012.
93. VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic Chemistry: Structure and Function**, 6^a ed, New York, W. H. Freeman and Company, 2011.
94. KIM, J. H.; GIBB, H. J.; HOWE, P. D. **Concise International Chemical Assessment Document 69: Cobalt And Inorganic Cobalt Compounds**, Geneva, World Health Organization, 2006.
95. BRUNSCHWIG, B. S.; CHOU, M. H.; CREUTZ, C.; GHOSH, P.; SUTIN, N. **Journal of the American Chemical Society**, Washington v.105, n.14, p.4832-4833, 1983.
96. HARRIMAN, A.; PICKERING, I. J.; THOMAS, J. M.; CHRISTENSEN, P. A. Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v.84, p.2795-2806, 1988.

97. AMERICAN ELEMENTS, THE ADVANCED MATERIALS MANUFACTURER®. “**Cobalt**”. Disponível em: <<http://www.americanelements.com>>. Acesso em: 8 fev. 2017.
98. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text**, 3ª ed, Estados Unidos da América: John Wiley and Sons Inc., 1972.
99. KWAK, Y.; GOTO, A.; FUKUDA, T.; KOBAYASHI, Y.; YAMAGO, S. A systematic study on activation processes in organotellurium-mediated living radical polymerizations of styrene, methyl methacrylate, methyl acrylate, and vinyl acetate. **Macromolecules**, Washington, v.39, n.14, p.4671-4679, 2006.
100. MATYJASZEWSKI, K.; COCA, S.; GAYNOR, S. G.; GRESZTA, D.; PATTEN, T. E.; WANG, J.-S.; XIA, J. In PCT Int. Appl., WO 9718247, p.182, 1997.