



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

Larissa Fazioni de Oliveira

**Novos complexos organometálicos Co(III) coordenados a bases de Schiff
não simétricas para mediar a *foto*-OMRP**

São José do Rio Preto
2021

Larissa Fazoni de Oliveira

**Novos complexos organometálicos Co(III) coordenados a bases de Schiff
não simétricas para mediar a *foto*-OMRP**

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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2019/03354-4
CAPES

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

São José do Rio Preto
2021

O48n

Oliveira, Larissa Fazioni de

Novos complexos organometálicos Co(II) coordenados a bases de Schiff não simétricas para mediar a foto-OMRP / Larissa Fazioni de Oliveira. -- São José do Rio Preto, 2021

111 p. : il., tabs. + 1 CD-ROM

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

Orientadora: Beatriz Eleutério Goi

Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

1. foto-OMRP. 2. Complexo de cobalto(II) não simétrico. 3. Acrilato de butila. 4. TPO. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Larissa Fazioni de Oliveira

**Novos complexos organometálicos Co(III) coordenados a bases de Schiff
não simétricas para mediar a *foto*-OMRP**

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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2019/03354-4
CAPES

Comissão Examinadora

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

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente, SP

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

Presidente Prudente
11 de fevereiro de 2021

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus, o maior químico do Universo, que me proporcionou capacidade para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Valdete e Carlos e a minha irmã Andressa que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e me incentivando em todos os momentos.

Aos amigos do Laboratório de Catalise Organometálica e Materiais (LaCOM) por todo conhecimento e experiências compartilhados, sempre dispostos a ajudar quando preciso. A Camila, a Naralyne e ao Murilo por toda a ajuda, colaboração e companheirismo.

À professora Beatriz e ao professor Valdemiro pela orientação, por todo apoio prestado e pela confiança depositada.

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto e aos alunos Henrique e Elizabeth (Universidade de São Paulo – IQSQ/USP) pela colaboração prestada.

Aos técnicos da central de laboratórios, aos professores e secretárias pelo suporte prestado.

Ao programa de pós-graduação – Ibilce.

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

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2019/03354-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

“O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido ficar crianças por toda a vida.”

- Albert Einstein
(Albert Einstein: o lado humano - rápidas
visões colhidas em seus arquivos, 1979)

RESUMO

Nos últimos anos houve um crescente aumento no desenvolvimento de novas técnicas de polimerização radicalar controlada (CRP). Em vista disso, este trabalho propõe a síntese de um novo complexo de cobalto(II) não simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i\text{terc-butil})]$. O precursor, o ligante e o complexo foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), voltametria cíclica e Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C). O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i\text{terc-butil})]$ foi utilizado como mediador na reação de *foto*-OMRP (Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos) do acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BA) em diferentes razões molares $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$. Com o estudo cinético notou-se que todos os sistemas avaliados apresentaram um perfil cinético de pseudo-primeira ordem. Os sistemas com menores concentrações de TPO apresentaram maior controle, com índices de polidispersidade (Đ) abaixo de 1,5. A *foto*-OMRP mediada pelo complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i\text{terc-butil})]$ apresentou maior controle na polimerização.

Palavras-chave: *foto*-OMRP. Complexo de cobalto(II) não simétrico. Acrilato de butila. TPO.

ABSTRACT

In recent years there has been a growing increase in the development of new techniques of controlled radical polymerization (CRP). In view of this, this work provides a synthetic of a new non-symmetrical cobalt (II) complex, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i\text{tert-butyl})]$. The precursor, the ligand and the complex were characterized by absorption spectroscopy in the UV-Vis region, vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), cyclic voltammetry and Nuclear Magnetic Resonance (^1H and ^{13}C NMR). The $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i\text{tert-butyl})]$ complex was used as a mediator in the *photo*-OMRP (Radical Polymerization Mediated by Organometallic Complexes) of vinyl acetate (VAc) and butyl acrylate (BA) in different molar types $[\text{BA}] / [\text{Co}^{\text{II}}] / [\text{TPO}]$. With the kinetic study it was noted that all systems based on a pseudo-first order kinetic profile. Systems with smaller TPO offer less control, with polydispersity indexes (Đ) below 1.5. The *photo*-OMRP mediated by the symmetric complex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i\text{tert-butyl})]$ shows greater control in polymerization.

Keywords: *photo*-OMRP. Cobalt(II) complexes non-symmetrical. Butyl acrylate. TPO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mecanismo de iniciação e alguns dos iniciadores mais utilizados nas reações de polimerização radicalar.....	21
Figura 2. Mecanismo de propagação de reações de polimerização radicalar	21
Figura 3. Mecanismo de terminação por desproporcionamento e por recombinação.....	22
Figura 4. Mecanismo geral de CRP.....	23
Figura 5. Representação dos mecanismos de Polimerização Radicalar Controlada (CRP)	24
Figura 6. Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP).....	25
Figura 7. Mecanismos de terminação reversível (RT) e transferência degenerativa (DT).....	26
Figura 8. Estrutura molecular do (a) complexo organocobalto(III) com ligantes porfirinas e dos complexos de cobalto(II) (b) Co(acac) ₂ e (c) Co(salen).....	27
Figura 9. Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP).....	28
Figura 10. Configuração d7 em um campo octaédrico a) fraco, b) forte e com c) distorção de Jahn-Teller.....	29
Figura 11. Ilustração geral da <i>foto</i> -OMRP.....	31
Figura 12. Esquema geral da síntese dos precursores 3- <i>R</i> -salicilaldeídos.....	39
Figura 13. Esquema geral da síntese do ligante tetradentado não simétrico Salen- <i>terc</i> -butil.....	40
Figura 14. Esquema geral da síntese dos ligantes tetradentados simétricos <i>salen</i> e salen-di- <i>terc</i> -butil.....	41
Figura 15. Esquema geral da síntese do complexo não simétrico [Co ^{II} (salen- <i>terc</i> -butil)].....	42
Figura 16. Esquema geral para a reação de OMRP do VAc utilizando AIBN como iniciador e os complexos [Co ^{II} (salen- <i>terc</i> -butil)] ou [Co ^{II} (salen-di- <i>terc</i> -butil).].....	44

Figura 17. Procedimento geral de foto-OMRP do MA ou nBA utilizando como fotoiniciador o TPO e como mediador os complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})]$ ou $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})]$	47
Figura 18. Espectros de FTIR para os precursores 3-metil-salicilaldeído, 3-terc-butil-salicilaldeído, 3-iso-propil-salicilaldeído e 3-cloro-salicilaldeído.....	48
Figura 19. Espectro de FTIR para o ligante salen-terc-butil não simétrico.....	49
Figura 20. Banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ atribuída ao ligante salen-terc-butil não simétrico (rosa) e banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ para o precursor 3-terc-butil-salicilaldeído (azul).....	50
Figura 21. Espectro de FTIR para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$	51
Figura 22. Banda referente aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ atribuída ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ (marrom) e ao ligante Salen-terc-butil (azul).....	52
Figura 23. Espectro no UV-Vis dos ligantes Salen, Salen-terc-butil e Salen-di-terc-butil em DCM na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 24. Espectro no UV-Vis do ligante Salen-terc-butil e do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em DCM na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	54
Figura 25. RMN ^1H do ligante não simétrico Salen-terc-butil.....	55
Figura 26. RMN ^{13}C do ligante não simétrico Salen-terc-butil.....	56
Figura 27. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF_6 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	58
Figura 28. Voltamograma cíclico do ligante não simétrico Salen-terc-butil em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1}	59
Figura 29. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1}	60
Figura 30. Estudo da velocidade de varredura para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em solução de DMF a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 como eletrólito suporte em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V/ Ag/AgCl variando a velocidade de varredura em 100 mV s^{-1} (100 a 900 mV s^{-1}).....	61

Figura 31. Espectros de massas MALDI-TOF do (a) complexo não simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ e do (b) complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$	63
Figura 32. Dependência da conversão e de $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ com a variação do tempo para OMRP do acetato de vinila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ com a variação do tempo</i>	65
Figura 33. UV-Vis dos iniciadores TPO, BPO e AIBN em VAc a $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	66
Figura 34. Clivagem homolítica do TPO.....	67
Figura 35. Representação das possíveis etapas de iniciação e propagação da foto-foto-OMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ utilizando TPO como fotoiniciador.....	68
Figura 36. Espectro de UV-Vis das alíquotas t_0 a t_{12} para a mistura $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]/[\text{TPO}]$ na razão molar 1/1 em DCM a 25°C	69
Figura 37. Espectros de FT-IR das alíquotas a) inicial e b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e c) das alíquotas t_0 a t_{10} ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a foto-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5.....	72
Figura 38. Dependência da conversão com a variação do tempo para foto-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 a 25°C por 180 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação</i>	74
Figura 39. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a foto-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 por 180 minutos	75
Figura 40. Espectros de FT-IR das alíquotas a) inicial e b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e c) das alíquotas t_0 a t_{10} ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a foto-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1.....	76
Figura 41. Dependência da conversão com a variação do tempo para foto-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 200 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação</i>	78
Figura 42. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a foto-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 200 minutos	79

Figura 43. Espectros de FT-IR das alíquotas <i>a</i>) inicial e <i>b</i>) final (4000 – 400 cm ⁻¹) e <i>c</i>) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm ⁻¹) para a <i>foto</i> -OMRP do BA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/2	80
Figura 44. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] não simétrico na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/2 a 25°C por 240 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação</i>	82
Figura 45. Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/2 a 25°C por 200 minutos	83
Figura 46. Espectros de FT-IR das alíquotas <i>a</i>) inicial e <i>b</i>) final (4000 – 400 cm ⁻¹) e <i>c</i>) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm ⁻¹) para a <i>foto</i> -OMRP do BA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/3	84
Figura 47. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] não simétrico na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/3 a 25°C por 240 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação</i>	86
Figura 48. Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/3 a 25°C por 240 minutos	87
Figura 49. Espectros de FT-IR das alíquotas <i>a</i>) inicial e <i>b</i>) final (4000 – 400 cm ⁻¹) e <i>c</i>) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm ⁻¹) para a <i>foto</i> -OMRP do BA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/0,75	88
Figura 50. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] não simétrico na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/0,75 a 25°C por 250 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação</i>	90
Figura 51. Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 600/1/0,75 a 25°C por 250 minutos	91
Figura 52. Espectros de FT-IR das alíquotas <i>a</i>) inicial e <i>b</i>) final (4000 – 400 cm ⁻¹) e <i>c</i>) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm ⁻¹) para a <i>foto</i> -OMRP do BA mediada pelo complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] de 900/1/1	92

Figura 53. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 120 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação</i>	94
Figura 54. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 à 25°C por 120 minutos	95
Figura 55. Espectros de FT-IR das alíquotas <i>a</i>) inicial e <i>b</i>) final (4000 – 400 cm^{-1}) e <i>c</i>) das alíquotas t_0 a t_{10} (1670 – 1590 cm^{-1}) para a <i>foto</i> -OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.....	96
Figura 56. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 250 minutos. <i>Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação</i>	98
Figura 57. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 1.110 minutos	99
Figura 58. Dependência da conversão com a variação do tempo para <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 250 minutos. <i>Gráficos inseridos: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação</i>	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.....	33
Tabela 2. Valores de deslocamento químico para RMN ^{13}C e ^1H para o ligante Salen- <i>terc</i> -Butil.....	56
Tabela 3. Valores da conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na OMRP do acetato de vinila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ à 70°C.....	64
Tabela 4. Valores da conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP a 25 °C e na OMRP a 70 °C do acetato de vinila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$	70
Tabela 5. Valores da conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ com TPO para as diferentes razões molares a 25°C.....	71
Tabela 6. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1.5 à 25°C por 180 minutos.....	73
Tabela 7. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 à 25°C por 200 minutos.....	77
Tabela 8. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 à 25°C por 240 minutos.....	81
Tabela 9. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3 à 25°C por 240 minutos.....	85
Tabela 10. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-Butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0,75 à 25°C por 120 minutos.....	89
Tabela 11. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto</i> -OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 à 25°C por 120 minutos	93

Tabela 12. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto-OMRP</i> do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i>\text{terc-Butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}*}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 à 25°C por 1110 minutos.....	97
Tabela 13. Valores de conversão, tempo de reação, tempo de indução, k_{obs} , massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto-OMRP</i> do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ com TPO em diferentes razões molares a 25°C	100
Tabela 14. Valores de conversão, tempo de reação, tempo de indução, k_{obs} , massa molar e polidispersidade obtidos na <i>foto-OMRP</i> do acrilato de butila para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i>\text{terc-butil})]$ com TPO na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BPO	Benzoyl Peroxide
CMRP	Cobalt-Mediated Radical Polymerization
CRP/LRP	Controlled/living Radical Polymerization
DT	Degenerative Transfer
Et₃N	Trietilamina
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Gel Permeation Chromatography
HOMO	Highest occupied molecular orbital
MA	Methyl Acrylate
nBA	Butyl Acrylate
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization
OCRP	Organobalt-Mediated Radical Polymerization
OHRP	Organoheteroatom-Mediated Radical Polymerization
OMRP	Organometallic-Mediated Radical Polymerization
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization
RITP	Reversible Iodine Transfer Polymerization
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RP	Polimerização radicalar
RT	Reversible Termination
Salen	Ligante Salen tetradentado
Salen-<i>terc</i>-butil	Ligante Salen tetradentado <i>terc</i> -Butil não simétrico
Salen-di-<i>terc</i>-butil	Ligante Salen tetradentado di- <i>terc</i> -Butil não simétrico

THF	Tetrahidrofurano
TPO	Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoíla)fosfina
UV-vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
VAc	Vinyl Acetate
R_p	Velocidade de polimerização

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{D}$	Índice de polidispersidade
k_a	Constante de ativação
k_d	Constante de desativação
k_p	Constante de propagação
k_t	Constante de terminação
k_{tr}	Constante de transferência
mol L^{-1}	Concentração molar
R_p	Velocidade de polimerização
k_{obs}	Constante de polimerização observada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Polimerização Radicalar Livre	20
1.2. Polimerização Radicalar Controlada (CRP)	22
1.3. Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)	24
1.4. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)	26
1.5. Cobalto	28
1.6. <i>foto</i> -OMRP	29
2. OBJETIVOS	32
2.1. Objetivo geral	32
2.1. Objetivos específicos	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Reagentes	33
3.2. Procedimento geral para retirar o inibidor dos monômeros Acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila(BA)	34
3.3. Métodos	34
3.4. Equipamentos utilizados	34
3.5. Técnicas Instrumentais	35
3.5.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)	35
3.5.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	35
3.5.3. Voltametria Cíclica (CV)	36
3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	36
3.5.5. Cromatografia gasosa (CG)	37
3.5.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	38
3.5.7. Espectrometria de Massas MALDI-TOF MS	38
3.6. Procedimento Experimental	38
3.6.1. Síntese dos salicilaldeídos funcionalizados	38
3.6.2. Síntese do Ligante Salen Tetradentado Não Simétrico (Salen- <i>terc</i> -butil)	40
3.6.3. Síntese dos Ligantes Salen Tetradentados Simétricos, salen e salen-di- <i>terc</i> -butil...	41
3.6.4. Síntese dos Complexos de Cobalto(II) [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)] e [Co ^{II} (salen-di- <i>terc</i> -butil)]	41
3.7. Procedimento para as reações de OMRP via térmica	43

3.8. Procedimento para as reações de fotopolimerização	44
.....	
3.8.1. Ensaio 1	45
3.8.2. Ensaio 2 (VAc/Iniciador) (600/2)	45
3.8.3. Ensaio 3 (VAc/Co ^{II} /TPO) (900/1/2)	46
3.8.4. Ensaio 4 (VAc/Co ^{II} /TPO) (900/1/2)	46
3.8.5. Ensaio 5 (VAc/[Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]/TPO) (900/1/2)	46
3.8.6. Ensaio 07 (VAc/[Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]/TPO) (600/1/2,5)	46
3.8.7. Ensaios 08 ao 13 (BA/[Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]/TPO) (600/1/0,75; 600/1/1; 600/1/2; 600/1/3; 900/1/1)	46
3.8.8. Ensaio 14 (BA/[Co ^{II} (salen- <i>di-terc</i> -butil)]/TPO) (900/1/1)	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Caracterização por FTIR	48
4.1.1. FTIR dos salicilaldeídos funcionalizados	48
4.1.2. FTIR do ligante salen- <i>terc</i> -butil	49
4.1.3. FTIR do complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]	50
4.2. Caracterização por UV-Vis	52
4.2.1. UV-Vis do Ligante Salen- <i>terc</i> -butil	52
4.2.2. UV-Vis do complexo [Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]	54
4.3. Caracterização por RMN ¹ H e ¹³ C	55
4.3.1. RMN do ligante Salen- <i>terc</i> -butil	55
4.4. Caracterização por Voltametria Cíclica	57
4.5. Caracterização por Espectrometria de Massas (MALDI-TOF MS)	61
4.6. Reações de Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)	63
4.6.1. Cinética de Polimerização via térmica	63
4.7. Reações de <i>foto</i> -Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (<i>foto</i> -OMRP)	65
4.7.1. Estudo do Comprimento de onda (λ) necessário para a fotoclivagem do iniciador e da ligação Co-C (espécie dormente)	66
4.7.2. Proposta do mecanismo de <i>foto</i> -CMRP	67
4.7.3. Testes de <i>foto</i> -OMRP	69
4.7.4. Acompanhamento da Cinética de <i>foto</i> -OMRP	71
4.7.4.1. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/1.5	71

4.7.4.2. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/1	76
4.7.4.3. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/2	79
4.7.4.4. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/3	83
4.7.4.5. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 600/1/0.75.....	87
4.7.4.6. Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 900/1/1.....	91
4.7.5. Cinética de <i>foto</i> -OMRP mediada pelo complexo de cobalto(II) simétrico [CoII(Salen-di- <i>terc</i> -butil)] na razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO] = 900/1/11	95
4.7.6. Avaliação dos diferentes sistemas de <i>foto</i> -OMRP do acrilato de butila (BA)	99
4.7.6.1. Variação da razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]	99
4.7.6.2. Influência da simetria dos complexos de cobalto(II) na <i>foto</i> -OMRP	101
5. CONCLUSÃO	104
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	106
REFERÊNCIAS	107

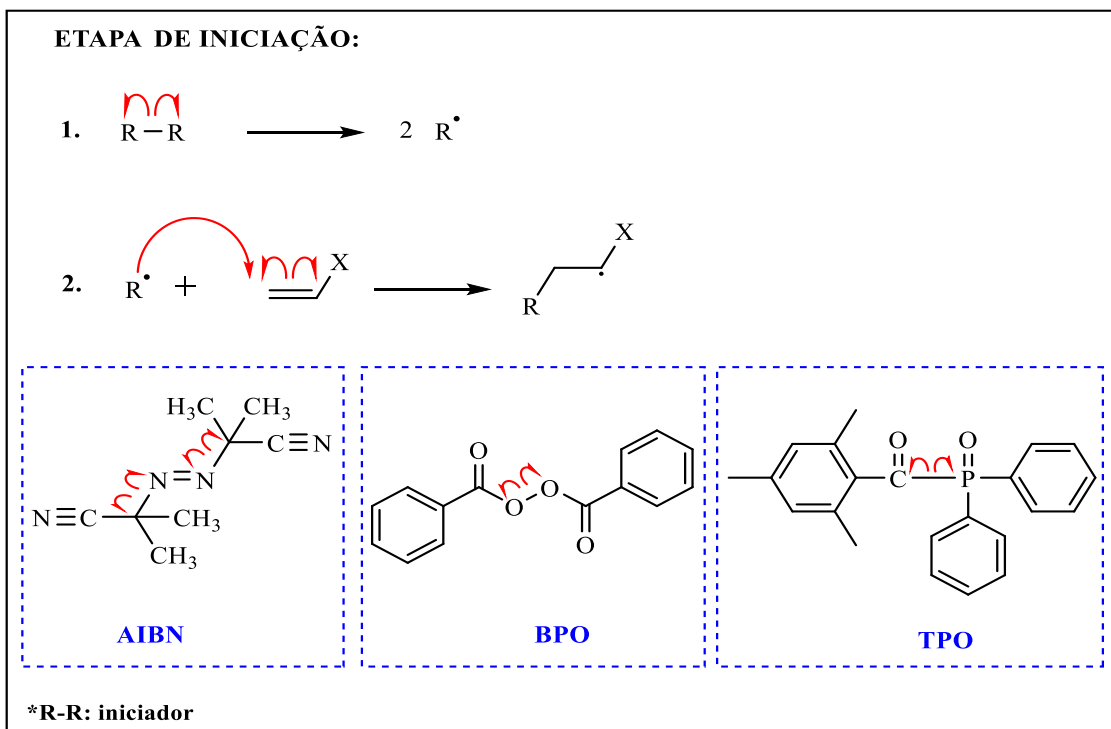
1. INTRODUÇÃO

1.1. Polimerização Radicalar

Polimerização radicalar (RP) é um dos métodos mais utilizado para a obtenção de materiais poliméricos, inclusive em escala industrial. Entre as vantagens em se utilizar este método na produção de polímeros pode-se incluir a grande flexibilidade em relação às condições reacionais além de ser um método compatível com a maioria dos monômeros vinílicos. Entretanto, a polimerização convencional via radicais livres também apresenta limitações no que se refere ao controle das características dos polímeros como, por exemplo, sua massa molar, índice de polidispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) e a arquitetura das cadeias. [1] Isso se deve à alta reatividade dos radicais na etapa da propagação, os quais podem sofrer reações de terminação, transferência de cadeia e outras reações muito rapidamente. [2]

O mecanismo de polimerização via radicais livres é amplamente estudado e possui três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação envolve a formação da espécie ativa que se dá através da clivagem homolítica do iniciador gerando os radicais que, em seguida, são adicionados à molécula de monômero iniciando, assim, a polimerização. Os iniciadores utilizados na polimerização radicalar podem sofrer clivagem homolítica via térmica ou fotoquímica. Geralmente os iniciadores térmicos contêm em sua estrutura o grupamento azo ou peróxido enquanto os fotoiniciadores mais comuns apresentam o grupo benzoíla. Alguns dos iniciadores mais comuns utilizados em reações de polimerização radicalar estão representados na Figura 1, bem como a representação das etapas envolvidas na iniciação. [3]

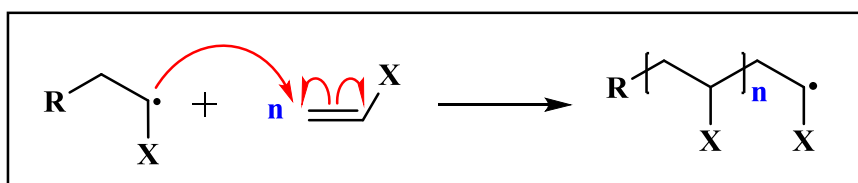
Figura 1. Mecanismo de iniciação e alguns dos iniciadores mais utilizados nas reações de polimerização radicalar.



Fonte: adaptado de YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A., 2011

A segunda etapa do mecanismo de polimerização radicalar é a propagação. Neste caso o crescimento de cadeias poliméricas ocorre através de sucessivas adições de unidades monoméricas ao centro ativo da cadeia em crescimento, como demonstrado na Figura 2. [3]

Figura 2. Mecanismo de propagação de reações de polimerização radicalar.

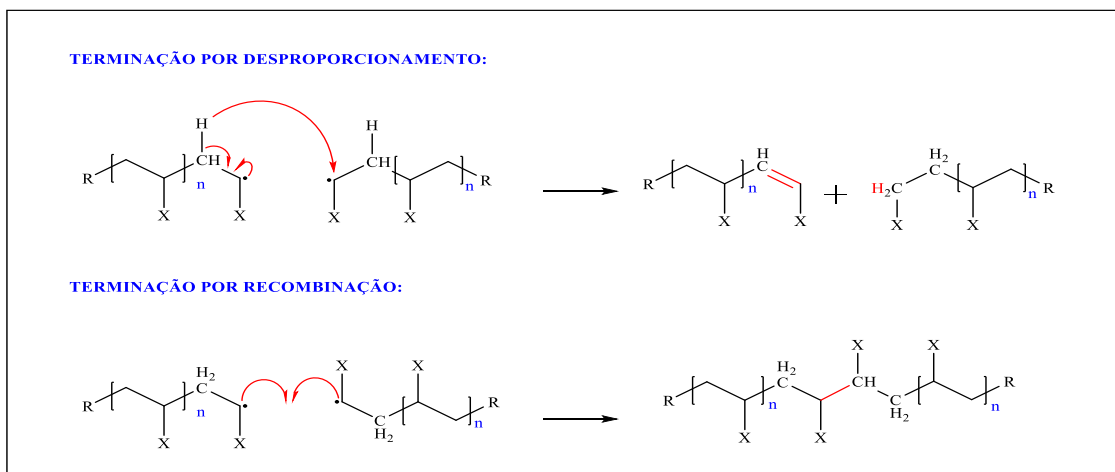


Fonte: adaptado de MORAES, S. B., 2017.

Os monômeros utilizados em reações de polimerização via radical livre apresenta em sua estrutura o grupo vinila ($CH_2=CH-$) e podem ser de várias classes como, por exemplo, acrilatos, metacrilatos, acetatos de vinila, cloretos de vinila, entre outros. [4]

Por fim, na etapa de terminação, o desaparecimento do centro ativo provoca o término do crescimento das cadeias poliméricas. Esta etapa pode ocorrer através de dois mecanismos distintos – desproporcionamento ou por recombinação. Na terminação por desproporcionamento ocorre abstração de um hidrogênio β de uma cadeia propagante por outra, enquanto na terminação por recombinação ocorre o acoplamento de duas cadeias poliméricas propagantes formando um polímero de alta massa molar. Quando o grupo lateral da cadeia polimérica é volumoso há um favorecimento da terminação por desproporcionamento, pois a aproximação dos centros ativos de duas cadeias em propagação é dificultada estericamente. Na Figura 3 estão representados ambos os mecanismos (por desproporcionamento e por recombinação). [5]

Figura 3. Mecanismo de terminação por desproporcionamento e por recombinação



Fonte: adaptado de CANEVAROLO JR, S. V., 2002.

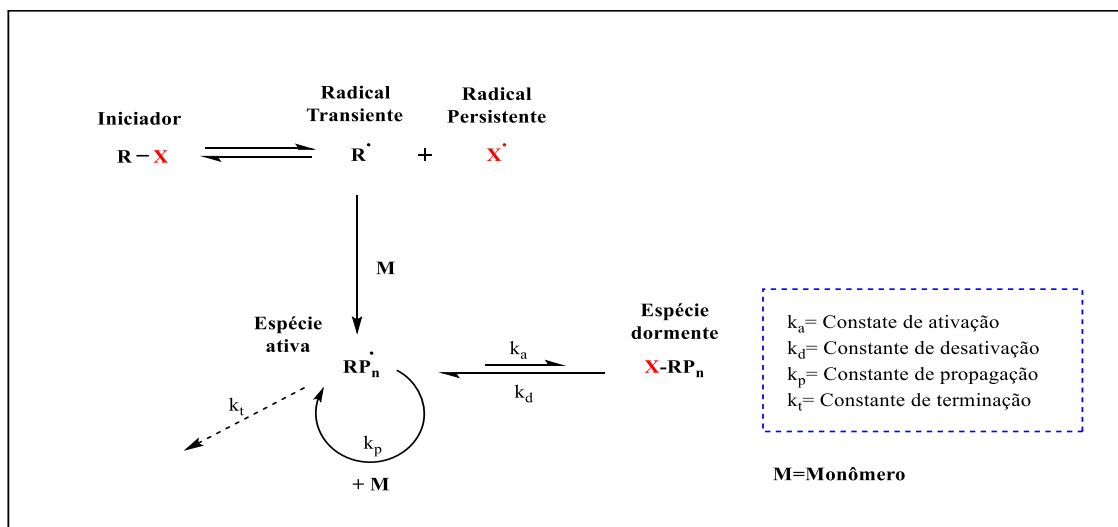
1.2. Polimerização Radicalar Controlada (CRP)

Conhecido como “pai da polimerização viva”, Szwarc abriu o caminho para o desenvolvimento de novas técnicas de polimerização que permitem a obtenção de polímeros com características definidas. [6,7] No ano de 1956, Michael Szwarc iniciou a técnica de polimerização “viva” com a publicação dos artigos: “*Polimerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers.*” (SZWARC; LEVY; MILKOVICH, 1956) e “*Living's Polymers.*” (SZWARC, 1956). Nos últimos anos, tem-se notado um crescente aumento no desenvolvimento de novos métodos de polimerização controlada. [8]

O surgimento de técnicas de polimerização controlada e/ou “viva” trouxe um avanço considerável para a ciência e tecnologia de polímeros. A utilização dessas técnicas permite que se alcance um bom controle da reação obtendo, portanto, polímeros com características bem definidas. As reações de CRP/LRP fornecem polímeros com uma distribuição estreita de massas moleculares (índice de polidispersidade) e arquiteturas mais complexas. Também é possível a preparação de copolímeros em blocos. [2]

Para que uma polimerização seja considerada “viva”, o crescimento da cadeia polimérica deve ocorrer na ausência de reações de terminação e de transferência de cadeia irreversível. Já as reações de polimerização consideradas “controladas” há um impedimento de reações secundárias levando a uma redução nas reações de terminação. [9,10] O controle das reações de CRP é fruto do equilíbrio dinâmico existente entre espécies radicalares ativas e dormentes, mantendo-se uma baixa concentração de espécies ativas no meio reacional, como ilustrado na Figura 4. [11]

Figura 4. Mecanismo geral de CRP.

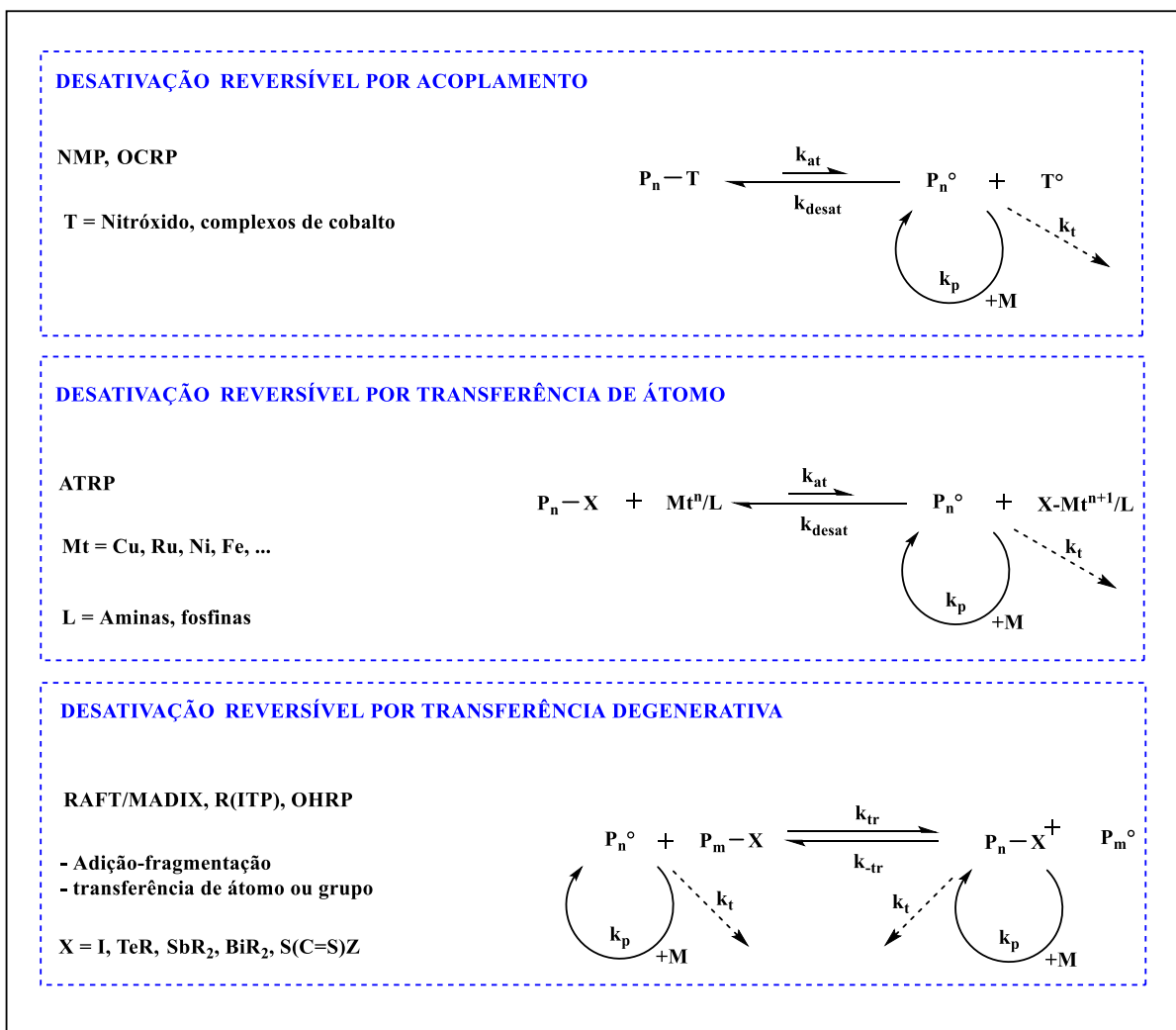


Fonte: adaptado de MOAD, G. A., 2019.

Existem dois mecanismos de polimerização CRP/LRP que permitem o controle da reação: *terminação reversível* (RT) e *transferência degenerativa* (DT). As reações que ocorrem pelo mecanismo de terminação reversível incluem a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP), [13,14] Polimerização Mediada por Nitróxidos (NMP) [6,15] e Polimerização Radicalar Mediada por Organocobalto (CMRP). [16,17] Dentre as reações de

CRP via transferência degenerativa podemos citar a polimerização controlada por Reações Reversíveis de Adição-Fragmentação de Agentes de Transferência (*RAFT*) / Desenho Macromolecular por Intercâmbio de Xantatos (*MADIX*), [18,19] Polimerização Radicalar Mediada por Organo-Heteroatomo (*OHRP*) e Polimerização Reversível por Transferência de Iodo (*RITP*) [20,21]. A Figura 5 representa os diferentes tipos de mecanismos de CRP. [15]

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



Fonte: Adaptado de DESTARAC, M., 2010.

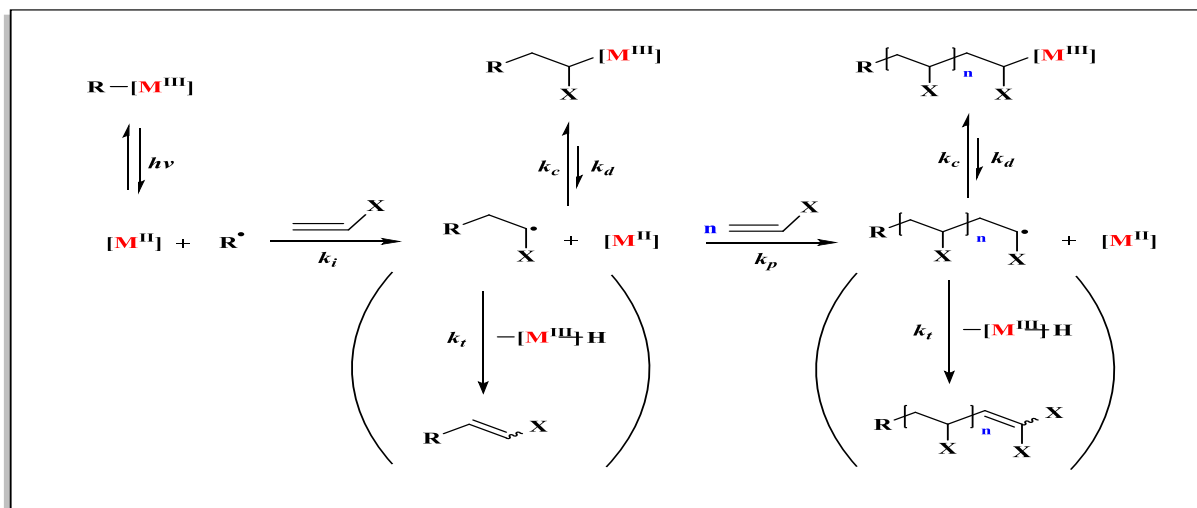
1.3. Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)

Nas últimas décadas houve um crescente avanço nos estudos de polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP). Esta técnica tem se mostrado promissora, pois envolve um mecanismo que reduz o surgimento de reações de terminação irreversível como consequência da desativação reversível do radical propagante por meio de sua coordenação ao centro metálico. [22]

Os compostos organometálicos contendo metais de transição da primeira série tem demonstrado êxito como mediadores em reações de OMRP pelo motivo da ligação metal-carbono ser facilmente clivada de forma homolítica sob condições térmicas ou fotoquímicas. [23] Complexos organometálicos contendo cobalto, níquel, titânio, ferro, vanádio, cromo, e molibdênio são amplamente usados como mediadores em reações de OMRP. Entretanto, os complexos de cobalto têm sido estudados mais intensamente dando origem a uma técnica de CRP mais específica – a polimerização radicalar mediada por cobalto (*CMRP*). [22]

Uma característica importante desta técnica se relaciona com a possibilidade de ajuste da força da ligação metal-carbono por meio da seleção adequada do metal e dos ligantes utilizados. Dependendo da combinação metal/ligante, iniciador e monômero utilizados, a reação pode ocorrer por um mecanismo de Terminação Reversível (RT) ou Transferência Degenerativa (DT) bem como, eventualmente, por ambos os mecanismos. [24] Nos mecanismos de *OMRP* – RT ou DT – o controle da reação é devido ao radical persistente formado a partir do complexo metálico. Este controle se dá por meio da adição do radical propagante (radical transiente) ao centro metálico elevando seu estado de oxidação e, consequentemente, formando a espécie dormente. A Figura 6 representa o mecanismo geral de OMRP.

Figura 6. Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por organometálicos (*OMRP*).



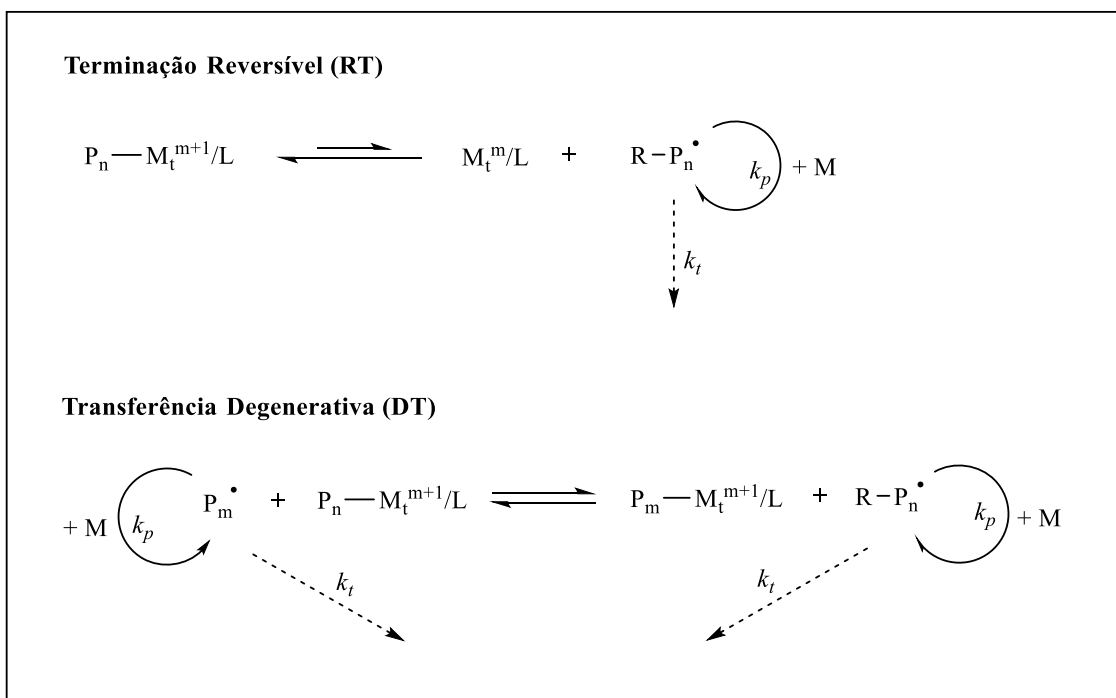
Fonte: autor

O mecanismo de *RT* se baseia na clivagem reversível da ligação metal-carbono da espécie dormente (complexo organometálico(III)) gerando o radical transiente (radical propagante) bem como o radical persistente (complexo metálico(II)). A espécie dormente pode novamente

ser regenerada através da adição do radical transiente ao centro metálico do radical persistente. Este equilíbrio entre espécies dormentes e ativas, conhecido como efeito do radical persistente, reduz a concentração de radicais no meio polimérico tornando lento o processo de propagação da cadeia e reduzindo as reações de terminação. [25]

No mecanismo de *DT* o complexo metálico atua como um agente de transferência de cadeia, ou seja, o radical transiente é liberado da espécie dormente por troca com outro radical. [25] Neste caso, não há o efeito do radical persistente, pois existe um excesso de radicais propagantes fazendo com que ocorra simultaneamente o acoplamento/desacoplamento das cadeias poliméricas. [26] Assim, no mecanismo *DT* não ocorre redução das reações de terminação, entretanto, as cadeias poliméricas crescem de forma controlada devido à troca associativa ocorrer mais rapidamente. [25] Os mecanismos *RT* e *DT* estão representados na Figura 7.

Figura 7. Mecanismos de terminação reversível (RT) e transferência degenerativa (DT).



Fonte: adaptado de FLIEDEL, C.; POLI, R., 2019.

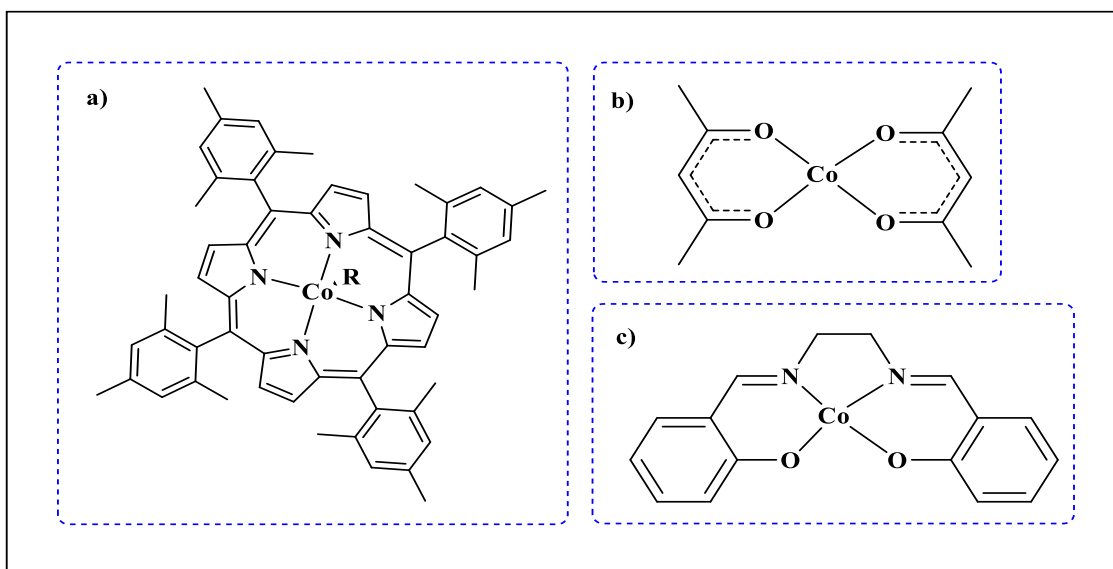
1.4. Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP)

No ano de 1994, Wayland deu início à técnica de polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP) utilizando sistemas contendo complexos de cobalto com ligantes porfirinas

como agentes mediadores na polimerização radicalar de acrilatos, garantindo um bom controle na polimerização. (WAYLAND et al., 1994) Por um longo período de tempo, complexos de cobalto foram utilizados apenas em polimerização de monômeros acrílicos, contudo, recentemente tem sido investigado sua utilização como mediadores na polimerização de acetato de vinila (VAc). [27, 28]

Posteriormente foi relatado por Jérôme a utilização do complexo de cobalto(II), $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ como mediador na CMRP do VAc. (DEBUIGNE; CAILLE; JEROME, 2005) Esse complexo, por sua vez, proporcionou um excelente controle na polimerização, fornecendo uma estreita distribuição de massa molecular, alta conversão de monômero além de uma dependência linear entre massa molecular e conversão. Recentemente foi relatado por Peng et al. um sistema contendo o complexo de cobalto(II), $[\text{Co}(\text{Salen})]$, como agente mediador na CMRP. Este complexo também favoreceu uma alta conversão de monômero além de apresentar um caráter de polimerização “viva”. [28]

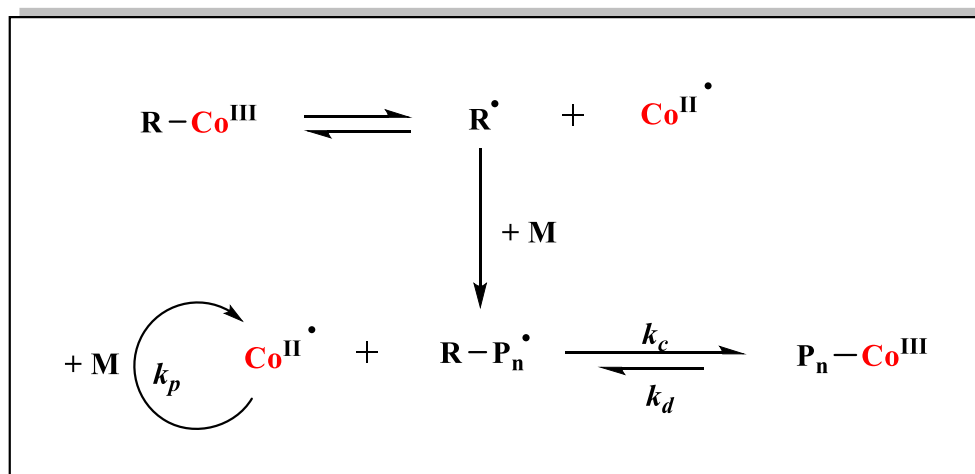
Figura 8. Estrutura molecular do (a) complexo organocobalto(III) com ligantes porfirinas e dos complexos de cobalto(II) (b) $\text{Co}(\text{acac})_2$ e (c) $\text{Co}(\text{salen})$.



Fonte: autor

O mecanismo de polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP) é similar ao mecanismo de OMRP. O controle da reação depende da reversibilidade do par redox $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ que pode promover a desativação reversível do radical propagante. O mecanismo geral de CMRP está ilustrado na Figura 11.

Figura 9. Mecanismo geral de polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP).



Fonte: autor

1.5. Cobalto

O cobalto é um metal da primeira série de transição situado no Grupo 9 da Tabela Periódica dos Elementos com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Ele possui número atômico 27 e peso atômico 58,93. O cobalto ocorre naturalmente na proporção de aproximadamente 23ppm. Alguns dos minérios de cobalto mais importantes economicamente são: cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs_2) e linneita (Co_3S_4). [29]

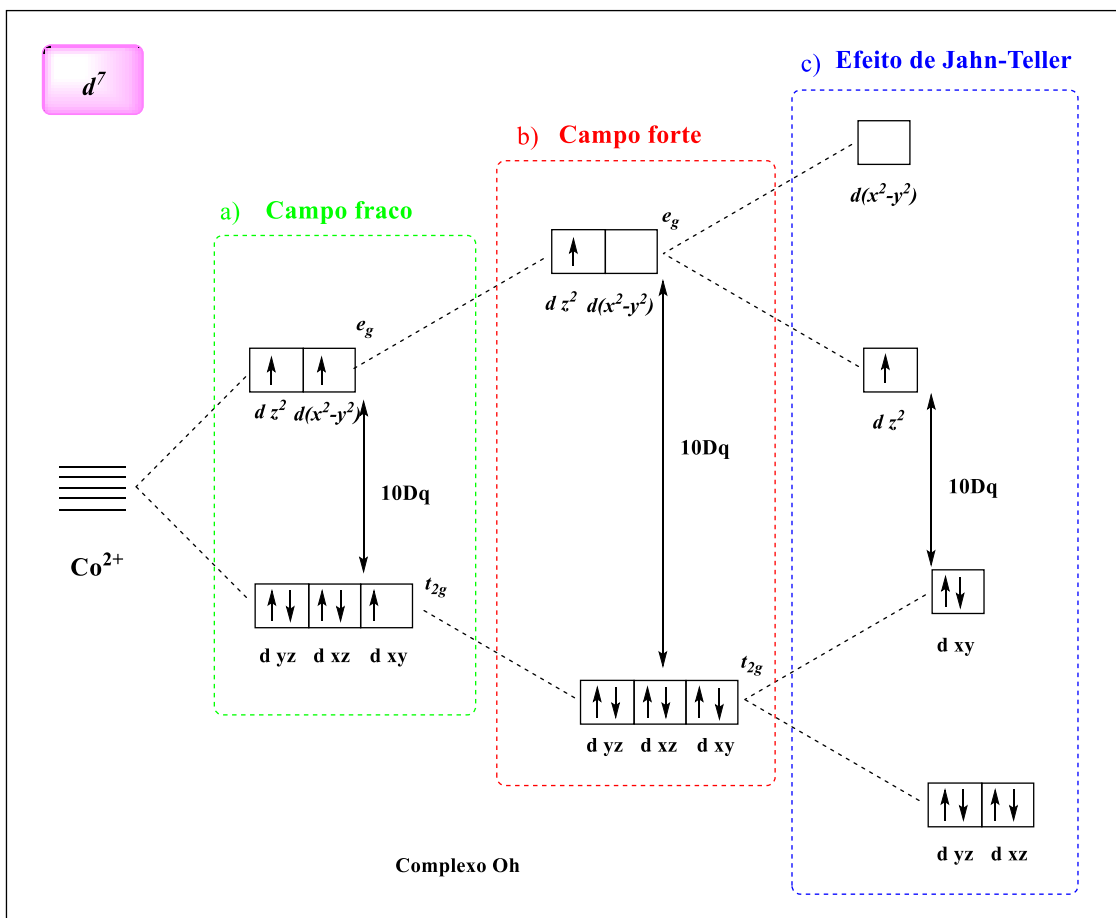
Existem aproximadamente 27 isótopos de cobalto, porém o único isótopo de cobalto estável é o ^{59}Co . Dentre isótopos radioativos de cobalto, apenas o ^{57}Co e ^{60}Co possuem importância comercial. O isótopo ^{57}Co possui aplicação na medicina como um meio de contraste para acompanhar a absorção da vitamina B12. O ^{60}Co ao sofrer decaimento β , libera grande quantidade de raios gama que são utilizados tanto na medicina para o tratamento de tumores cancerígenos quanto na indústria para a esterilização de alimentos e equipamentos médicos. [30, 31]

Normalmente o cobalto apresenta os estados de oxidação 0, (+II) e (+III), nos quais, sais de cobalto(II) são mais estáveis do que sais de cobalto(III). Compostos contendo o íon cobalto(III) são poderosos agentes oxidantes e são relativamente instáveis. Por outro lado, os complexos de cobalto(III) (d^6) são relativamente mais estáveis comparados aos complexos de cobalto(II) (d^7). [31]

A maioria dos complexos de cobalto(II) apresenta spin alto, porém, em um campo ligante forte pode ocorrer formação de complexos de spin baixo. Um complexo de cobalto(II)

octaédrico de spin baixo possui configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^1$. Assim, visto que o nível e_g encontra-se preenchido de forma não simétrica, o complexo pode sofrer distorção de Jahn-Teller de forma que o sistema adquira uma maior estabilidade (Figura 10). Em contrapartida, complexos de cobalto(III) em um campo octaédrico forte são altamente estáveis visto que possuem configuração $(t_{2g})^6(e_g)^0$. [29]

Figura 10. Configuração d^7 em um campo octaédrico a) fraco, b) forte e com c) distorção de Jahn-Teller.



Fonte: autor

1.6. Foto-OMRP

Em vista de vários estudos relatados na literatura incluindo os estímulos por calor, catalisadores metálicos e eletroquímicos, a OMRP induzida por luz vem recebendo uma atenção crescente devido a sua abundância, renovabilidade e manuseio fácil. [32, 33, 34]

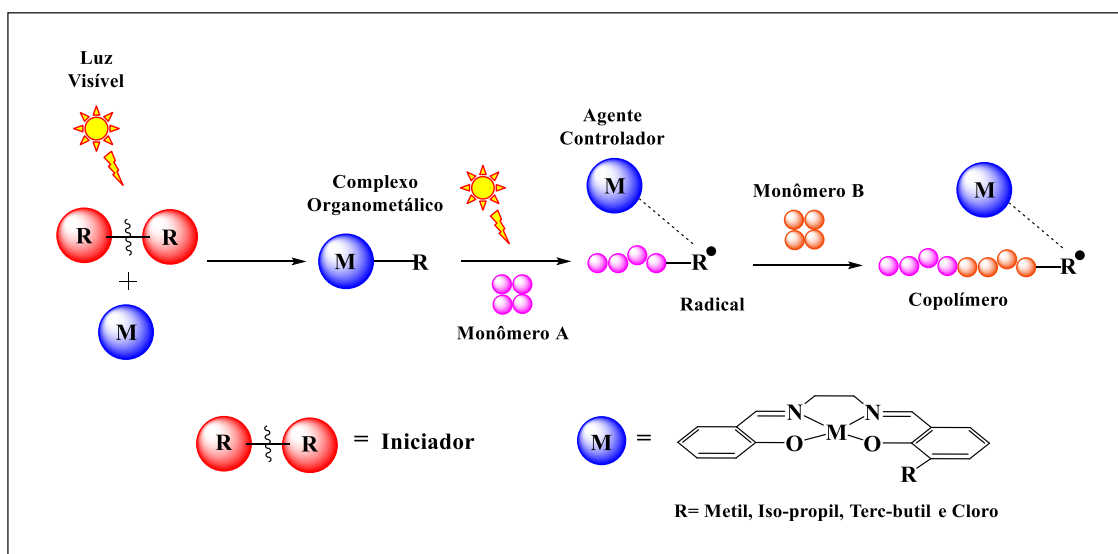
As reações de polimerização fotoinduzidas apresentam diversas vantagens frente à polimerização conduzida por via térmica, o que inclui condições brandas de reação, baixa energia de ativação, facilidade na manipulação além de permitir um maior controle na reação.

A fotopolimerização é uma das técnicas mais eficazes na produção de materiais poliméricos como adesivos, revestimentos, resinas e outros. [35] Além disso, as *LRPs* induzidas por luz fornecem oportunidades para preparar novos materiais por meio de controle espacial e temporal da polimerização. O desafio está no desenvolvimento de um catalisador *LRP* versátil e adequado para uma gama mais ampla de monômeros, incluindo os monômeros conjugados (acrilatos, acrilamidas) e monômeros não conjugados (ésteres de vinil), sob condições amenas. Isto representaria um avanço na síntese de material polimérico. [36]

Normalmente, reações de polimerização radicalar fotoinduzida necessitam de um monômero, um fotoiniciador e uma fonte de luz. Com a incidência de luz sobre o sistema reacional, o fotoiniciador é convertido em uma espécie radicalar ativa que iniciará a polimerização. Em geral, compostos como derivados benzoílicos, acetais benzoílicos, acetofenonas, aminoalquil-fenonas, α -hidroxialquil-cetonas e óxidos de acilfosfina são utilizados como fotoiniciadores por sofrerem α -clivagem gerando os radicais que iniciará a polimerização. [37,38]

Na fotopolimerização radicalar, o fotoiniciador em seu estado fundamental, R, irá absorver um fóton ($h\nu$) com energia suficiente para excitar um elétron do orbital HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) para um orbital de mais alta energia seguido por um rápido relaxamento térmico produzindo, assim, uma molécula no estado excitado singlete, R^* . Consequentemente, essa espécie no estado excitado poderá sofrer a α -clivagem gerando os radicais em que, na presença de monômero, poderá desencadear a polimerização, conforme representado na Figura 11. [35]

Figura 11. Ilustração geral da *foto-OMRP*.



Ambos os mecanismos de CRP/LRP – RT e DT – permitem o uso de técnicas de fotoiniciação. Porém, a ação da luz como fonte de energia em reações de polimerização controlada não se limita apenas as etapas de iniciação para a geração de espécies radicalares. Por outro lado, ela participa também na etapa de propagação através da ativação de espécies dormentes permitindo que se alcance um bom controle da polimerização bem como aumento da cadeia polimérica. [39]

Em reações de *foto*-CMRP, o controle da reação se baseia na adição reversível do radical propagante ao centro metálico de cobalto(II), gerando uma espécie dormente de cobalto(III), em que na presença de luz ocorre a fotoclivagem da ligação Co-C gerando novamente a espécie ativa de cobalto(II). Em outros termos, o controle envolvido na *foto*-CMRP será proporcionado pela fotoclivagem reversível da ligação Co-C. [35]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar complexos organometálicos de Co(III) como fonte limpa de radicais para a fotopolimerização radicalar mediada por organometálicos (*foto-OMRP*).

2.2. Objetivos específicos

Para que objetivo geral seja alcançado, requer o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar as bases de Schiff assimétricas para serem utilizadas como ligantes nos complexos de cobalto;
- Sintetizar os complexos metálicos de Co(II) coordenados às bases de Schiff assimétricas planejadas;
- Avaliar a eficiência dos complexos de Co(II) sintetizados como mediadores na *foto-OMRP* dos monômeros acetato de vinila, metacrilato de metila, acrilato de metila e acrilato de n-butila

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Na Tabela 1 estão representados os principais reagentes utilizados.

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

Reagentes	Procedência	Grau de Pureza
2-clorofenol	Sigma-Aldrich	≥99%
2-isopropilfenol	Sigma-Aldrich	≥99%
2-metilfenol	Sigma-Aldrich	≥98%
2- <i>terc</i> -butilfenol	Sigma-Aldrich	≥99%
Ácido clorídrico (HCl)	Synth	38%
Acrilato de Butila	Sigma-Aldrich	≥99,9%
Acrilato de Metila	Sigma-Aldrich	99%
Álcool isopropílico	Synth	99,5%
Álcool metílico	Vetec	99,5%
Cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl ₂ .6H ₂ O)	Synth	98%
Cloreto de magnésio anidro (MgCl ₂)	Sigma-Aldrich	≥98%
Diclorometano	Synth	99,5%
Etilenodiamina	Sigma-Aldrich	≥99,9%
Paraformaldeído	Sigma-Aldrich	95%
Pentóxido de fósforo	Sigma-Aldrich	≥99%
Salicilaldeído	Sigma-Aldrich	98%
Sulfato de magnésio anidro (MgSO ₄)	Synth	≥99,5%
Tetrahidrofurano(THF)	Sigma-Aldrich	≥99,9%
Trietilamina	Sigma-Aldrich	99%
Diphenyl(2,4,6- trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO)	Sigma-Aldrich	97%

3.2. Procedimento geral para retirar o inibidor dos monômeros Acetato de vinila (VAc) e butila(BA)

Em um funil de separação foi adicionado 50% em volume do monômero e 50% em volume de uma solução de NaOH 5% para a remoção do inibidor hidroquinona. A mistura foi agitada e a após a separação das fases, retirou-se a solução de NaOH que ficou na parte inferior do funil de separação. Procedeu a lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e por mais três com água para retirar o excesso da base. Em seguida, adicionou-se hidreto de sódio (NaH) para a remoção de água e deixou em agitação por 24h. Após esse período, destilou-se e secou em sulfato de magnésio anidro(MgSO₄) garantindo que não houvesse água. Assim, o monômero foi filtrado e armazenado no congelador.

3.3. Métodos:

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

3.4. Equipamentos Utilizados

- Cromatógrafo gasoso modelo CG-14B Shimadzu.
- Cromatógrafo HPLC Shimadzu.
- Espectrofotômetro PerkinElmer-Frontier FT-IR®, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.
- Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente ao Laboratório Organometálica e Materiais – LaCOM.
- Fotoreator acoplado a uma incubadora modelo SL-117/42, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM
- Potenciostato modelo PGSTAT204.

3.5. Técnicas Instrumentais

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

As medidas de FT-IR dos precursores, do ligante e do complexo bem como o acompanhamento cinético de *foto*-CMRP foram realizadas utilizando o espectrômetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM- Laboratório de Catálise Organometálica.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (FT-IR) é uma técnica não-destrutiva que está sendo amplamente utilizada nos últimos anos para o acompanhamento da cinética de fotopolimerização. Visto que a absorção no infravermelho é proporcional à concentração de monômero, o monitoramento das bandas de absorção no infravermelho do monômero e/ou do polímero permite o acompanhamento rápido e contínuo do processo de fotopolimerização. O grau de conversão, α , é definido pela seguinte equação.[40]

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

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

$$R_p = [X] \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

Onde $[X]$ é a concentração inicial de duplas ligações C=C em M .

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

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

3.5.3. Voltametria Cíclica (CV)

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

3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

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

A *cromatografia de permeação em gel* (GPC) é um dos métodos mais utilizados de separação e análise de materiais poliméricos. Na cromatografia de permeação em gel, a separação ocorre exclusivamente pela diferença de tamanho entre as moléculas. As macromoléculas menores penetram nos poros e ficam retidas na coluna por um tempo maior enquanto que as macromoléculas maiores atravessam a coluna mais rapidamente. Neste modo cromatográfico, as colunas são preenchidas com uma fase estacionária constituída de

partículas contendo poros de diversos tamanhos. Por esse motivo, o processo é conhecido como *cromatografia de exclusão por tamanho* (SEC, *size exclusion chromatography*).

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

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3)$$

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

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (4)$$

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

3.5.5. Cromatografia gasosa (CG)

As conversões das reações de polimerização no acompanhamento cinético da CMRP foram determinadas por cromatografia gasosa. O cromatógrafo gasoso utilizado foi um CG-14B Shimadzu — pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais —, equipado com uma coluna capilar CLH-14 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°C min⁻¹ até 180°C (isoterma de 5 min), a uma velocidade linear de 34 cm s⁻¹, utilizando N₂ como gás de arraste. O detector (FID) teve sua temperatura ajustada em 250°C, utilizando H₂ e ar sintético como gases de queima. Injetou-se

1 μL 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.

3.5.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

3.5.7. Espectrometria de Massas MALDI-TOF MS

Os espectros de massas foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Daltonics – Autoflex III smartbeam MALDI TOF/TOF MS acoplado a um medidor termogravimétrico modelo SDT-Q600TA utilizando um faixa temperatura de 30°C a 1.000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ e fluxo de ar estático constante de $10\text{mL} / \text{min}$. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Proteômica (LMProt) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.6. Procedimento Experimental

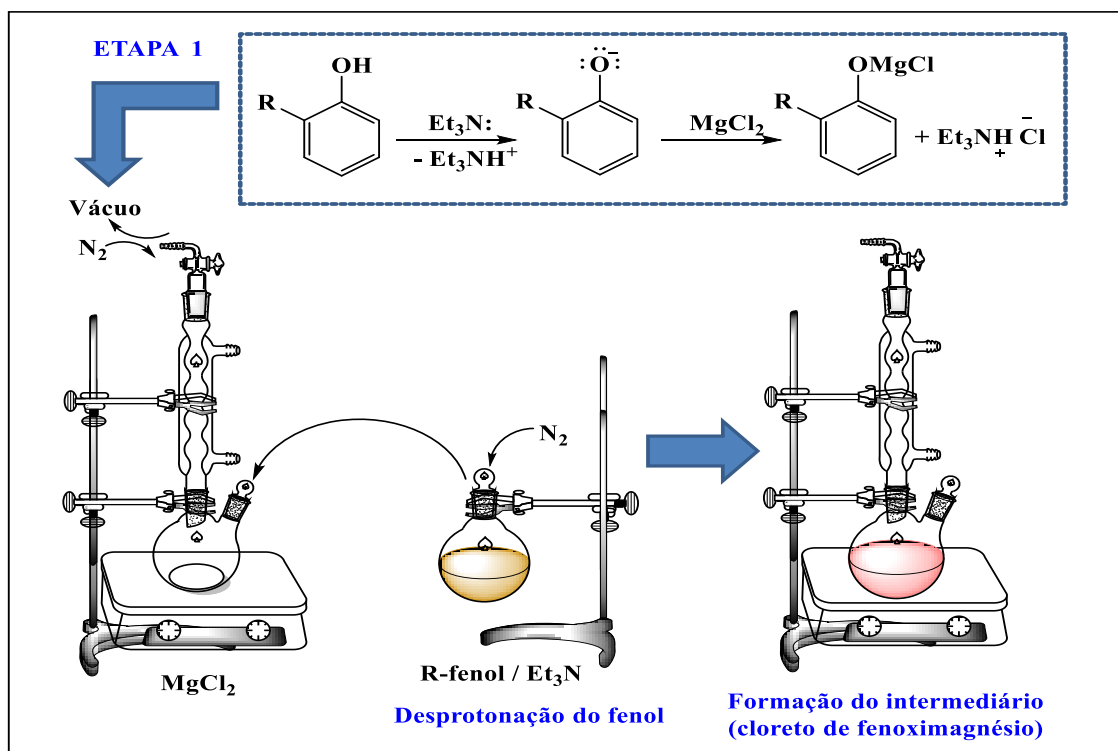
3.6.1. Síntese dos salicilaldeídos funcionalizados.

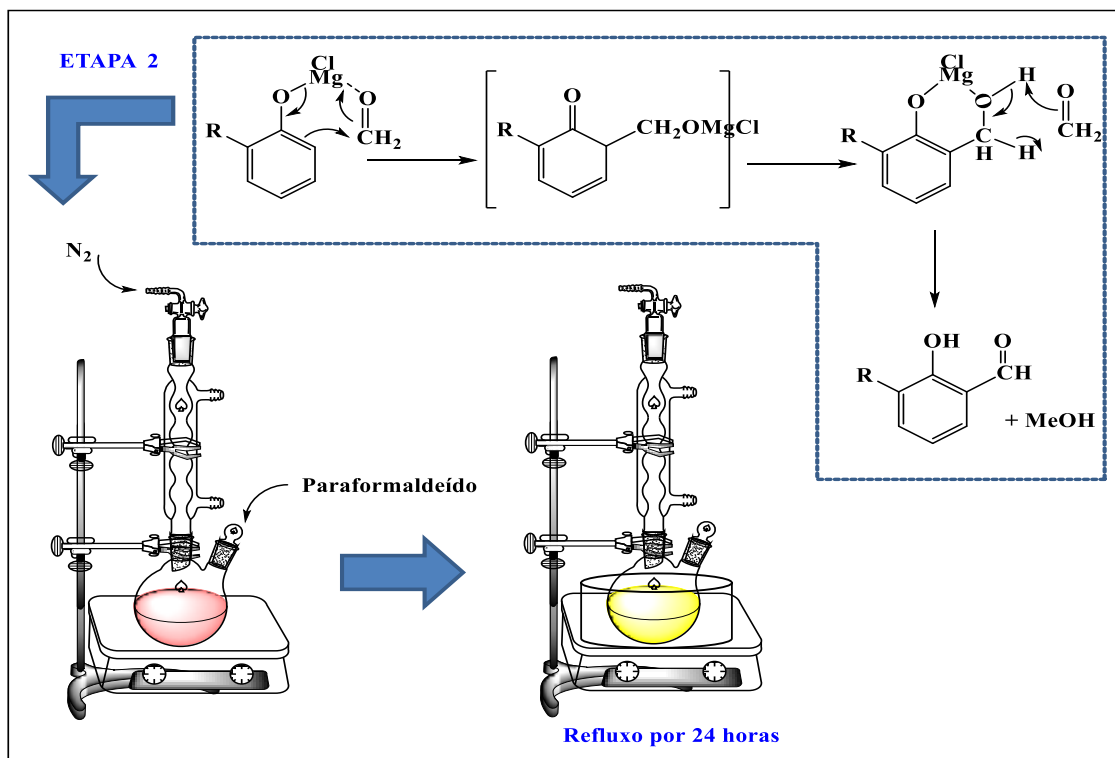
Para a síntese dos aldeídos funcionalizados utilizou-se a proporção de 1:2,5:2:1,5 (fenol funcionalizado / paraformaldeído / trietilamina / MgCl_2 anidro). Primeiramente solubilizou-se 18,5 mmols de cada fenol substituído (2-metilfenol, 2-*terc*-butilfenol, 2-isopropilfenol ou 2-clorofenol) com 37 mmols de trietilamina em 50 mL de THF. Borbulhou-se a mistura reacional com N_2 por 50 minutos e, em seguida, transferiu-se para um balão reacional acoplado a um sistema de refluxo contendo 27,7 mmol de cloreto de magnésio anidro (MgCl_2) previamente tratado e realizou-se 3 ciclos de vácuo/ N_2 . A solução foi agitada, a temperatura ambiente, por 30 minutos ou até se cessar a liberação de calor. Nesta etapa ocorreu a desprotonação do fenol substituído pela trietilamina gerando o respectivo ânion fenóxido. Com a adição do cloreto de magnésio há a formação da espécie intermediária, cloreto de fenoximagnésio. Na presença do paraformaldeído ocorreu a formação do salicilaldeído funcionalizado, pelo mecanismo de *orto*-formilação. [41]

Após a formação do sal de cloreto de fenoximagnésio adicionou-se 46,3 mmols de paraformaldeído e a mistura reacional permaneceu em refluxo por 24 horas a temperatura de 70°C. Em seguida, o solvente foi rotoevaporado e a mistura foi extraída com acetato de etila e lavada com solução de HCl 5%. O produto foi seco em MgSO₄. Ao final, foi obtido um óleo de coloração castanho para o 3-metil-salicilaldeído, com um rendimento de 56%. O 3-*terc*-butil-salicilaldeído resultou em um óleo amarelo claro, com um rendimento de 80%. Para o 3-isopropil-salicilaldeído foi obtido um óleo amarelo-limão. Enquanto que o 3-cloro-Salicilaldeído foi obtido um óleo marrom.

É importante ressaltar que todos os reagentes utilizados devem estar extremamente secos por se tratar de uma reação de síntese de reagente de Grignard. Por isso, todos os reagentes e solventes foram previamente secos com sódio metálico, hidreto de cálcio ou secagem a vácuo na presença de pentóxido de fósforo. [42] A Figura 12 ilustra o esquema geral de síntese dos aldeídos funcionalizados.

Figura 12. Esquema geral da síntese dos precursores 3-*R*-salicilaldeídos.



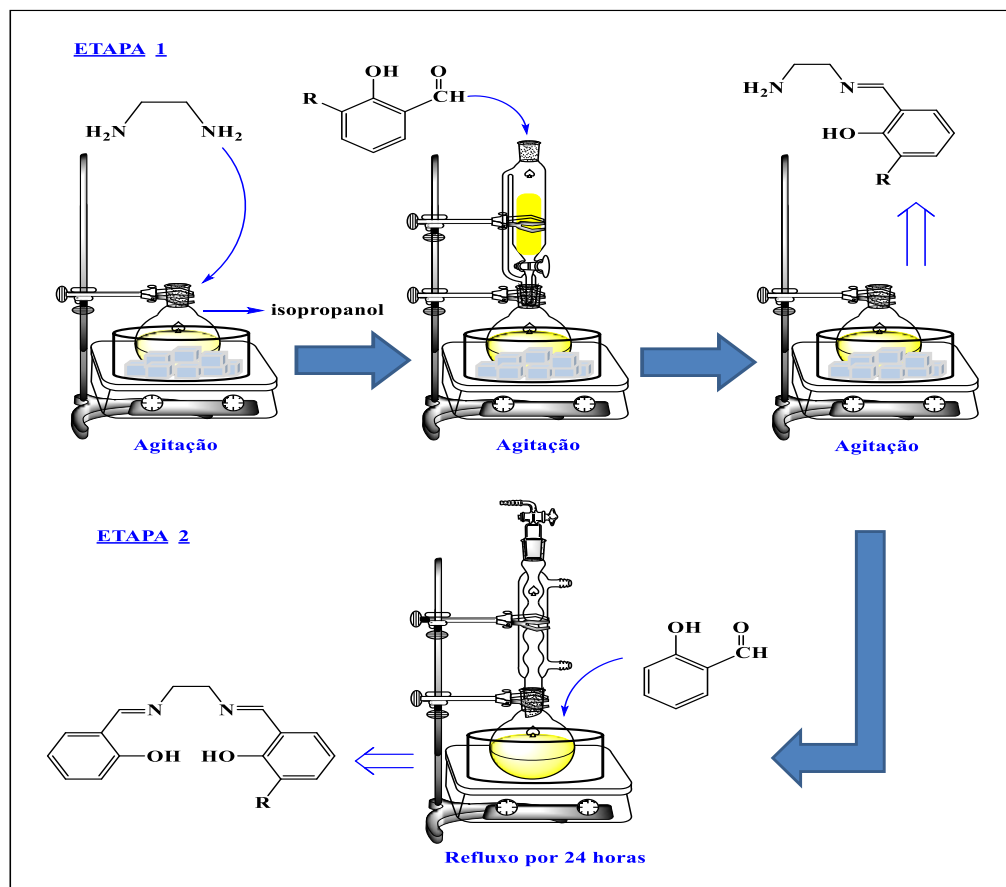


Fonte: Adaptado de HOFSLÖKKEN, N. U. e SKATTEBOL, L., 1999

3.6.2. Síntese do Ligante *Salen* Tetradentado Não Simétrico (*Salen-terc-butil*)

Para a síntese do ligante *Salen* não simétrico (*Salen-terc-butil*) utilizou-se a proporção equimolar de 1:1:1 (etilenodiamina/salicilaldeído/3-*terc*-butil-salicilaldeído). Primeiramente foi preparada uma solução de 25,4 mmol de etilenodiamina em 50 mL de isopropanol, a qual foi resfriada a 4°C. Em seguida, foi preparada uma segunda solução de 25,4 mmol de salicilaldeído em 50 mL de isopropanol a qual também foi resfriada a 4 °C. Em seguida, gotejou-se lentamente a solução contendo salicilaldeído na solução de etilenodiamina mantida em banho de gelo. Imediatamente pôde-se observar o aparecimento de uma coloração amarela na mistura reacional. Paralelamente, foi preparada uma solução de 25,4 mmol de *terc*-butil-salicilaldeído em 50 mL de metanol e gotejada na mistura anterior a temperatura ambiente. A mistura final foi colocada em refluxo sob agitação e aquecimento (70°C) por um período de 24 horas. Ao término do tempo de síntese, foi obtido um precipitado amarelo claro o qual foi filtrado e lavado com éter. A Figura 13 ilustra o esquema de síntese do ligante tetradentado não simétrico *salen-terc-butil*.

Figura 13. Esquema geral da síntese do ligante tetradentado não simétrico *salen-terc-butil*

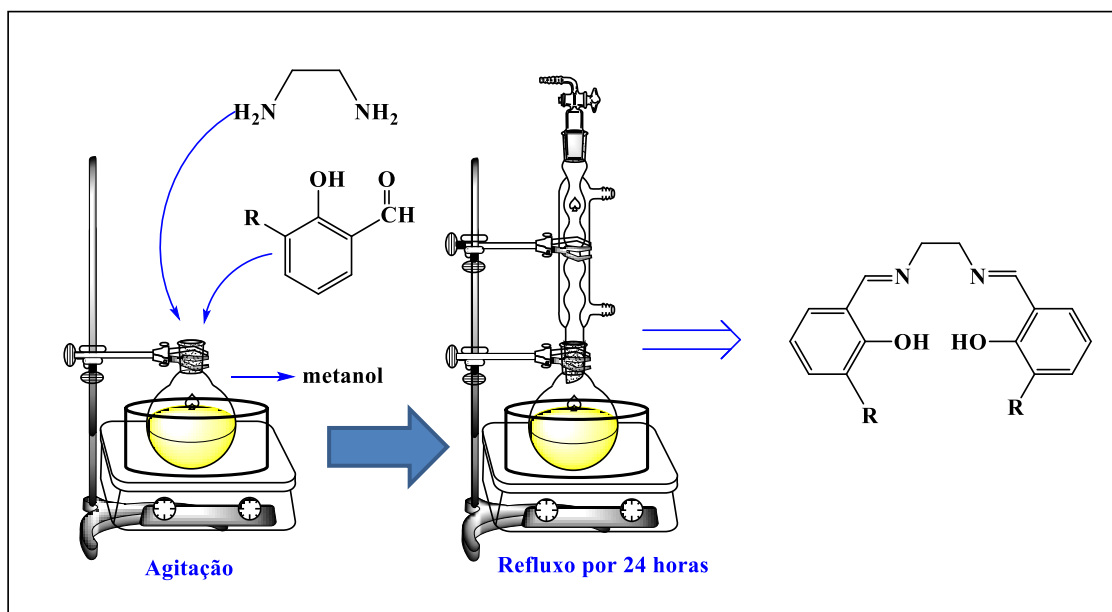


Fonte: autor

3.6.3. Síntese dos Ligantes *Salen* Tetradentados Simétricos, *salen* e *salen-di-terc-butil*

Para a síntese dos ligantes simétricos *salen* e *salen-di-terc-butil* utilizou-se a proporção de 1:2 (etilenodiamina/salicilaldeído ou 3-*terc*-butil-salicilaldeído). Preparou-se, inicialmente, uma solução de 12 mmol de etilenodiamina em 20 mL de metanol. Em seguida, foram adicionados 24 mmol de salicilaldeído (para a obtenção do ligante *salen*) ou 24 mmol de 3-*terc*-butil-salicilaldeído (para a obtenção do ligante *salen-di-terc-butil*). A mistura reacional foi deixada em refluxo por 24 horas a temperatura de 70°C. Ao final, o solvente foi rotoevaporado obtendo um precipitado amarelo claro para o ligante simétrico *salen-di-terc-butil*, enquanto para o ligante simétrico *salen* obteve-se o precipitado amarelo escuro. O esquema de síntese está representado na Figura 14.

Figura 14. Esquema geral da síntese dos ligantes tetradentados simétricos *salen* e *salen-di-terc-butil*.

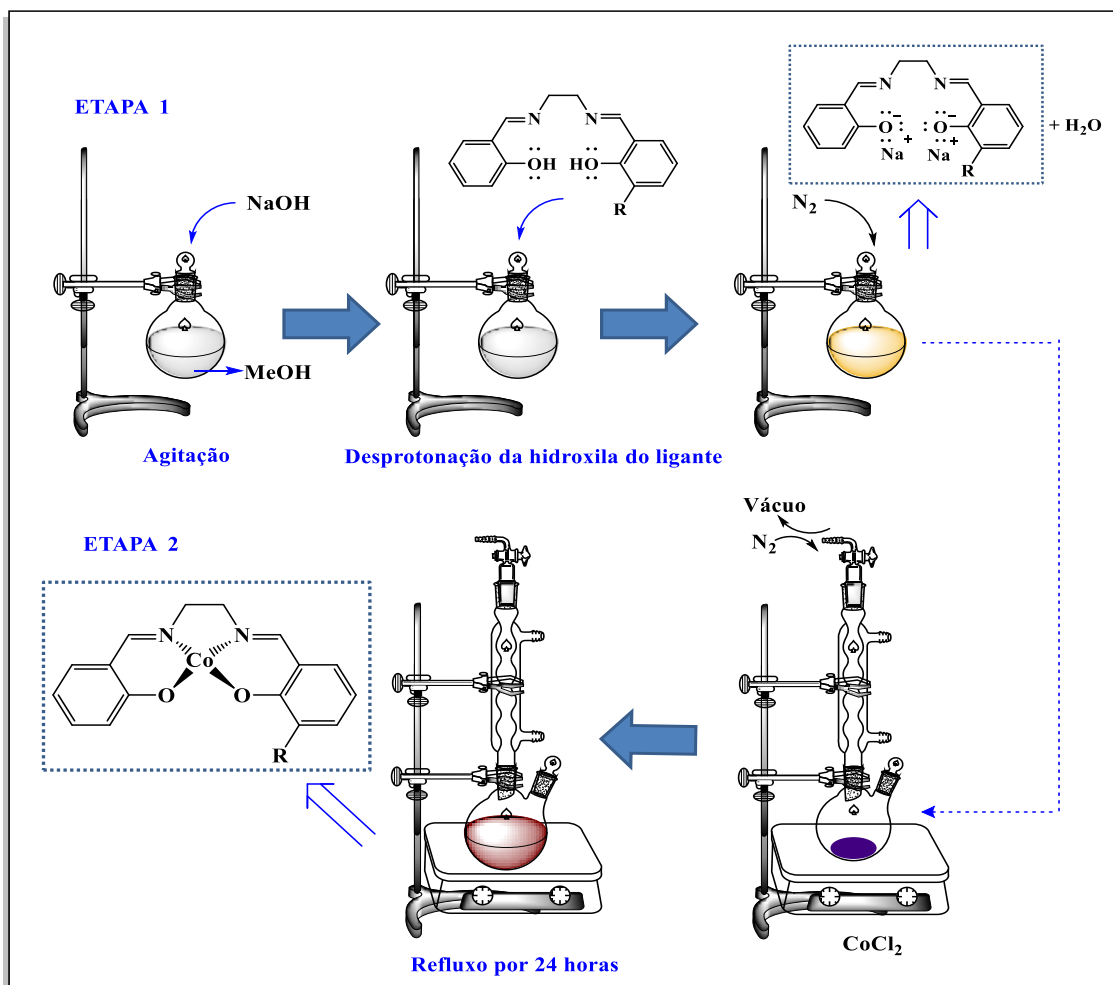


Fonte: autor

3.6.4. Síntese dos Complexos de Cobalto(II) [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})$]

Para a síntese dos complexos de cobalto(II), [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$] e [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})$], utilizou-se a proporção de 1:2:1 (CoCl_2 / NaOH / *salen-terc-butil* ou *salen-di-terc-butil*). Inicialmente foi realizada a desprotonação dos grupos hidroxilas presentes nos anéis aromáticos dos ligantes. Primeiramente preparou-se uma solução metanólica contendo 4,0 mmol de NaOH . Na sequência adicionou-se 2,0 mmol dos ligantes *salen-terc-butil* (para obtenção do [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})$]) ou *salen-di-terc-butil* (para obtenção do [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})$]). Manteve-se a reação de desprotonação sob agitação por 2 horas a temperatura de 40°C . Em seguida, transferiu-se a solução para um balão contendo 2,0 mmol de CoCl_2 anidro previamente tratado em atmosfera de vácuo/ N_2 . Manteve-se em refluxo por 24 horas a uma temperatura de 65°C . Após o término do tempo de reação, aguardou-se todo o sólido decantar e, com o auxílio de uma cânula, filtrou-se sob atmosfera de N_2 . Na sequência, o sólido obtido foi lavado com éter previamente desoxigenado, filtrou-se novamente e secou-se a vácuo. Ao final, obteve-se um precipitado de coloração castanho-avermelhado para o complexo de cobalto(II) não simétrico [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})$] com rendimento de 94,4%. Para o complexo de cobalto(II) simétrico [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})$], foi obtido um sólido vermelho-queimado com rendimento de 93,6%. A Figura 15 contém o esquema de síntese do complexo não simétrico [$\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})$].

Figura 15. Esquema geral da síntese do complexo não simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})]$.



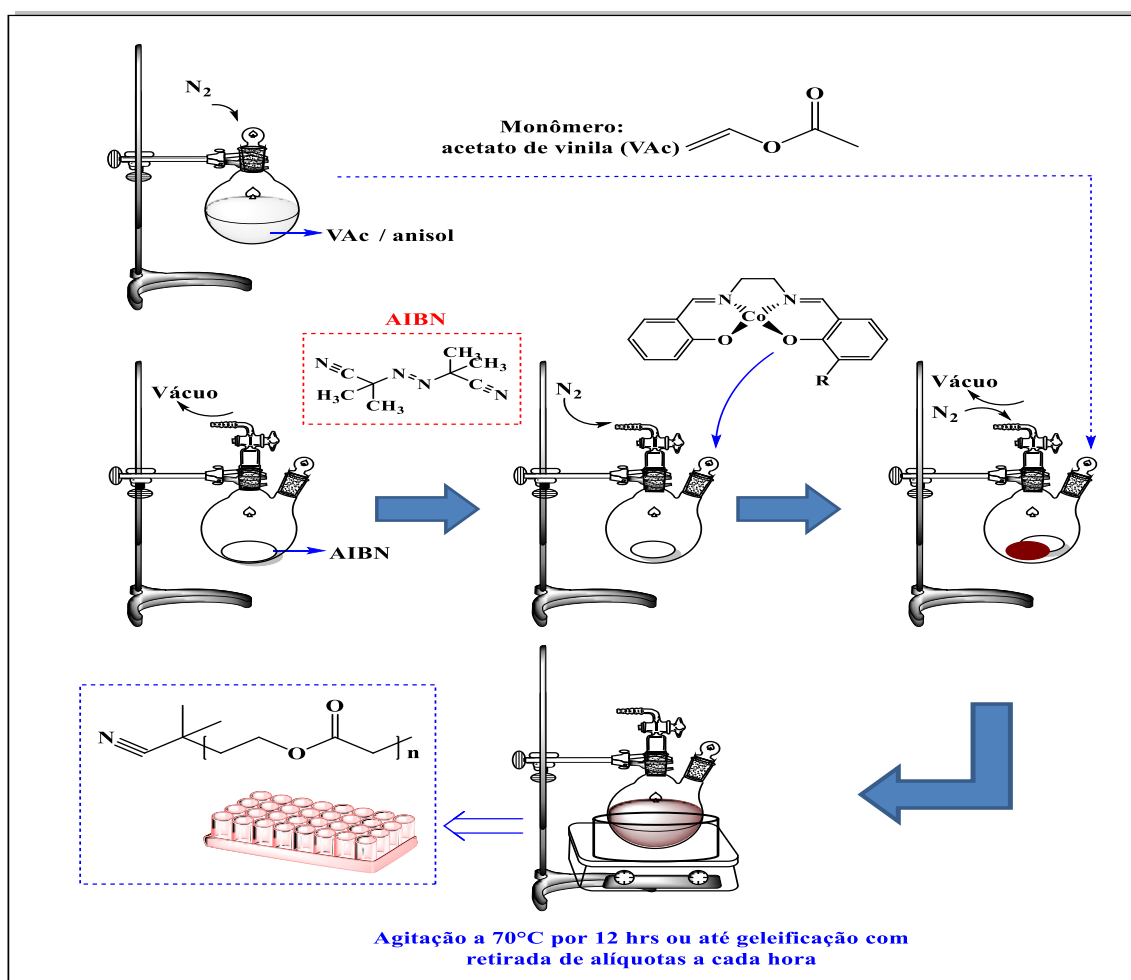
Fonte: autor

3.7. Procedimento para as reações de OMRP via térmica.

As reações de OMRP foram realizadas seguindo a razão de 1/3,25/542 (acetato de vinila/AIBN/complexo de cobalto(II)). Em um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética adicionou-se a solução do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em tolueno), o frasco foi vedado com uma rolha de vidro e foram realizados três ciclos de vácuo e N_2 para que todo o tolueno fosse evaporado e o iniciador se tornasse um sólido branco cristalino. Mantendo o sistema em fluxo positivo de N_2 , adicionou-se o complexo de cobalto(II). Em seguida foram realizados três ciclos alternando-se vácuo e N_2 para retirada total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional. Posteriormente, adicionou-se o monômero acetato de vinila (VAc) e o padrão interno anisol previamente desoxigenados. O frasco foi, então, vedado e colocado em banho de glicerina previamente estabilizado. As polimerizações foram realizadas nas temperaturas de 60 e 70 °C com o intuito de se avaliar a

reatividade do complexo sintetizado. Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL do meio reacional com intervalo de 1 hora entre elas que foram diluídas em 1 mL de THF e posteriormente analisadas por CG (Cromatografia Gasosa) para os cálculos das conversões e GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) para determinação de suas massas molares e índices de polidispersidade. A Figura 16 contém o esquema geral de OMRP do VAc utilizando AIBN como iniciador e os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})]$ ou $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})]$ como mediador.

Figura 16. Esquema geral para a reação de OMRP do VAc utilizando AIBN como iniciador e os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-terc-butil})]$ ou $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen-di-terc-butil})]$.



Fonte: autor

3.8. Procedimento para as reações de fotopolimerização

Para as reações de *foto*-OMRP, foram realizados diversos ensaios de fotopolimerização além de estudos por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) com o objetivo de investigar a região de clivagem dos iniciadores utilizados

bem como a região de clivagem da ligação cobalto-carbono pertencente as espécies dormentes geradas durante a *foto-OMRP*. Foram também realizados diferentes ensaios a fim de estudar qual a melhor proporção estequiométrica a ser seguida visando garantir um melhor controle na polimerização aliado a uma boa conversão.

Em um frasco de Schlenk contendo uma barra magnética, adicionou-se o complexo e o iniciador seguindo a proporção estequiométrica em estudo. Vedou-se o frasco com uma rolha de vidro e realizou-se três ciclos de vácuo/N₂ para retirada total de qualquer resíduo de água e oxigênio do sistema reacional. Na sequência, adicionou-se o monômero VAc ou nBA e o padrão interno anisol previamente desoxigenados. O frasco foi, então, vedado e colocado no fotoreator. Os ensaios de fotopolimerizações foram realizados a temperatura ambiente, em fotoreator usando lâmpadas UV (390 nm) e azul (450 nm) individualmente bem como em conjunto com lâmpadas rosa, (400-840 nm). Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL do meio reacional no tempo inicial (T0) e após o término da reação, estas foram diluídas em 1 mL de THF e posteriormente analisadas por FT-IR para os cálculos das conversões e GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) para determinação de suas massas molares e índices de polidispersidade. O esquema geral de *foto-CMRP* do VAc ou nBA utilizando como fotoiniciador o TPO e como mediador os complexo [Co^{II}(*salen-terc-butil*)] ou [Co^{II}(*salen-di-terc-butil*)] está representado na Figura 17.

3.8.1. Ensaio 1

O primeiro teste foi executado usando o monômero VAc na presença de 3 iniciadores distintos, o AIBN, TPO e BPO nas lâmpadas com $\lambda = 450$ nm, em tubos de Schlenk diferentes previamente tratados em atmosfera de vácuo/N₂. A mistura reacional foi previamente desoxigenada e foi deixado por cerca de 8 horas no fotoreator. O AIBN foi previamente seco antes de ser misturado ao monômero.

3.8.2. Ensaio 2 (VAc/Iniciador) (600/2)

Realizou-se dois testes, um utilizando o AIBN como iniciador e outro utilizando TPO. Inicialmente pesou-se o TPO, transferindo-os para o schlenk. O mesmo foi feito com o AIBN no qual foi, previamente, seco em outro schlenk. Em ambos os schlenks foram realizados 3 ciclos de vácuo/N₂. Após o monômero ser desoxigenado, o mesmo foi transferido em atmosfera de N₂ para os frascos reacionais, que foram levados ao fotoreator com 4 lâmpadas de $\lambda = 390$ nm, a 25° C sob agitação.

3.8.3. Ensaio 3 (VAc/Co^{II}/TPO) (900/1/2)

Inicialmente pesou-se o complexo Co^{II}(acac) e o TPO (iniciador) transferindo-os para o schlenk e realizou-se 3 ciclos de vácuo/N₂. Após o monômero ser desoxigenado, o mesmo foi transferido em atmosfera de N₂ para o frasco reacional, que foi levado ao fotoreator com 4 lâmpadas de $\lambda = 390$ nm, a 25° C sob agitação.

3.8.4. Ensaio 4 (VAc/Co^{II}/TPO) (900/1/2)

Inicialmente pesou-se o complexo Co^{II}(acac) e o TPO (iniciador) transferindo-os para o schlenk e realizou-se 3 ciclos de vácuo/N₂. Após o monômero ser desoxigenado, o mesmo foi transferido em atmosfera de N₂ para o frasco reacional, que foi levado ao fotoreator com 4 lâmpadas de $\lambda = 390$ nm e 4 com $\lambda = 400-840$ nm, a 25° C mantendo-os sob agitação.

3.8.5. Ensaio 5 (VAc/[Co^{II}(Salen-*terc*-butil)]/TPO) (900/1/2)

Inicialmente pesou-se o complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] e o TPO (iniciador) transferindo-os para o schlenk e realizou-se 3 ciclos de vácuo/N₂. Após o monômero ser desoxigenado, o mesmo foi transferido em atmosfera de N₂ para o frasco reacional, que foi levado ao fotoreator com 4 lâmpadas de $\lambda = 390$ nm e 4 com $\lambda = 400-840$ nm, a 25° C sob agitação.

3.8.6. Ensaio 06 (VAc/[Co^{II}(Salen-*terc*-butil)]/TPO) (600/1/2,5)

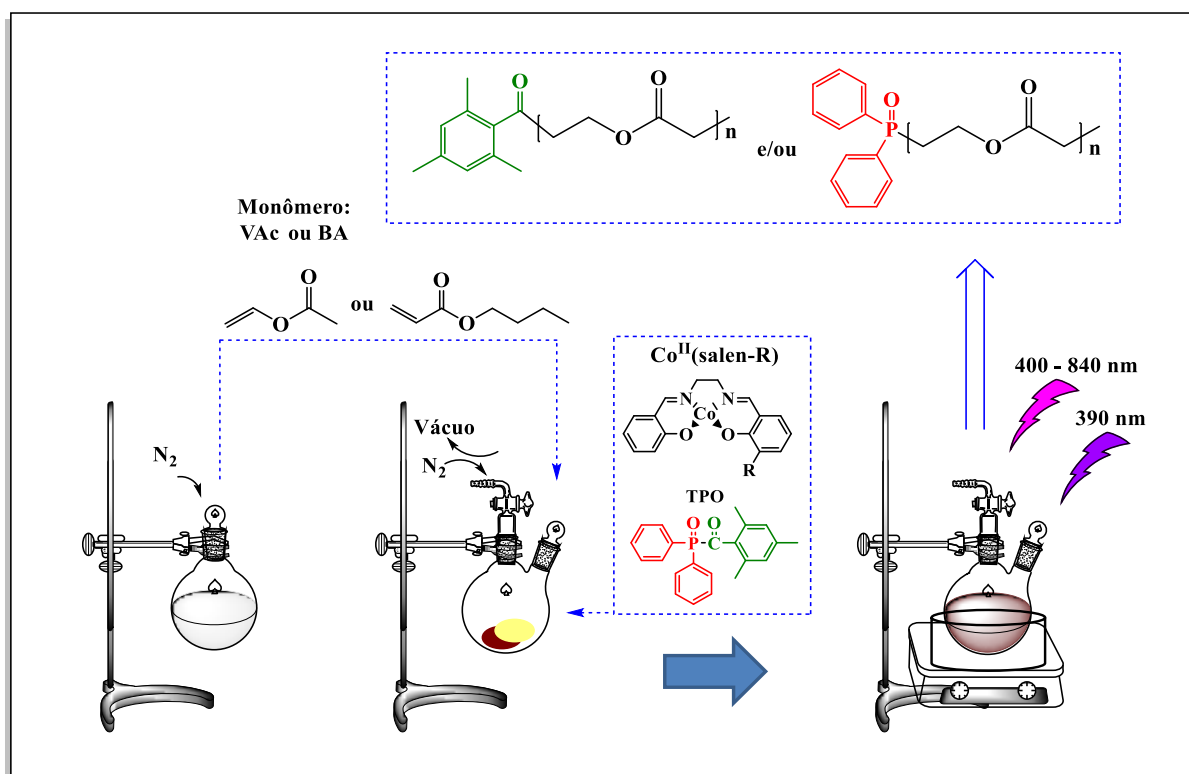
Inicialmente pesou-se o complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] e o TPO (iniciador) transferindo-os para o schlenk e realizou-se 3 ciclos de vácuo/N₂. Após o monômero e o Anisol serem desoxigenados, foi transferido em atmosfera de N₂ para o frasco reacional, que foi levado ao fotoreator com quatro lâmpadas de $\lambda = 390$ nm e quatro com $\lambda = 400-840$ nm, a 25° C sob agitação até o sistema apresentar geleificação. Foram tiradas alíquotas a cada 1 hora.

3.8.7. Ensaios 07 ao 13 (BA/[Co^{II}(Salen-*terc*-butil)]/TPO) (600/1/0,75; 600/1/1; 600/1/2; 600/1/3; 900/1/1)

Inicialmente pesou-se o complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] e o TPO e transferiu-lhes para um schlenk. Realizou-se 3 ciclos de vácuo/N₂. Após, desoxigenou o monômero e transferiu em atmosfera de N₂ para o frasco reacional, que foi levado ao fotoreator com 4

3.8.8. Ensaio 14 (BA/[Co^{II}(salen-di-*terc*-butil)]/TPO) (900/1/1)

Figura 17. Procedimento geral de foto-OMRP do MA ou nBA utilizando como fotoiniciador o TPO e como mediador os complexo [CoII(salen-*terc*-butil)] ou [CoII(salen-di-*terc*-butil)]



47

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

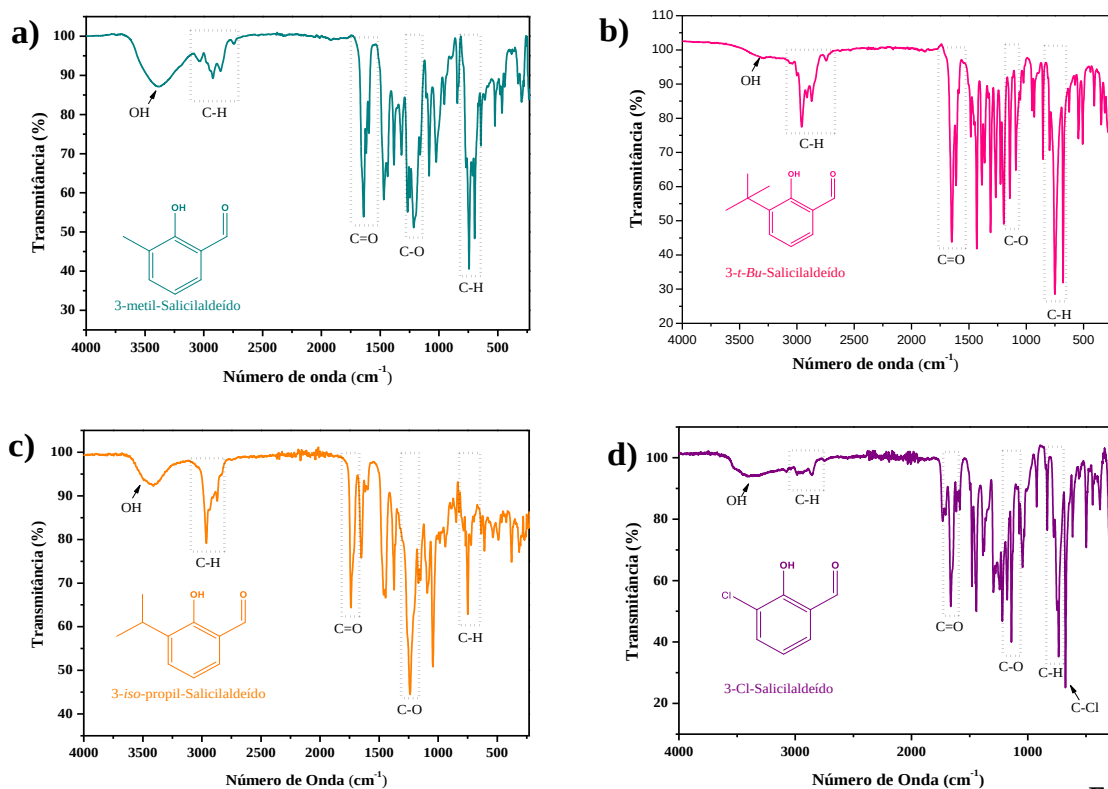
4.1. Caracterização por FTIR

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar a presença de grupos químicos nos compostos obtidos. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 200 cm^{-1} durante 120 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} (Paragon 1000, Perkin-Elmer, USA). Os espectros de FTIR foram normalizados e as bandas de vibração foram associadas aos principais grupos químicos.

4.1.1 FTIR dos salicilaldeídos funcionalizados.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os precursores 3-metil-salicilaldeído, 3-*terc*-butil-salicilaldeído, 3-isopropil-salicilaldeído e 3-cloro-salicilaldeído estão representados na Figura 18. Podemos observar as principais bandas características das moléculas, sendo elas o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1652 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})$ na região entre 2980-2743 cm^{-1} como também o estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ em 3386 cm^{-1} .

Figura 18. Espectros de FTIR para os precursores 3-metil-salicilaldeído, 3-*terc*-butil-salicilaldeído, 3-iso-propil-salicilaldeído e 3-*cloro*-salicilaldeído.



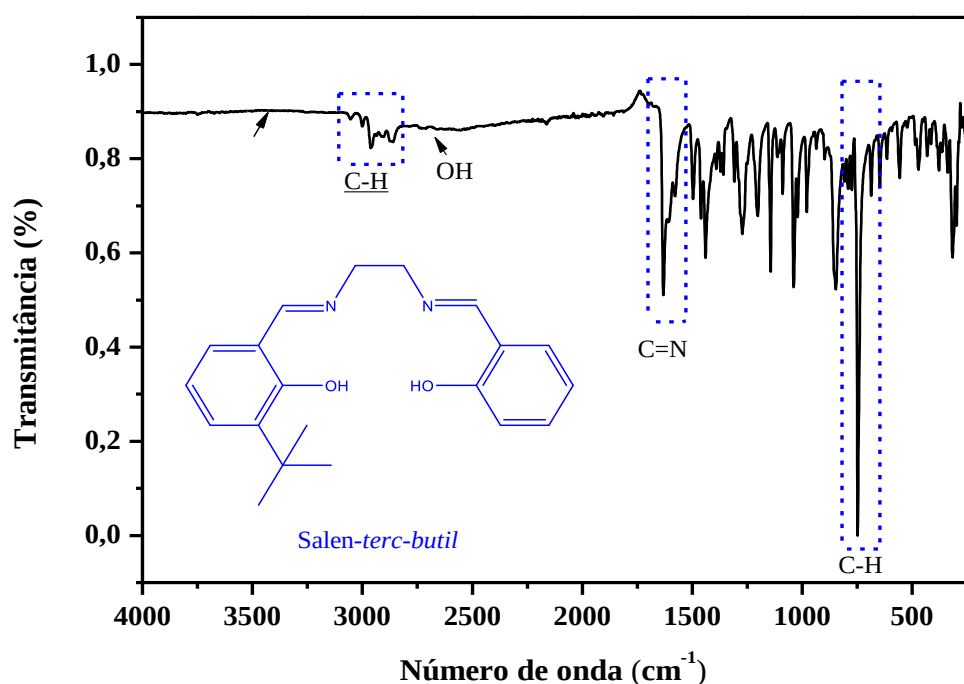
Fonte: autor

Os espectros FTIR obtidos para os salicilaldeídos funcionalizados apresentam uma intensa e estreita banda na região entre 1661 e 1640 cm^{-1} indicando a presença da ligação ($\text{C}=\text{O}$). De acordo com a literatura, o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ presente em sistemas π conjugados de carbonila ocorrem na região específica entre 1650 a 1670 cm^{-1} [43]. Além da presença do grupo carbonila também foi evidenciada a presença do grupo fenólico existente no anel aromático (-O-H) através do surgimento de uma banda alargada na região de 3112 a 3611 cm^{-1} . As bandas na região de 3098 a 2781 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ dos grupos CH , CH_2 e CH_3 alifáticos e CH aromáticos. Ao passo que aumenta a quantidade de substituintes alquila presentes nas moléculas as bandas atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ tornam-se mais intensas. No espectro de referente ao 3-cloro-salicilaldeído (Figura 18-d) observa-se uma banda na região de 748 cm^{-1} sendo esta atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$.

4.1.2 FTIR do ligante salen-*terc*-butil

O ligante salen-*terc*-butil não simétrico (*Ligante 01*) foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, conforme apresentado na Figura 19. Entretanto, os demais ligantes não simétricos, *salen*-metil (*Ligante 2*), salen-isopropil (*Ligante 03*) e salen-cloro-propil (*Ligante 04*) não foram obtidos ainda, devido à formação, em todos os casos do ligante simétrico, *salen*. Várias tentativas de sínteses estão sendo realizadas no momento para a obtenção desses ligantes não simétricos.

Figura 19. Espectro de FTIR para o ligante salen-*terc*-butil não simétrico.

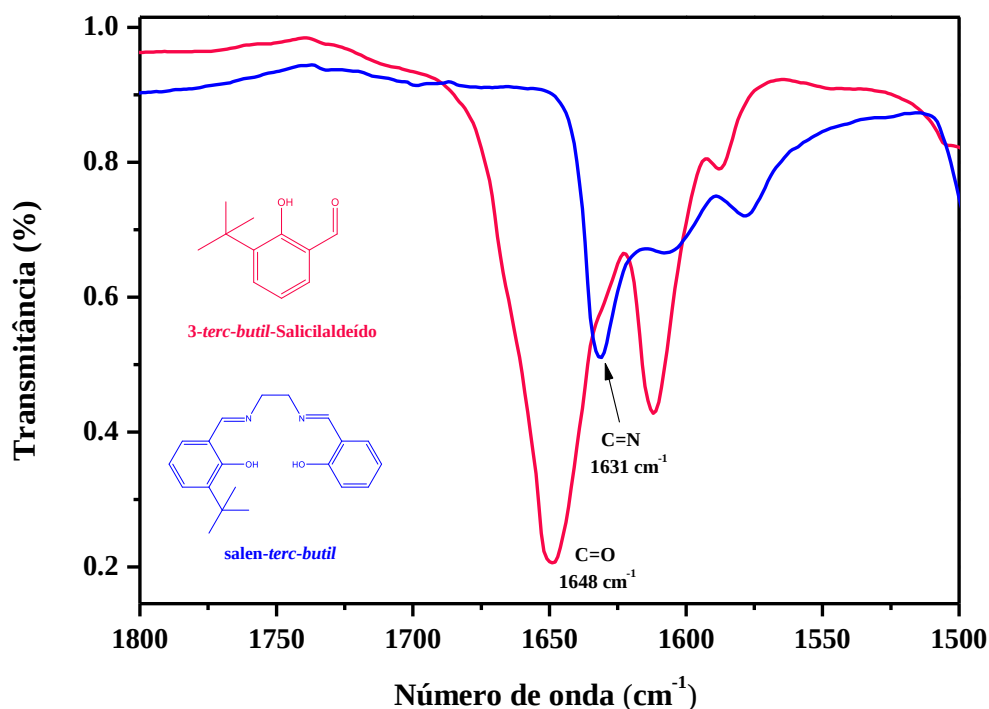


Fonte: autor

No espectro de FTIR obtido para o ligante Salen-*terc*-butil (Figura 19) é possível notar que houve um deslocamento do estiramento referente ao grupamento hidroxila $\nu(\text{O-H})$ para menores valores de número de onda (2726 cm^{-1}). Isso ocorre devido à interação existente entre o hidrogênio do grupo fenólico e o par de elétrons livres do nitrogênio no grupamento imínico ($\text{O-H}\cdots\text{N}=\text{C}$). Esta interação gera um enfraquecimento da ligação OH fazendo com que o estiramento $\nu(\text{O-H})$ ocorra em menores energias [44].

Além disso, conforme observado na Figura 20, a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ na região de 1648 cm^{-1} não é mais observado, pelo contrário, observa-se o surgimento de uma banda na região de 1631 cm^{-1} referente ao estiramento do grupamento imina $\nu(\text{C=N})$. Esse deslocamento indica a possível formação da base de Schiff através da reação de formação de imina entre a etilenodiamina e os respectivos salicilaldeídos.

Figura 20. Banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$ atribuída ao ligante salen-*terc*-butil não simétrico (rosa) e banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ para o precursor 3-*terc*-butil-salicilaldeído (azul).

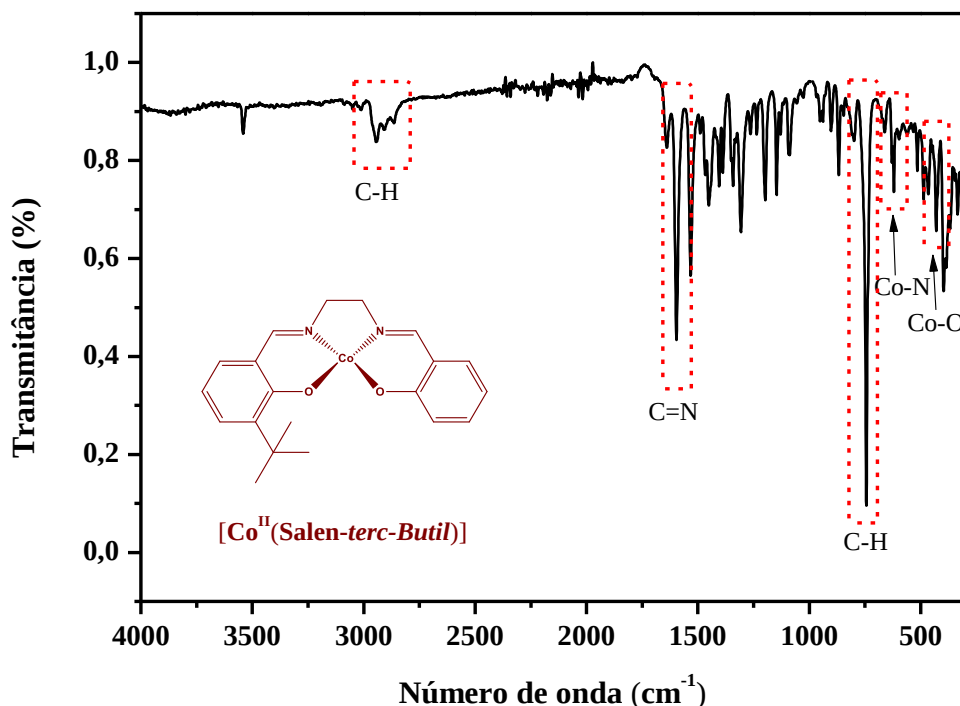


Fonte: autor

4.1.3. FTIR do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$.

Após a síntese do complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, realizou-se caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O espectro de FT-IR obtido para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ está representado na Figura 21.

Figura 21. Espectro de FTIR para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$.

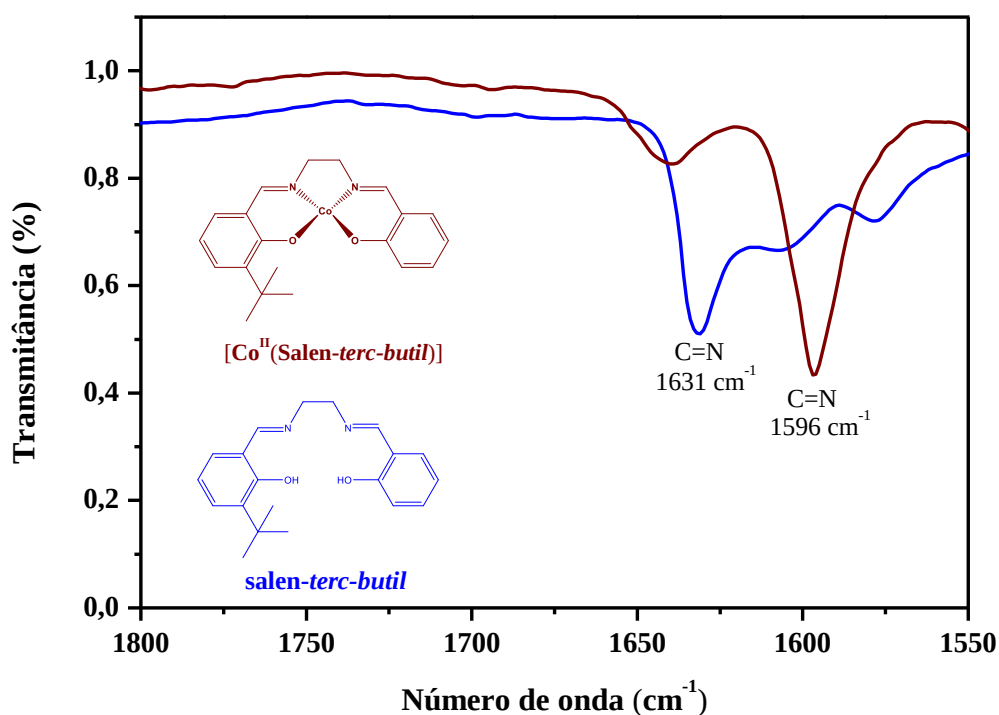


Fonte: autor

As bandas na região de 623 e 436 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{Co-N})$ e $\nu(\text{Co-O})$, respectivamente, evidenciando a formação do complexo de cobalto(II) através da coordenação dos átomos de nitrogênio e oxigênio ao centro metálico. [45] Como era de se esperar, o estiramento referente ao grupamento hidroxila $\nu(\text{O-H})$ não é mais observado no espectro de FTIR obtido para o complexo.

Conforme se observa na Figura 22, a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$ ocorreu em 1596 cm^{-1} indicando, então, que há um deslocamento para menor comprimento de onda, de aproximadamente 35 cm^{-1} , comparado com o ligante Salen-terc-butyl. Esse deslocamento para menores números de onda é um indício da coordenação do nitrogênio imínico ao centro metálico do cobalto(II). Isso é devido o efeito de retrodoação do orbital $d\pi$ do cobalto para os orbitais $p\pi^*$ do ligante que enfraquece a ligação do grupo imínico, deslocando o estiramento $\nu(\text{C=N})$ para valores de menores energias. [46]

Figura 22. Banda referente aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ atribuída ao complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ (marrom) e ao ligante *Salen-terc-butil* (azul).



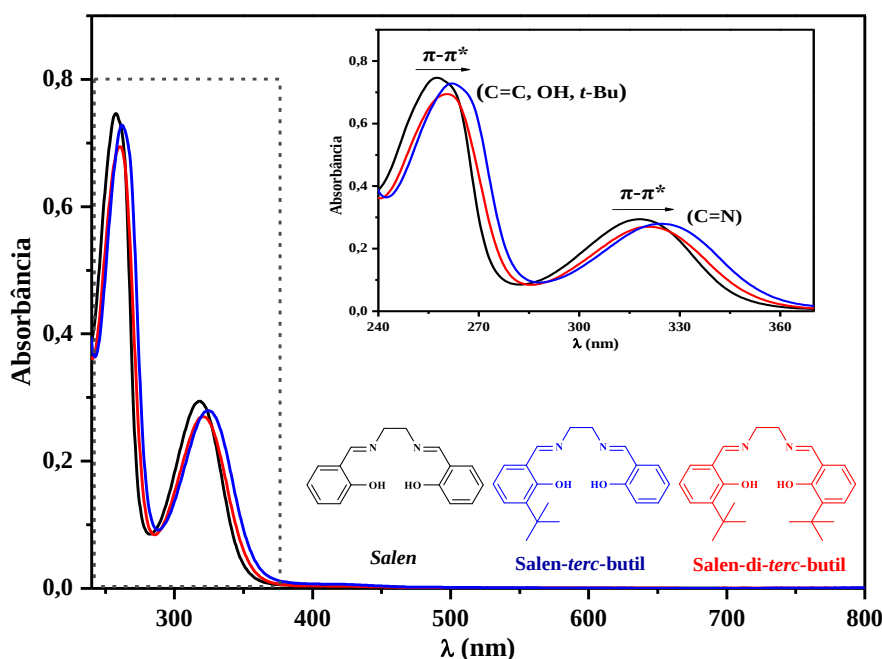
Fonte: autor

4.2. Caracterização por UV-Vis

4.2.1. UV-Vis do Ligante *Salen-terc-butil*

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos utilizando-se como solvente diclorometano no intervalo de 200-800 nm. A Figura 23 contém os espectros de absorção do ligante não simétrico *Salen-terc-butil* e dos seus respectivos ligantes simétricos, *Salen* e *Salen-di-terc-butil*. Assim, pode-se fazer uma comparação entre os ligantes citados acima, verificando sua simetria.

Figura 23. Espectro no UV-Vis dos ligantes *Salen*, *Salen-terc-butil* e *Salen-di-terc-butil* em DCM na concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.



Fonte: autor

A Figura 23 contém o espectro de absorção do ligante não simétrico *Salen-terc-butil* e de ambos os ligantes simétricos *Salen* e *Salen-di-terc-butil* com o objetivo de estudar, através de uma análise comparativa, a influência que a quantidade de grupos auxocromos (*terc-butil*) presentes nos ligantes exerce sobre as transições características das moléculas.

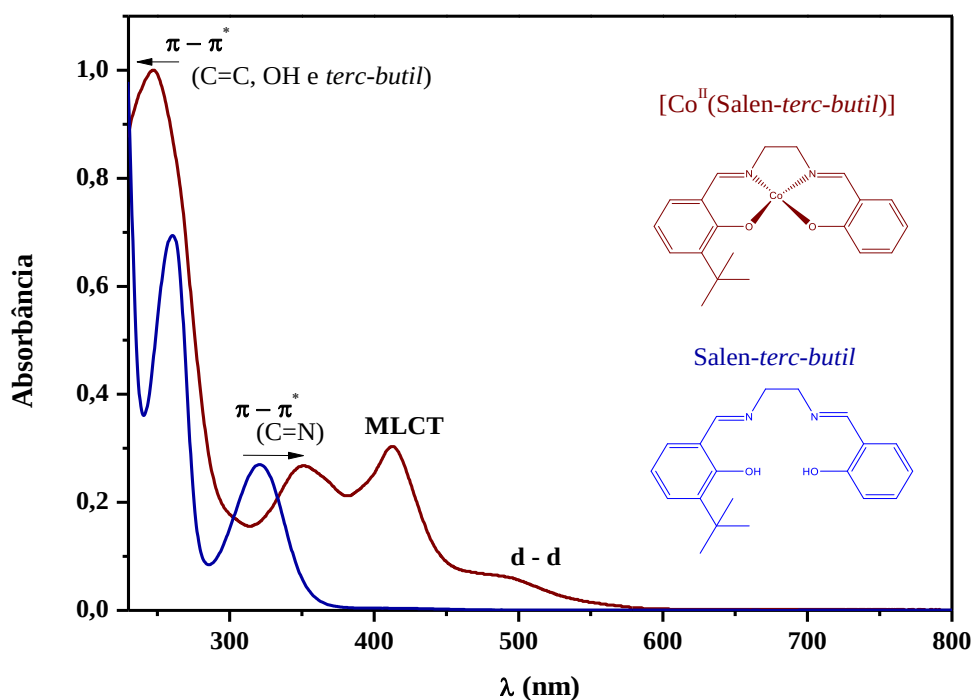
Sendo assim, por meio do espectro de absorção dos ligantes *Salen*, *Salen-terc-butil* e *Salen-di-terc-butil*, observa-se a ocorrência de uma banda na região de 318, 321 e 324 nm, respectivamente, atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do grupamento imínico ($C=N$). As bandas em 257, 260 e 262 nm, (*Salen*, *Salen-terc-butil* e *Salen-di-terc-butil*, respectivamente) são referentes às transição $\pi-\pi^*$ do anel aromático ($C=C$), do grupamento hidroxila ($O-H$) bem como do grupo *terc-butila*.

Nota-se, assim, a medida que se aumenta a quantidade de grupos auxocromos (*terc-butil*) na molécula há um deslocamento batocrômico, ou seja, para maiores comprimentos de onda, em ambas as transições $\pi-\pi^*$ existentes nos ligantes *Salen*, *Salen-terc-butil* e *Salen-di-terc-butil*. Esse efeito pode ser justificado com base no efeito doador de densidade eletrônica dos substituintes (*terc-butil*). Esses grupos doadores de densidade eletrônica, denominados grupos auxocromos, possuem pares de elétrons livres que podem ser compartilhados com o sistema π conjugado do anel aromático. Deste modo, as transições $\pi-\pi^*$ são facilitadas e, conseqüentemente, deslocadas para regiões de menores energias. [47]

4.2.2. UV-Vis do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$

O espectro de absorção na região do UV-Vis para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ foi comparado com seu respectivo ligante (Figura 24). O deslocamento batocrômico da banda referente às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupamento imínico ($\text{C}=\text{N}$) é uma evidência da coordenação ao centro metálico do cobalto(II). Houve também um deslocamento hipsocrômico para as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos auxocromos (OH , e *terc-butil*). [48]

Figura 24. Espectro no UV-Vis do ligante *Salen-terc-Butil* e do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em DCM na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autor

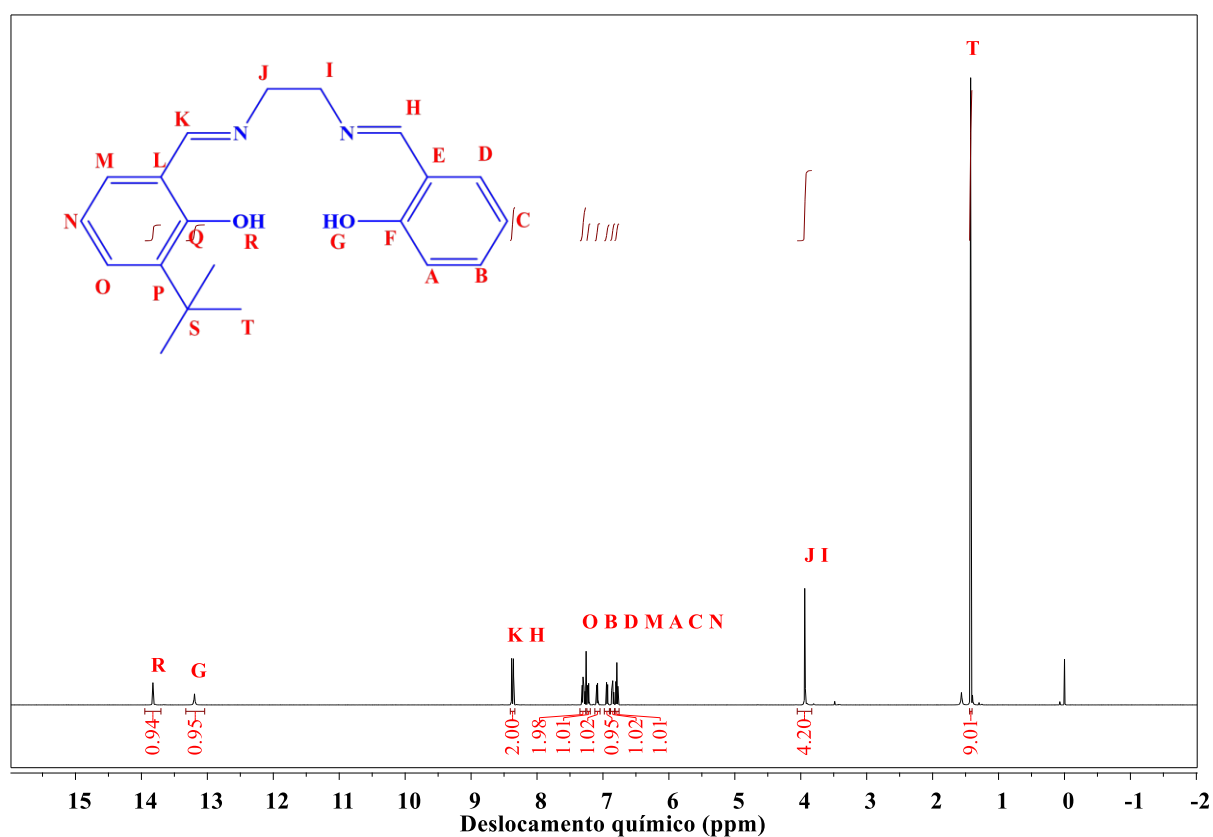
O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ apresentou também uma banda na região entre 402 e 511 nm associada a transição de transferência de carga do orbital $d\pi$ do metal para o orbital $p\pi$ do ligante (MLCT), além do surgimento de bandas na região entre 460 e 580 nm associadas as transições $d \rightarrow d$. [46]

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

4.3.1. RMN do ligante Salen-*terc*-butil

Os espectros de RMN ^1H para o ligante Salen-*terc*-butil foram analisados de forma a atribuir as quantidades de hidrogênios e carbonos existentes na estrutura da molécula. Através dos valores da literatura é possível fazer uma relação com a blindagem dos núcleos de hidrogênios presentes na molécula.

Figura 25. RMN ^1H do ligante não simétrico Salen-*terc*-butil

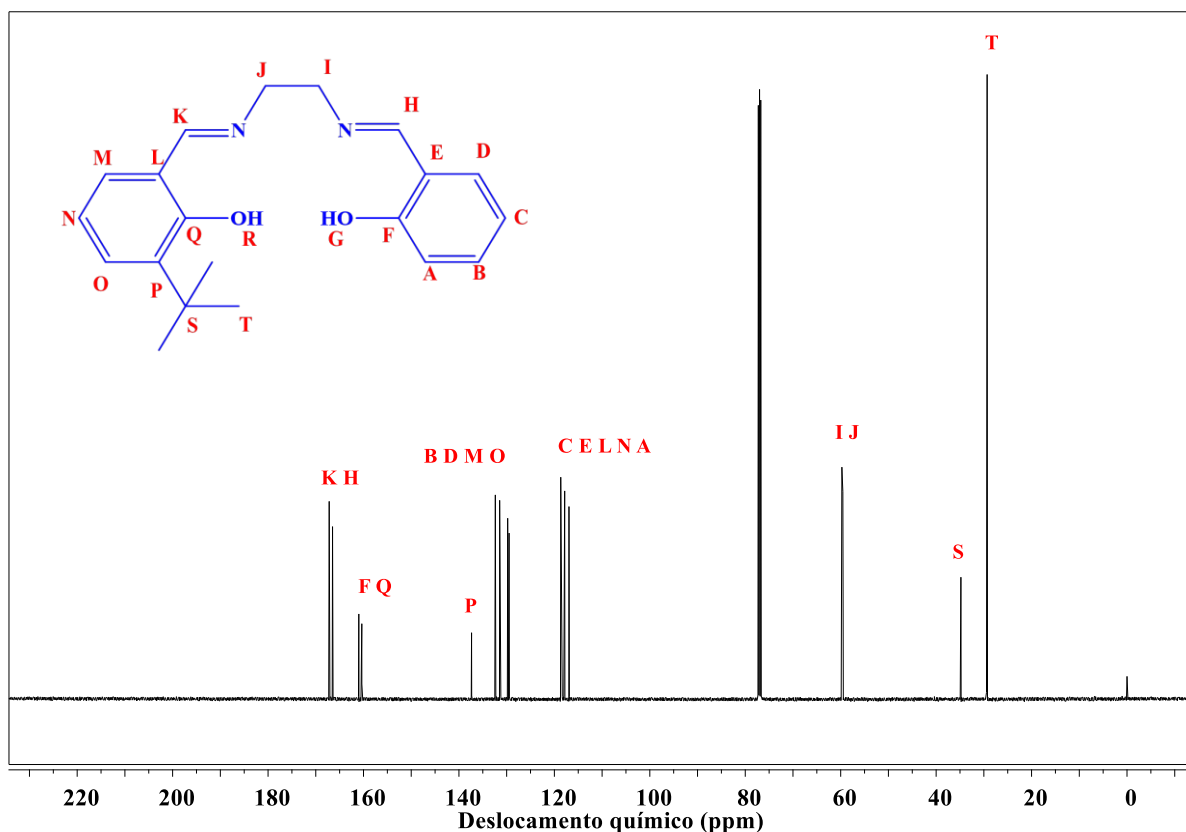


Fonte: autor

A Figura 25 ilustra os sinais dos deslocamentos químicos referentes ao ligante Salen-*terc*-butil. Os sinais obtidos foram quantificados através de integral a fim de se obter a quantidade de hidrogênios presente na molécula. Os sinais entre 13,83 e 13,20 ppm são referentes aos hidrogênios presentes na hidroxila (O-H), sendo estes os mais ácidos. Os sinais 6,94, 6,85, 7,22 e 7,29 ppm referem-se aos hidrogênios do anel aromático sem o substituinte *terc*-butila. Enquanto que no anel aromático com o substituinte *terc*-butila é apresentado os sinais em 6,79, 7,09 e 7,31 ppm. O sinal em 1,42 ppm é atribuído ao substituinte *terc*-butila.

O mesmo foi realizado com o espectro de RMN ^{13}C para o ligante Salen-*terc*-butil (Figura 26) sendo possível identificar o sinal de cada carbono presente na molécula.

Figura 26. RMN ^{13}C do ligante não simétrico Salen-*terc*-butil.



Fonte: autor

Os sinais entre 167,2 e 166,5 ppm são referentes aos carbonos do grupamento imínico ($\text{C}=\text{N}$). Os sinais 161,00 e 160,35 ppm referem-se aos carbonos do anel aromático que possuem o grupo hidroxila como substituintes. Os sinais 116,9, 117,8; 118,55, 118,62, 118,66, 129,5, 129,8, 131,5, 132,4, 137,3 ppm são referentes aos demais carbonos pertencentes ao anel aromático. Os sinais 59,55 e 59,75 ppm são atribuídos aos carbonos sp^3 da etilenodiiimina. O sinal do carbono quaternário do grupo *terc*-butil aparece em 34,81 ppm, enquanto que, os carbonos primários fornecem um sinal intenso em 29,31 ppm. Os sinais dos deslocamentos químicos para o RMN de ^{13}C e ^1H referente ao ligante Salen-*terc*-Butil estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de deslocamento químico para RMN ^{13}C e ^1H para o ligante Salen-*terc*-butil

Grupo	Sinal/ δ ^{13}C (ppm)	Sinal/ δ ^1H (ppm)
A	116,9	6,94
B	132,4	7,29
C	118,66	6,85
D	131,5	7,22
E	118,62	---
F	161,0	---
G	---	13,20
H	166,5	8,36
I	59,75	3,93
J	59,55	3,94
K	167,2	8,38
L	118,55	---
M	129,8	7,09
N	117,8	6,79
O	129,5	7,31
P	137,3	---
Q	160,35	---
R	---	13,83
S	34,81	---
T	29,31	1,42

Fonte: autor

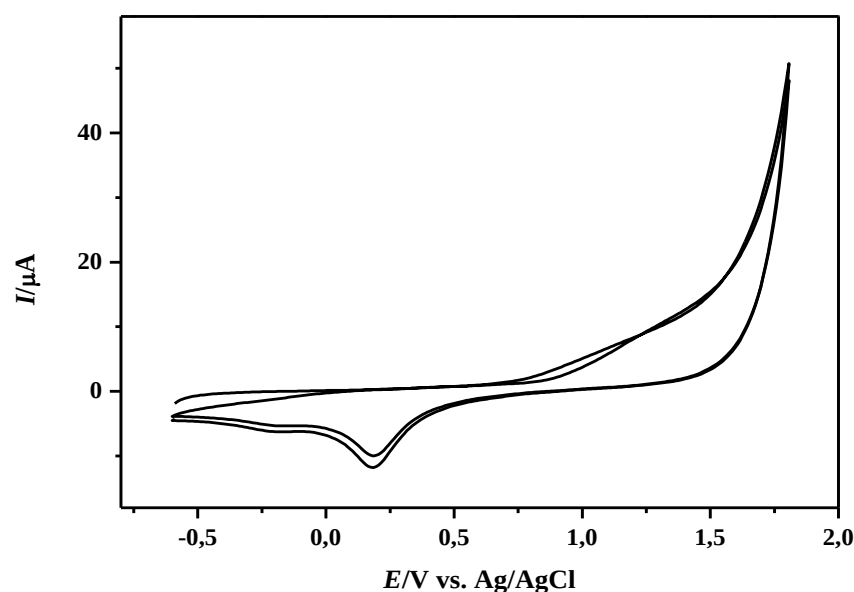
4.4. Caracterização por Voltametria Cíclica

Em reações de CMRP, o uso de um agente mediador é necessário para propiciar um controle na polimerização. Neste caso, é utilizado como agente mediador um complexo de cobalto(II). A ação mediadora do complexo de cobalto(II) ocorre através da coordenação do radical propagante, denominado radical transiente, ao centro de cobalto(II), gerando o complexo organocobalto(III). Deste modo, o controle na CMRP depende da reversibilidade

do par redox Co(II)/Co(III) visto que o equilíbrio redox do complexo de cobalto está diretamente associado ao equilíbrio existente entre as espécies radicalares ativas ($RP_n^\bullet$) e as espécies dormentes ($[Co^{II}]-RP_n$). Assim, a fim de verificar o quão reversível é o par redox Co(II)/Co(III) para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-}terc\text{-butil})]$ realizou-se um estudo por voltametria cíclica.

Inicialmente realizou-se a voltametria cíclica do solvente DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF₆ como eletrólito de suporte (Figura 27). Para a obtenção do voltamograma cíclico aplicou-se dois ciclos em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

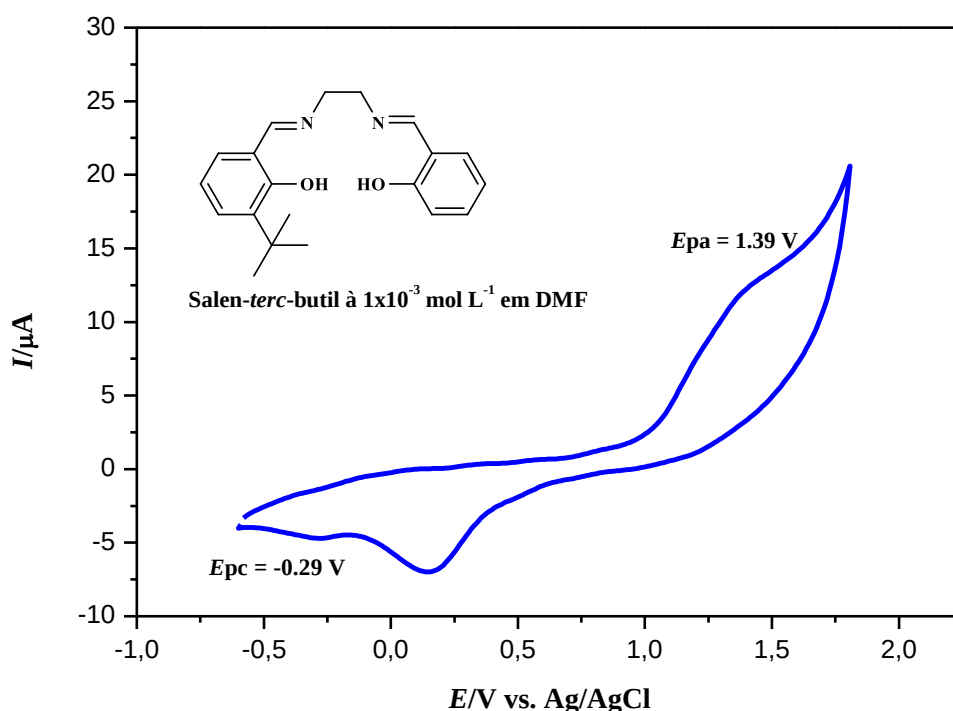
Figura 27. Voltamograma cíclico do solvente dimetilformamida (DMF) em eletrólito suporte de TBAPF₆ na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: autor

Em seguida, foram obtidos os voltamogramas cíclicos para o ligante não simétrico, Salen-*terc*-butil, bem como para o complexo de cobalto(II), $Co^{II}(\text{Salen-}terc\text{-butil})$. As voltametrias cíclicas de ambos foram realizadas em DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAPF₆ em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl.

Figura 28. Voltamograma cíclico do ligante não simétrico Salen-*terc*-butil em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF₆ em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

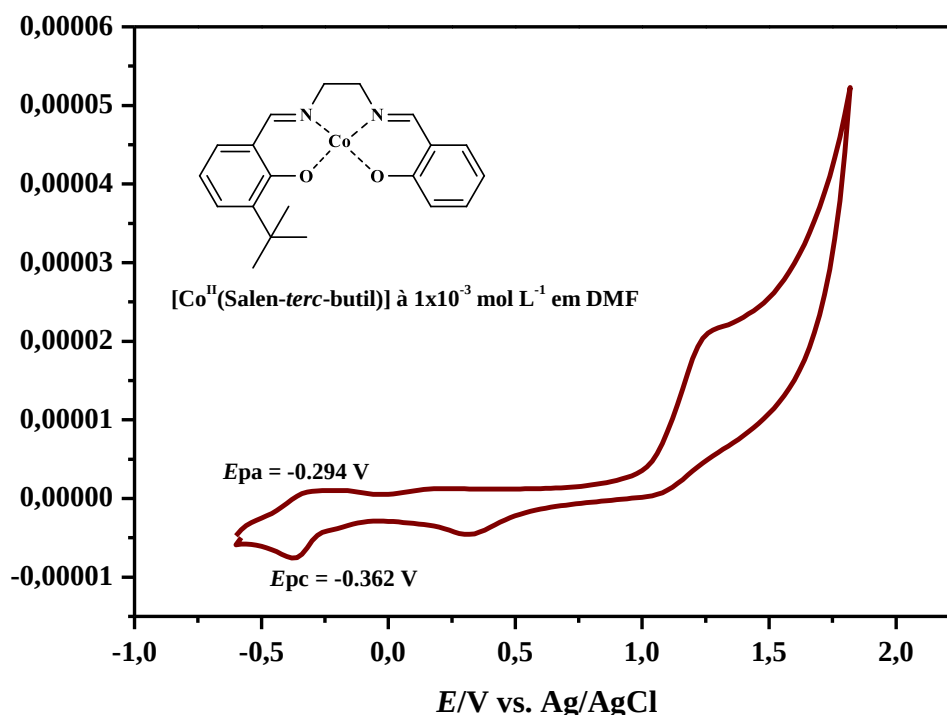


Fonte: autor

Com base no voltamograma cíclico para o ligante Salen-*terc*-butil apresentado na Figura 28, pode-se observar um processo de oxidação em $E_{\text{pa}} = 1.39 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, o qual pode ser atribuído à oxidação dos fenóis para semiquinona. O processo de redução observado em $E_{\text{pc}} = -0.29 \text{ V}$ vs Ag/AgCl é atribuído à redução da função semiquinona.

O voltamograma cíclico obtido para complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ está apresentado na Figura 29. Com a finalidade de se observar os comportamento eletroquímicos referentes ao par redox Co(II)/Co(III) foi realizado inicialmente um estudo em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Figura 29. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em solução de DMF, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF6 em um intervalo de potencial de -0,6 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

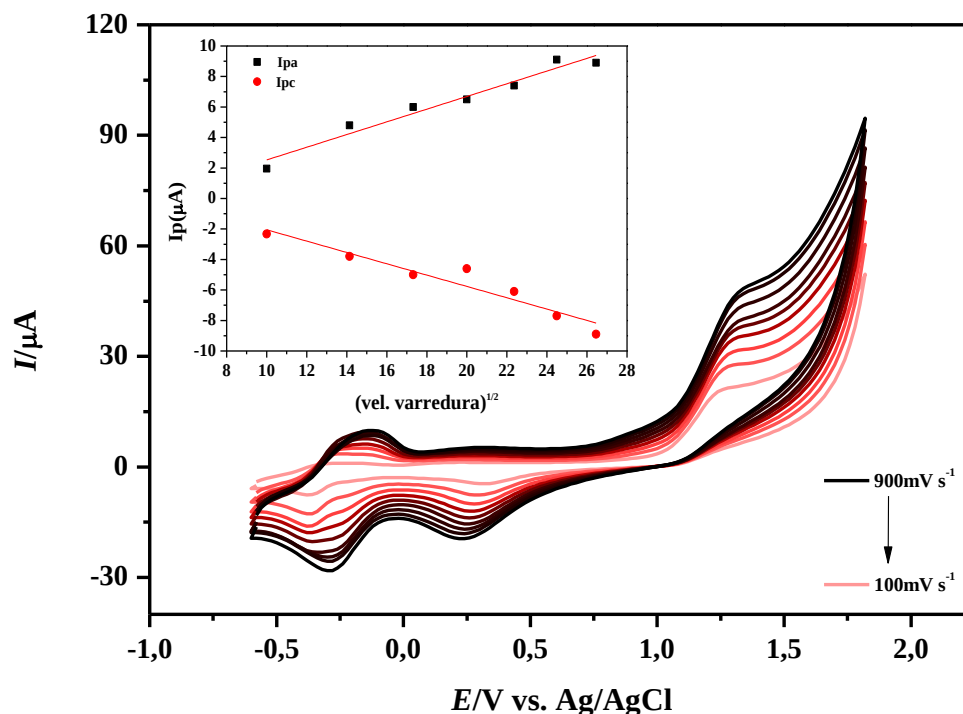


Fonte: autor

Com base no voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ (Figura 29) observou-se a ocorrência de um pico de potencial no sentido anódico $E_{\text{pa}} = -0,294 \text{ V}$ referente à oxidação do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. O pico relativo à redução do $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ no sentido catódico ocorreu em um valor de potencial $E_{\text{pc}} = -0,362 \text{ V}$. Nota-se também que ocorre um deslocamento do processo referente aos oxigênios do ligante de $1,39 \text{ V}$ para $1,24 \text{ V}$ vs Ag/AgCl indicando a formação do complexo. [49] A variação de potencial ΔE observada para este complexo foi de $0,068 \text{ V}$ o que indica um processo de transferência eletrônica quase reversível. A razão da corrente de pico anódico e catódico $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0,96$ também indica um processo quase reversível já que se obteve um valor próximo ao esperado para processos reversíveis ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$). O potencial de meia onda calculado foi de $E_{1/2} = -0,328 \text{ V}$.

Para se verificar o grau de reversibilidade do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ do complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ foi realizado um estudo por voltametria cíclica variando-se a velocidade de varredura. A Figura 30 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ com velocidade de 100 a 900 mV s^{-1} em um intervalo de potencial de $-0,6$ a $1,8 \text{ V}$ Ag/AgCl.

Figura 30. Estudo da velocidade de varredura para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em solução de DMF a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 como eletrólito suporte em um intervalo de potencial de $-0,6$ a $1,8 \text{ V}$ Ag/AgCl variando a velocidade de varredura em 100 mV s^{-1} (100 a 900 mV s^{-1}).



Fonte: autor

Com base na Figura 30, nota-se que ocorre um aumento nos valores de corrente à medida que se aumenta a velocidade de varredura indicando, portanto, que há uma maior quantidade de espécies sendo oxidadas e reduzidas.

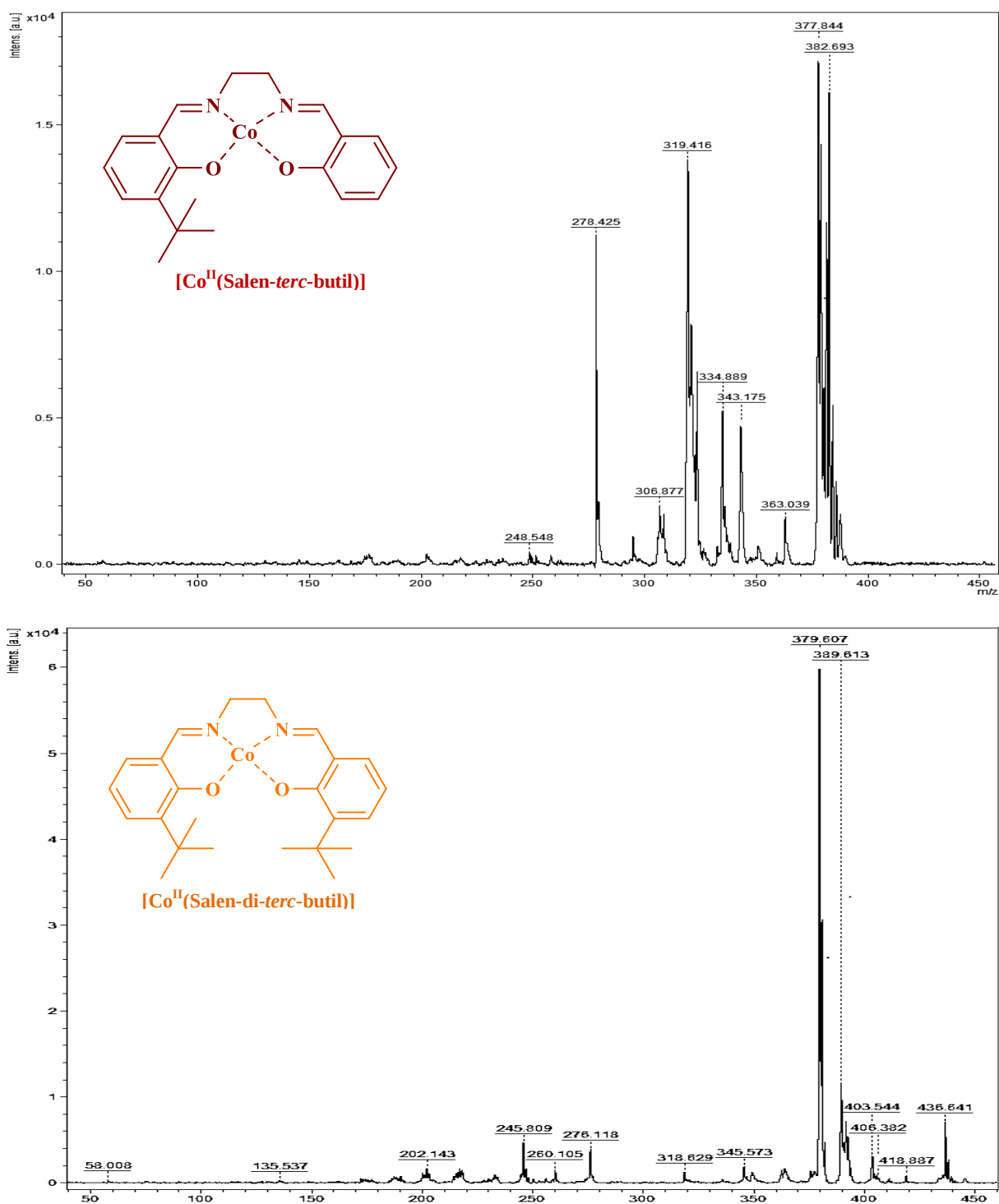
O gráfico da variação da corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, também representado na Figura 30, indica o processo de transporte de massa que ocorre na célula eletroquímica que envolve a migração das espécies no seio da solução até a superfície do eletrodo para sofrerem a reação eletroquímica. Este estudo possibilita investigar a reversibilidade do par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Ao extrapolar a reta, obtêm-se valores próximos de zero o que indica uma maior reversibilidade do sistema.

4.5. Caracterização por Espectrometria de Massas (MALDI-TOF MS)

Os complexos não simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ e simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ foram caracterizados por espectrometria de massas com fonte de ionização por dessorção a laser assistido por matriz e analisador de tempo de voo (MALDI-TOF – Matrix-assisted laser desorption/ionization-Time of Flight). Este método permite a análise de

moléculas não voláteis e de elevada massa molecular comparado aos métodos de ionização por elétrons (EI) e ionização química (CI). [47] A Figura 31 contém os espectros de massas referente aos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i>\text{terc-butil})]$.

Figura 31. Espectros de massas MALDI-TOF do (a) complexo não simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ e do (b) complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i>\text{terc-butil})]$.



Fonte: autor

Na espectrometria de massas por MALDI-TOF a amostra é ionizada com um ou mais prótons (H^+) gerando um íon molecular que sequentemente sofre uma série de fragmentações. O espectro de massas representa a abundância relativa de cada íon (íon molecular e fragmentos) de razão massa/carga (m/z). Na Figura 31-a observa-se a ocorrência de um pico em m/z 382,7 referente ao íon molecular do complexo não simétrico $[Co^{II}(\text{Salen-}i\text{terc-butil})]$. O pico em $m/z = 436,6$ (Figura 31-b) é referente ao íon molecular do complexo simétrico $[Co^{II}(\text{Salen-di-}i\text{terc-butil})]$.

4.6. Reações de Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)

4.6.1. Cinética de Polimerização via térmica

O estudo cinético da polimerização radicalar via térmica do acetato de vinila (VAc) utilizando o AIBN como iniciador foi realizado na razão molar de 1/3,25/542 de $[Co^{II}]/[AIBN]/[VAc]$ a temperatura de 70°C. Alíquotas de 0,1 mL foram retiradas da solução a cada hora diluindo-as em 1,0 mL de THF. Realizou-se a filtração apropriada para a injeção no GPC.

Portanto, para o estudo cinético da polimerização do complexo $[Co^{II}(\text{Salen-}i\text{terc-butil})]$, os valores obtidos de conversão(%), $\overline{M}_n$ e $\overline{D}$ estão resumidos na Tabela 3. Entretanto, nota-se que a cinética de polimerização para este complexo não exibiu um padrão comportamental no que diz respeito ao controle da reação – tanto em relação ao aumento da massa molar, $\overline{M}_n$, quanto à polidispersidade, $\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$.

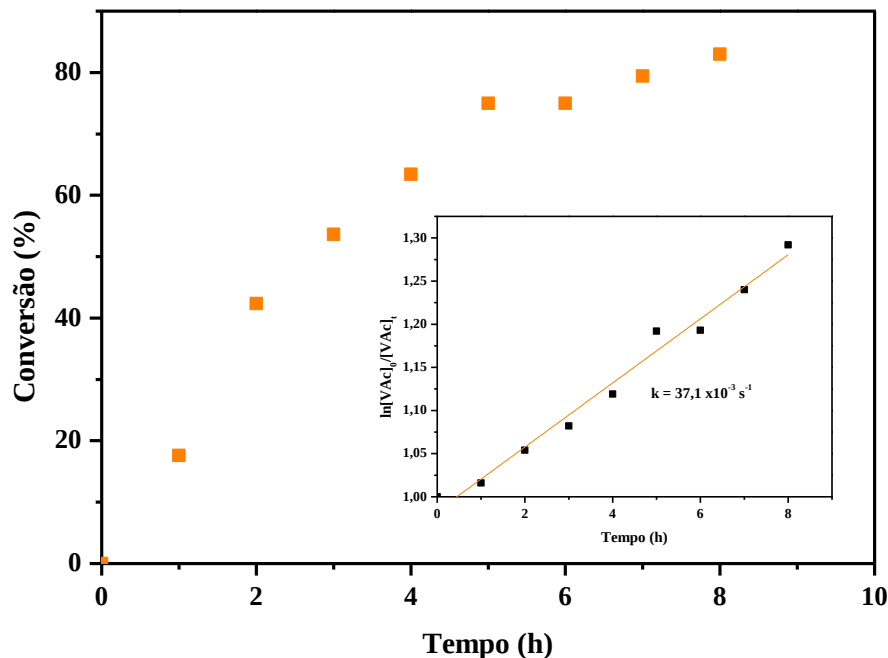
Tabela 3. Valores da conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na OMRP do acetato de vinila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ a 70°C.

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]/\text{AIBN}/\text{VAc}$: 1/3,25/542			
Tempo (h)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10^3)	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
0	0	-	-
1	18	20	2,0
2	42	21	1,6
3	54	24	1,7
4	63	21	1,8
5	75	22	1,8
6	75	25	1,7
7	79	21	1,9
8	83	21	1,9

Fonte: autor

A conversão foi calculada com base no consumo de monômero em função do tempo de reação. Na Figura 32, observa-se que a polimerização mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ não apresenta tempo de indução, apresentando conversão de 18% já na primeira hora de reação. Com 8 horas de reação ocorreu geleificação do polímero interrompendo a polimerização com conversão de 83%.

Figura 32. Dependência da conversão e de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo para OMRP do acetato de vinila para o complexo $[Co^{II}(Salen-terc-butil)]$. Gráfico inserido: dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo.



Fonte: autor

Pode-se observar no gráfico inserido na Figura 32 que existe uma dependência linear entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização indicando, então, que a reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Neste caso, a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais na reação, uma vez que as concentrações de monômero e de solvente na reação permanecem constantes.

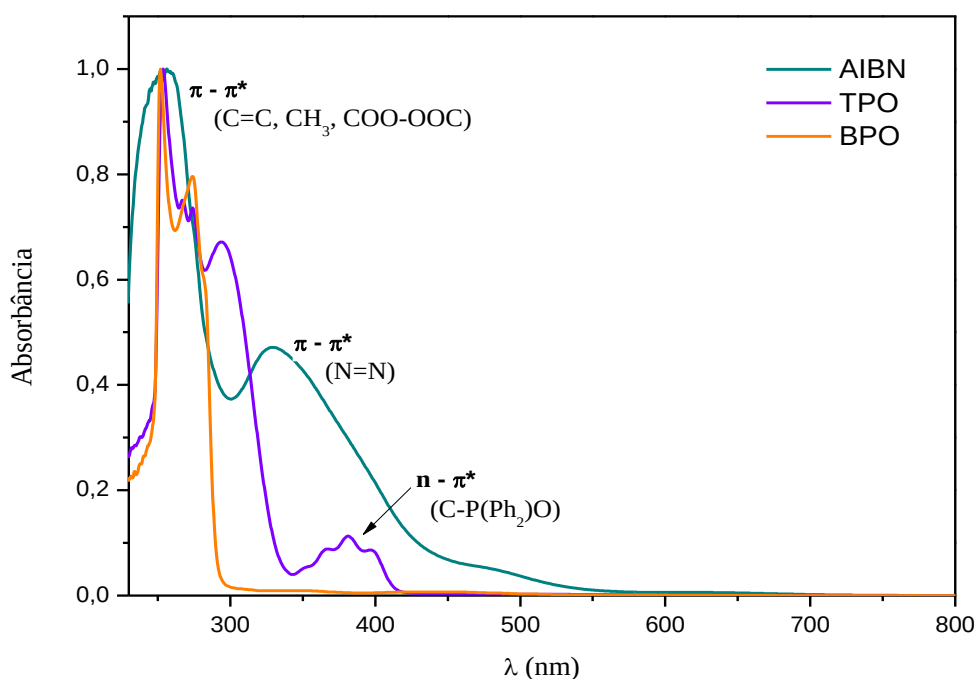
4.7 Reações de *foto*-Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (*foto*-OMRP)

A *foto*-OMRP do acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BA) foi realizada utilizando lâmpadas LED na região do ultravioleta ($\lambda = 390$ nm) e lâmpadas LED na região do visível ($\lambda = 400$ a 840 nm).

4.7.1 Estudo do Comprimento de onda (λ) necessário para a fotoclivagem do iniciador e da ligação Co-C (espécie dormente)

Inicialmente estudou-se a eficiência do iniciador nas fotopolimerizações. Desta forma, com o auxílio de lâmpadas LED com comprimento de onda de 450 nm, região do azul, realizou-se um teste de fotopolimerização utilizando apenas a mistura iniciador/VAc. Para tanto, foram realizados três ensaios variando-se apenas o iniciador: TPO (óxido de 2,4,6 – trimetil-benzoil-difenilfosfina), BPO (peróxido de benzoíla) e AIBN (2,2'-Azobis(2-metilpropanonitrila)). Na presença de luz na região do azul (450 nm) não houve a conversão de monômero em polímero em nenhum dos três estudos. Assim, foi possível concluir que nenhum dos três iniciadores utilizados sofre a fotoclivagem homolítica na presença de luz na região do azul. A Figura 33 apresenta o espectro de absorção dos iniciadores TPO, BPO e AIBN em VAc na concentração de 1×10^{-5} mol.L⁻¹.

Figura 33. UV-Vis dos iniciadores TPO, BPO e AIBN em VAc a 1×10^{-5} mol.L⁻¹.



Fonte: autor

De acordo com a literatura, a ligação acil-fosfina presente no TPO absorve na região em torno de 395 nm, o que foi condizente com o espectro de absorção na região do UV-Vis obtido para o TPO (Figura 33). Conforme apresentado na Figura 32 nenhum dos grupos que sofrem clivagem homolítica, presentes nas moléculas de TPO, BPO e AIBN, apresentam absorção na região do azul (450 nm). Porém, o TPO apresenta uma banda de absorção na

região de 383 a 402 nm referente à ligação acil-fosfina. Enquanto os demais iniciadores, AIBN e BPO, apresentam absorção em regiões de menores energias. [50]

Em vista disso, um segundo teste foi realizado utilizando-se como fonte de luz lâmpadas LED ultravioleta de 390 nm, para a mistura monômero/iniciador. Como já esperado, houve a formação de polímero apenas com a mistura polimérica contendo TPO, indicando que ocorreu a fotoclivagem da ligação acil-fosfina do TPO. Nas polimerizações utilizando-se os demais iniciadores, BPO e AIBN, não houve formação de polímero.

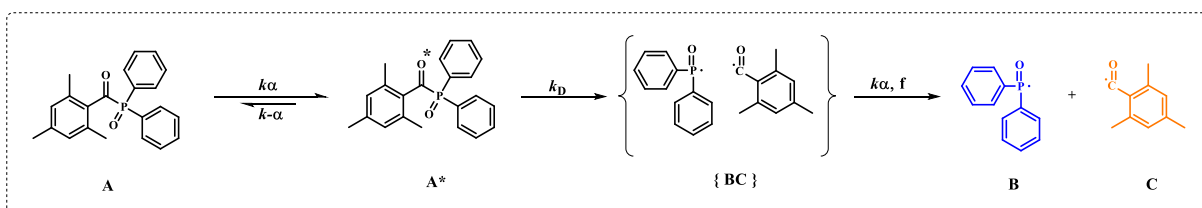
Em seguida, realizou-se um ensaio de *foto-OMRP* do VAc utilizando-se o complexo de cobalto(II), Co(acac), na razão molar de 900/1/2 ([VAc]/[Co^{II}]/[TPO]) com lâmpadas LED UV de 390 nm. Entretanto, não foi observada a formação de polímero, em vista que nesta região a ligação Co-C não é clivada. Conforme relatado na literatura, a ligação Co-C absorve na região de visível, entre 550–750 nm. [51] Por isso, foram colocadas no fotorreator lâmpadas LED que abrangem toda a região do visível (400-840 nm). Após três horas de reação, ocorreu a geleificação da mistura polimérica indicando que houve conversão do monômero em polímero.

Portanto, todas as reações de *foto-OMRP* foram realizadas utilizando-se, simultaneamente, lâmpadas LED de 390 nm juntamente com lâmpadas LED de 400 a 840 nm com o objetivo de provocar tanto a fotoclivagem do TPO como também da ligação Co-C, formado após geração do radical.

4.7.2 Proposta do mecanismo de *foto-CMRP*.

O TPO sofre clivagem homolítica na ligação acil-fosfina seguindo um mecanismo semelhante ao apresentado na Figura 34. Ao ser irradiado, o iniciador, A, adquire um estado excitado, A*. Sequentemente ocorre a α -clivagem gerando dois radicais que possa tanto se recombinar formando novamente o iniciador, A, quanto desencadear a polimerização quando na presença do monômero. [52]

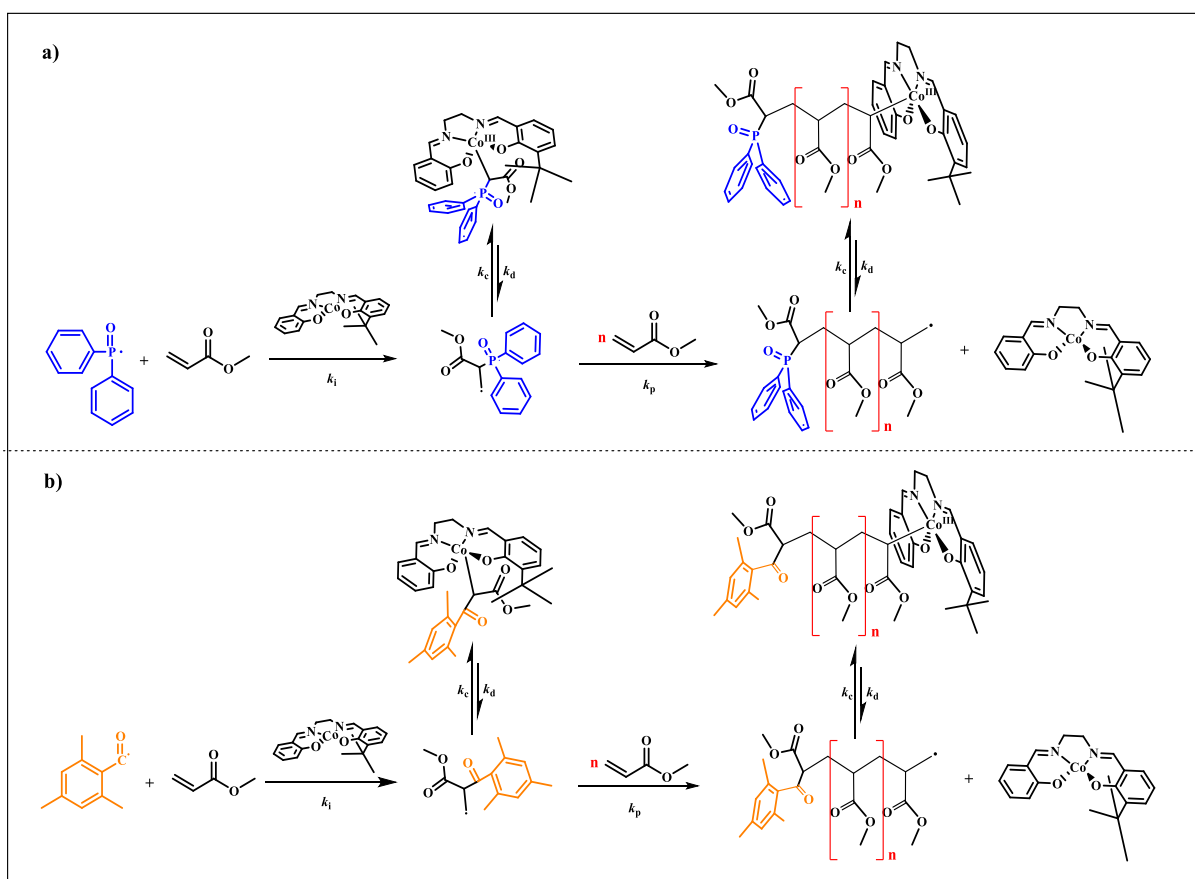
Figura 34. Clivagem homolítica do TPO.



Fonte: Adaptado de RUHLAND, K.; et al, 2019

Com a incidência de luz sobre a mistura polimérica o TPO é convertido em duas espécies radicalares, uma espécie com o radical centrado no átomo de fósforo (óxido de difenilfosfina) e outra espécie com o radical centrado no carbono (2,4,6-trimetilbenzoil). Apesar da dissociação do TPO fornecer duas espécies radicalares diferentes, a *foto-OMRP* iniciada pelo radical centrado no fósforo é majoritária devido à alta reatividade do óxido de difenilfosfina radicalar.[53] A Figura 35 ilustra os mecanismos de *foto-OMRP* iniciados por ambas as espécies radicalares.

Figura 35. Representação das possíveis etapas de iniciação e propagação da foto-CMRP mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-}t\text{erc-Butil})]$ utilizando TPO como fotoiniciador.

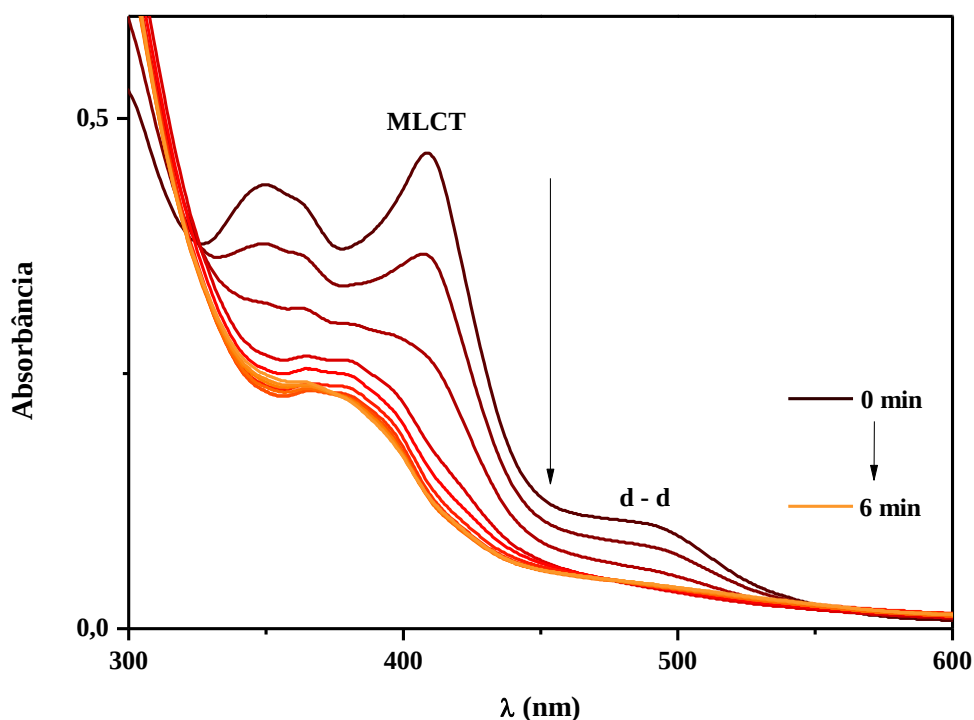


Fonte: autor

Os radicais gerados após a dissociação do TPO reagem com o monômero formando os radicais monoméricos. Posteriormente o radical monomérico é acoplado ao centro de cobalto(II) formando a espécie organocobalto(III) (espécie dormente). Esta etapa inicial compreende um período chamado de período de indução. Na etapa de propagação, os radicais poliméricos são formados através de sucessivas adições monoméricas às cadeias radicalares. A existência de um equilíbrio de acoplamento/desacoplamento das cadeias radicalares ao centro de cobalto(II) garantirá o controle da polimerização. [53]

A Figura 36 ilustra o espectro de UV-Vis da cinética de acoplamento dos radicais gerados pela dissociação do TPO ao complexo de cobalto(II), $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$, formando a espécie organocobalto(III). Observa-se que a absorbância das bandas atribuídas às transições *d-d* e MLCT que ocorrem em 486 e 409 nm, respectivamente, diminuem com o tempo de irradiação.

Figura 36. Espectro de UV-Vis das alíquotas t_0 a t_{12} para a mistura $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]/[\text{TPO}]$ na razão molar 1/1 em DCM a 25°C.



Fonte: autor

4.7.3. Testes de *foto-OMRP*

Com os comprimentos de onda otimizados, realizou-se a fotopolimerização dos monômeros acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BA). Com o objetivo de se alcançar um bom controle na polimerização somado a uma boa conversão de monômero, realizou-se o estudo cinético nas seguintes razões molares de $[\text{M}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1; 600/1/1,5; 600/1/2; 600/1/2,5; 600/1/3; 900/1/1 e 900/1/2.

Primeiramente, com o objetivos de avaliar o controle alcançado na *foto-OMRP* comparado à OMRP via térmica, foi realizada a *foto-OMRP* do acetato de vinila na razão molar $[\text{VAc}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/2. A reação foi mantida por 35 horas até que ocorresse a

geleificação da mistura polimérica. Posteriormente, diluíram-se alíquotas de 0,1 mL das misturas poliméricas em 1,0 mL de THF e então, foram injetados no CG para obter os valores de conversão. Realizou-se também filtração apropriada para a injeção no GPC.

Os valores relacionados às conversões, massas molares e polidispersidades para as reações de *foto*-OMRP e OMRP do acetato de vinila mediadas pelo complexo de Co(II), [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores da conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP a 25 °C e na OMRP a 70 °C do acetato de vinila para o complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)].

	Temperatura (°C)	Razão molar [VAc]/[Co ^{II}]/[TPO]	Tempo (hrs)	Conversão (%)	M _n (10 ³)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
<i>foto</i> - OMRP	25	900/1/2	35	67	7	1,4
OMRP	70	542/1/3,25	8	83	21	1,9

Fonte: autor

Conforme indicado na Tabela 4, a *foto*-OMRP apresentou índice de polidispersidade menor comparado a OMRP termicamente induzida (1,4 e 1,9, respectivamente), o que indica que foi alcançado um melhor controle na reação de fotopolimerização. O melhor controle na *foto*-OMRP já era esperado visto que as reações de polimerização induzidas pela luz são mais seletivas. A maior seletividade se deve a utilização de lâmpadas com comprimentos de onda específicos além do controle da intensidade de luz.

Para os demais estudos de *foto*-OMRP utilizou-se o monômero acrilato de butila na presença do complexo mediador, [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] variando-se a razão molar. A realização dos estudos de *foto*-OMRP possibilitou avaliar o intervalo de tempo necessário para se realizar o acompanhamento cinético em cada razão molar estudada.

Os valores relacionados à conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade para as reações de *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA) mediada pelo complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] em diferentes razões molares [BA]/[Co^{II}]/[TPO] estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5. Valores da conversão, tempo de reação, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ com TPO para as diferentes razões molares a 25°C.

Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n$ (10 ³)	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
600/1/0,75	250	88	150	2,0
600/1/1	200	84	99	2,2
600/1/1,5	180	83	190	1,7
600/1/2	240	87	83	2,0
600/1/3	240	77	51	2,5
900/1/1	120	71	267	1,5

Fonte: autor

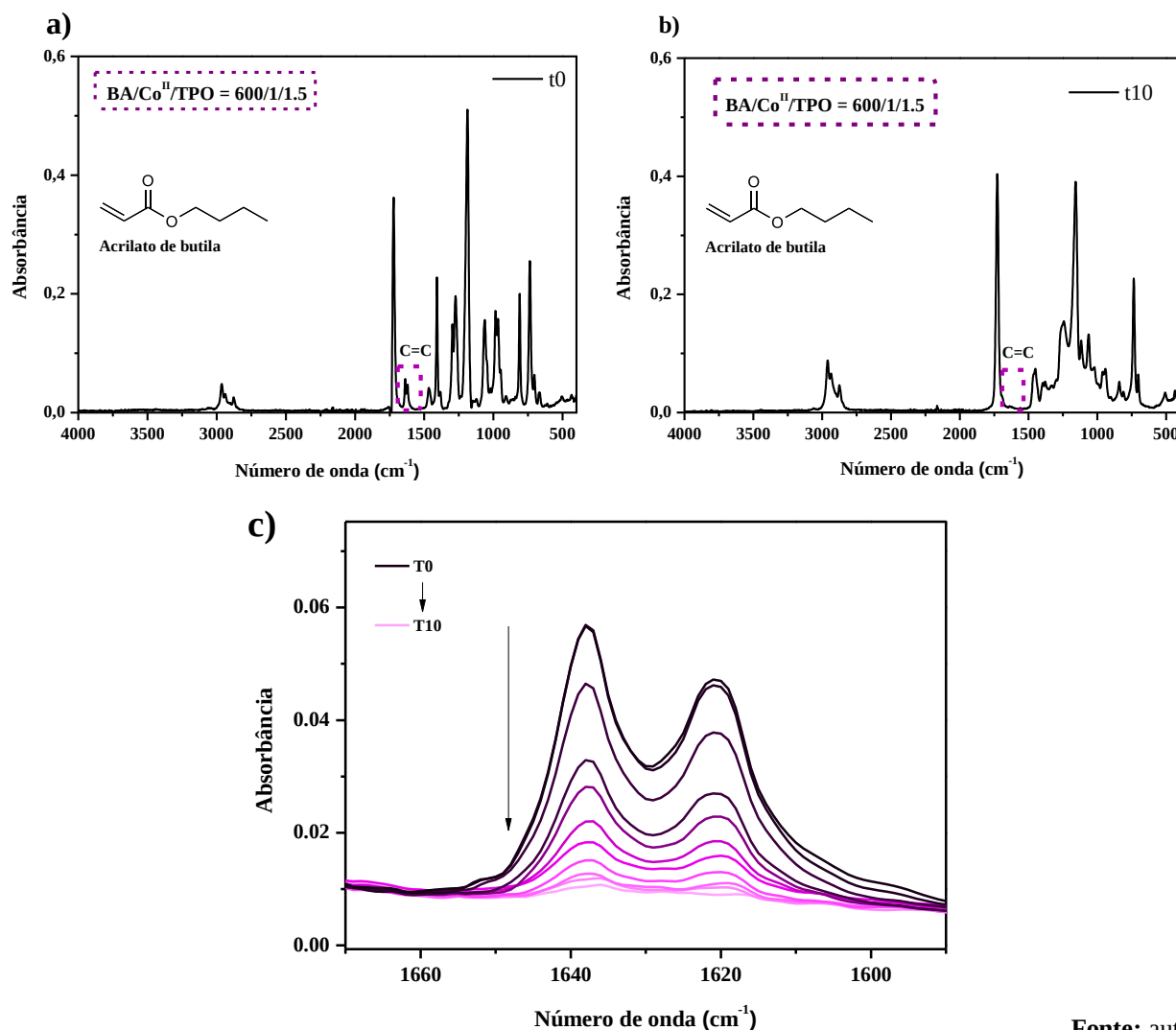
4.7.4. Acompanhamento da Cinética de *foto*-OMRP

Após a realização dos testes de *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA) utilizando TPO como fotoiniciador foi realizado o acompanhamento cinético dentro do intervalo de tempo definido para cada razão molar $[\text{M}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$. Todas as reações de *foto*-OMRP foram realizadas a temperatura de 25°C.

4.7.4.1. Razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO]: 600/1/1,5

A cinética de *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 foi realizada em um intervalo de tempo de 210 minutos. A Figura 37 contém os espectros de FT-IR para a alíquota inicial (a) e final (b) bem como das alíquotas t_0 a t_{10} – ampliado na região de 1670 a 1590 cm^{-1} (c). Através dos espectros vibracionais, é possível identificar a banda referente à ligação vinílica do monômero acrilato de butila em 1640 cm^{-1} .

Figura 37. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final (4000 – 400 cm^{-1}) e (c) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm^{-1}) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5.



Fonte: autor

Ao final da polimerização (Figura 37-b) a banda referente à ligação vinílica apresentou um valor de absorvância de 0,011, enquanto que na alíquota t0 (Figura 37-a) a mesma apresentou absorvância de 0,057. Isso indica que com o tempo de irradiação houve o consumo da ligação vinílica (Figura 37-c). Consequentemente, a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C-H})$, na região entre 2996 e 2851 cm^{-1} , na alíquota final apresentou valor de absorvância muito maior em relação ao t0.

A diminuição na absorbância do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ e, por conseguinte, o aumento na absorbância do estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ das alíquotas finais e iniciais é um indício da formação do polímero, visto que, com o consumo de monômero ocorre um decréscimo na absorbância das ligações vinílicas do monômero. Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade (Đ) obtidos no acompanhamento cinético estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto-OMRP* do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 a 25°C por 180 minutos.

$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/1,5				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	18	0	---	---
t2	35	19	110	1,6
t3	53	42	114	1,7
t4	70	51	183	1,3
t5	88	53	161	1,8
t6	105	61	174	1,8
t7	123	68	176	1,8
t8	140	74	178	1,9
t9	158	77	177	1,8
t10	180	83	190	1,7

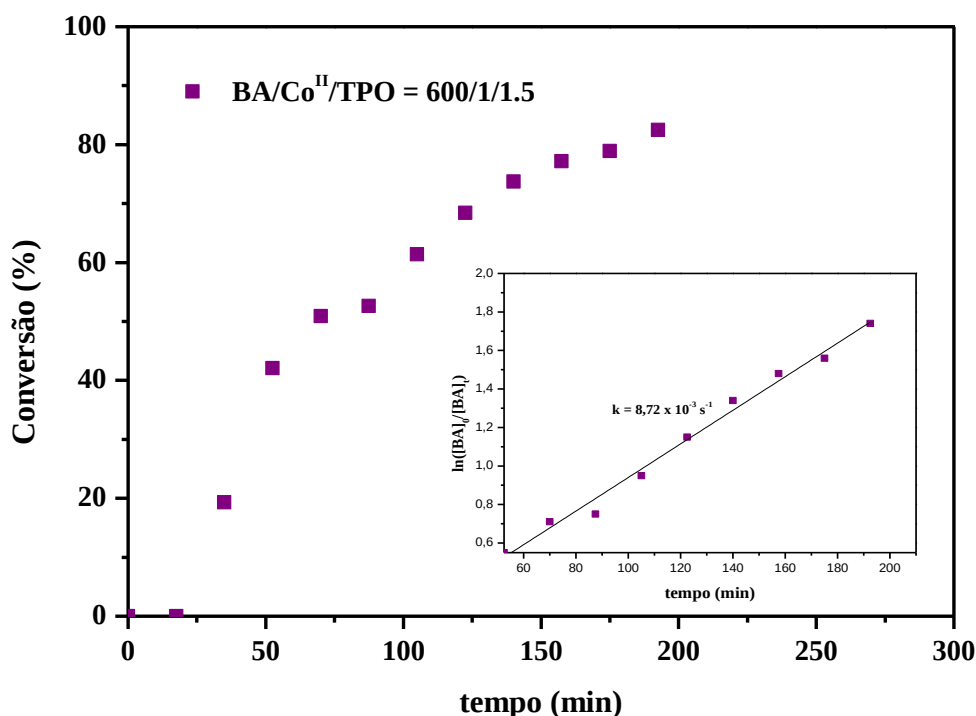
Fonte: autor

Conforme apresentado na Tabela 6 observa-se que a *foto-OMRP* do acrilato de butila mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 alcançou uma conversão máxima de 83% em 180 minutos (equivalente a três horas de reação) com um índice de polidispersidade de 1,7 e M_n de 190.000. Também cabe ressaltar

que nesta razão molar houve um curto tempo de indução de aproximadamente 18 minutos visto que durante os primeiros minutos não foi observada conversão significativa. Quanto aos valores de M_n nota-se que a reação não seguiu um padrão comportamental além de apresentar índice de polidispersidade acima de 1,5 indicando um descontrole no meio reacional.

Na Figura 38 nota-se a conversão de monômero em função do tempo de irradiação, no qual, a partir dos valores de conversão é possível estabelecer a ordem da reação. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ também em função do tempo de reação.

Figura 38. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto-OMRP* do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[BA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1,5 a 25°C por 180 minutos. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação.*

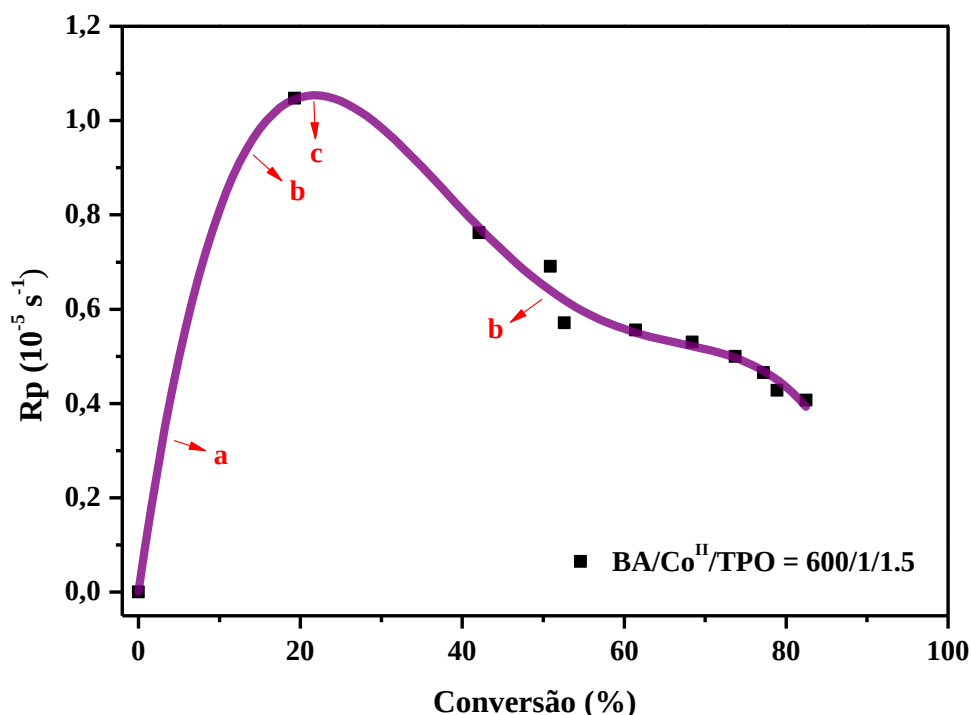


Fonte: autor

A dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ em função do tempo de irradiação (Figura 38, *gráfico inserido*) indica que existe uma dependência linear entre $\ln[BA]_0/[BA]_t$ e o tempo de polimerização. Este comportamento mostra que a reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Isto é, a concentração de monômero pode ser dada como constante, considerando que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração de radicais no meio reacional. O coeficiente angular indica a constante de polimerização observada para este sistema de $k_{obs} = 8,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Realizando-se a derivada da curva de conversão em função do tempo de reação (Figura 38), se obtém a dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero, representado na Figura 39.

Figura 39. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1,5 por 180 minutos.



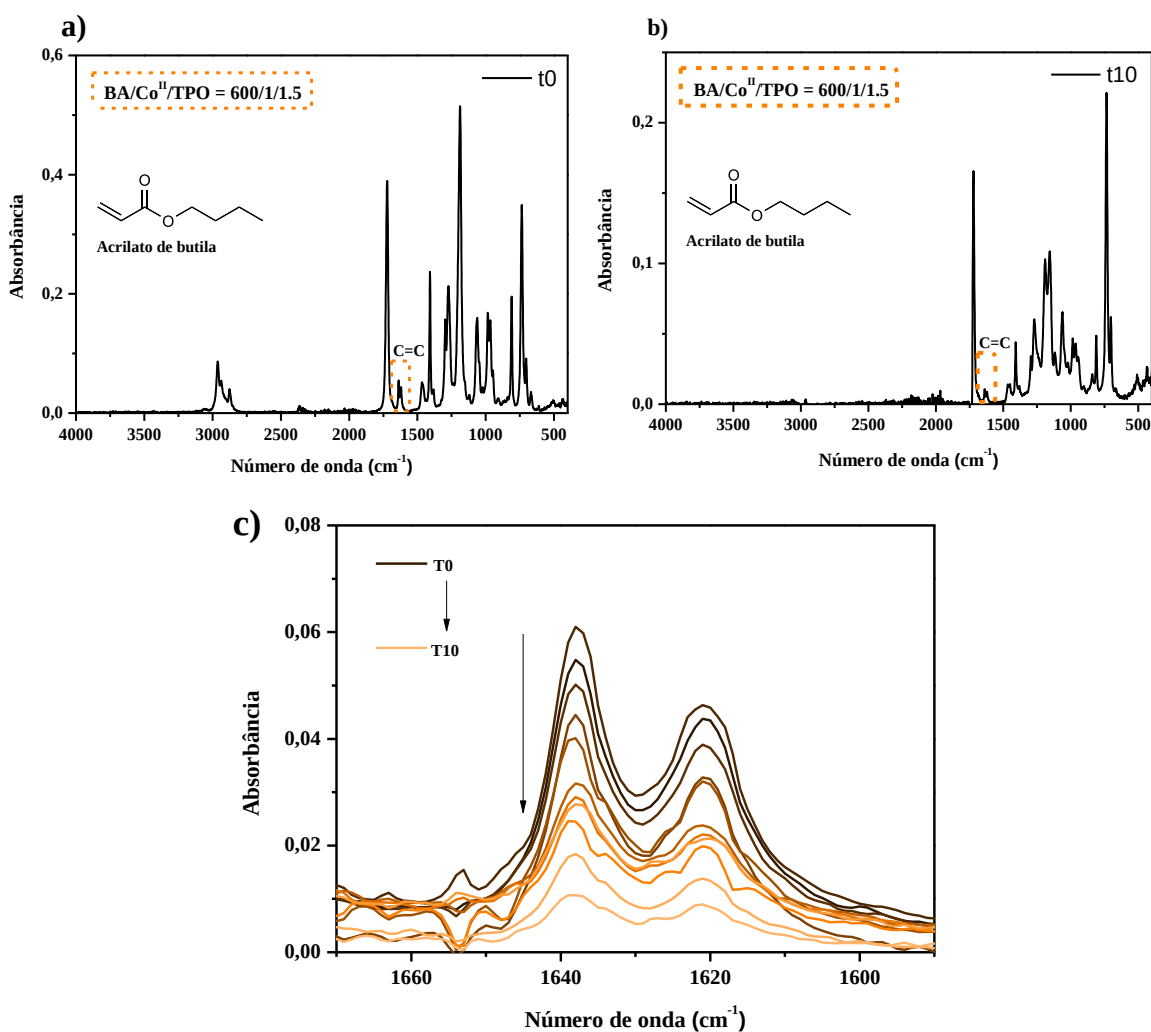
Fonte: autor

De acordo com a curva obtida na Figura 39 observa-se que nos minutos iniciais ocorre um rápido aumento na velocidade de polimerização visto que as reações de terminação são controladas por difusão. Este fenômeno é denominado como *autoaceleração* (**a**). Em seguida, as reações de propagação também passam a ser controladas por difusão levando a auto-desaceleração (**b**). Entretanto, a alta viscosidade no meio polimérico dificulta a terminação dos macrorradicais por movimento seguitamental (**c**). Consequentemente, ocorre o crescimento da cadeia radicalar por meio de sua propagação com o monômero que ainda não reagiu até encontrar uma segunda cadeia radicalar ocorrendo, assim, a terminação. Neste caso, prevalecem as reações de terminação controladas por difusão. (**d**) [54]

4.7.4.2. Razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO]: 600/1/1

Para o estudo cinético de *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo de cobalto(II) não simétrico, [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)], na razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1 retirou-se um total de dez alíquotas em um intervalo de tempo de 200 minutos. A Figura 40 contém os espectros de FT-IR para a alíquota inicial (a), final (b) e o espectro de FT-IR das alíquotas t0 a t10 (c) da mistura polimérica.

Figura 40. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final (4000 – 400 cm⁻¹) e (c) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm⁻¹) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] na razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO] de 600/1/1.



Fonte: autor

Conforme se observa no espectro de FT-IR da alíquota inicial (Figura 40-a), a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ da ligação vinílica apresentou um valor de absorvância de 0,055, enquanto que, na alíquota final (Figura 40-b) o valor foi de 0,011 indicando a formação

de polímero. Portanto, nota-se o consumo da ligação vinílica com o tempo de irradiação conforme indicado na Figura 40-c. Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathfrak{D}$) estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 200 minutos.

$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 600/1/1$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\mathfrak{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	20	0	---	---
t2	40	18	62	1,5
t3	60	28	65	1,9
t4	80	34	74	2,1
t5	100	48	75	2,2
t6	120	53	82	2,4
t7	140	59	95	2,3
t8	160	61	96	2,4
t9	180	71	97	2,3
t10	200	84	99	2,2

Fonte: autor

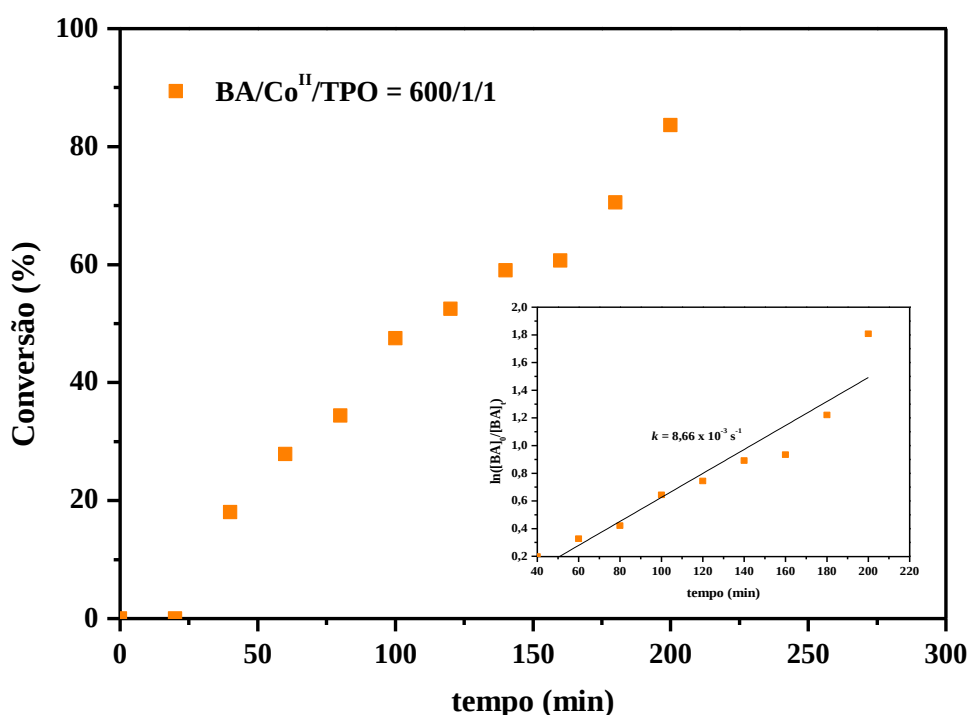
Com base nos valores de conversão atribuídos na Tabela 7 observa-se que a *foto-OMRP* do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 apresentou um tempo de indução de aproximadamente 20 minutos. A partir de 40 minutos de reação, observa-se a formação de polímero obtendo-se uma conversão de 18% e valores de ipd de 1,5 e M_n de 62.000. Após 200 minutos de irradiação, o sistema polimérico apresentou uma conversão máxima de 84%.

A partir dos valores de M_n , conclui-se que nos tempos iniciais de irradiação, o sistema

apresentou certo controle com um índice de polidispersidade de 1,5. Porém, com uma hora de reação os valores de polidispersidade tornaram-se muito altos, apesar dos valores de M_n seguirem um padrão crescente variando de 62.000 a 99.000.

A Figura 41 contém a dependência da conversão de monômero em função do tempo de reação. O gráfico inserido na Figura 41 representa a dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com a variação do tempo.

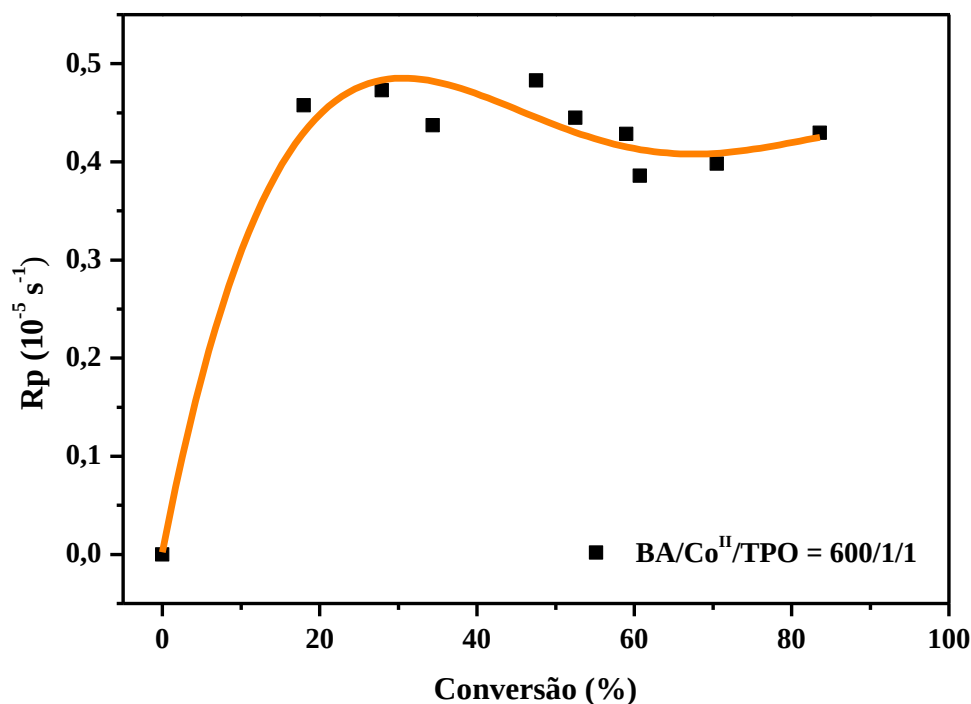
Figura 41. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto-OMRP* do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[BA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/1 a 25°C por 200 minutos. *Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação.*



Fonte: autor

Nota-se que o sistema segue uma cinética de pseudo-primeira ordem em razão da dependência linear apresentada entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização. O valor da constante de polimerização observado a partir do gráfico de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ em função do tempo de polimerização é de $k_{obs} = 8,66 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. (Figura 41, *gráfico inserido*). A dependência da velocidade de polimerização em função da conversão de monômero está representada na Figura 42.

Figura 42. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/1 a 25°C por 200 minutos.



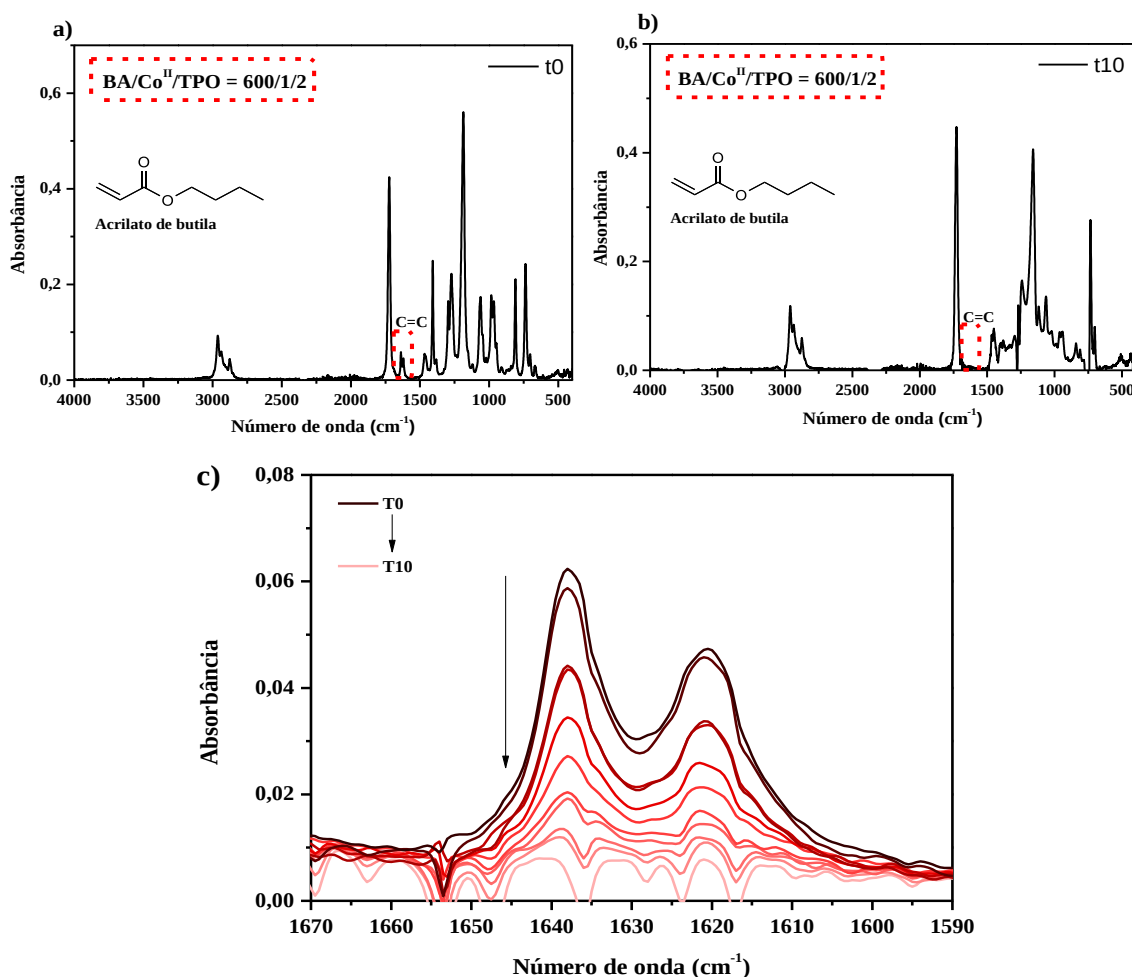
Fonte: autor

Observa-se que, assim como no caso anterior, inicialmente ocorre o processo de *autoaceleração* em razão das reações de terminação serem controladas por difusão. Este mesmo fenômeno passa a ocorrer nas reações de propagação levando a uma *autodesaceleração*. As reações de terminação são dificultadas devido à alta viscosidade no meio polimérico. A alta viscosidade faz com que prevaleçam as reações de terminação controladas por difusão.

4.7.4.3. Razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/2

O estudo cinético de *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 foi realizado em um intervalo de tempo de quatro horas (240 minutos) retirando um total de dez alíquotas. A Figura 43 ilustra os espectros de FTIR para a alíquota inicial (a), final (b) e alíquotas t_0 a t_{10} em (c) da mistura polimérica.

Figura 43. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e (c) das alíquotas t0 a t10 ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2.



Fonte: autor

A partir do espectro de FT-IR da alíquota inicial (Figura 43-a) observa-se a banda referente à ligação vinílica do BA na região de 1640 cm^{-1} com absorvância de 0,062. A alíquota final (Figura 43-b) apresentou um valor de absorvância de 0,008 indicando que houve formação de polímero. Os espectros de FT-IR obtidos para as alíquotas de t0 a t10 na região de 1670 a 1590 cm^{-1} mostram o consumo da ligação vinílica (Figura 43-c). Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade (Đ) estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 a 25°C por 240 minutos.

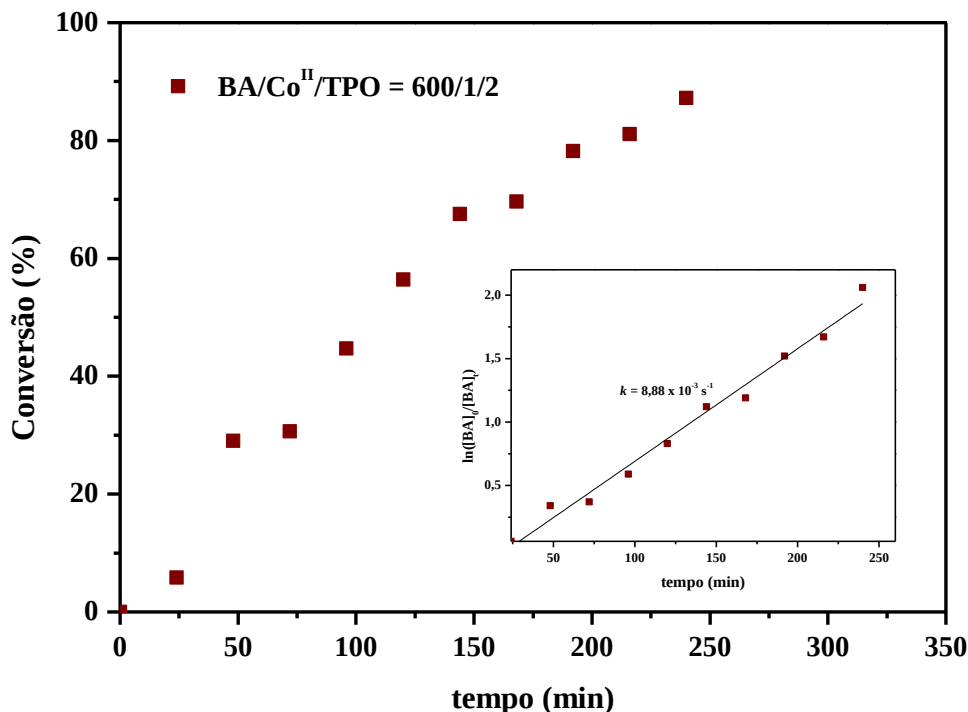
$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 600/1/2$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\overline{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	24	6	---	---
t2	48	29	51	1,4
t3	72	31	65	1,2
t4	96	45	76	2,2
t5	120	56	77	2,0
t6	144	68	83	1,9
t7	168	70	84	2,0
t8	192	78	84	1,9
t9	216	81	78	2,0
t10	240	87	83	2,0

Fonte: autor

A foto-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 apresentou uma conversão máxima de 87% em 240 minutos de irradiação. Com base nos índices de polidispersidade apresentados na Tabela 8, verifica-se que nos minutos iniciais de irradiação a fotopolimerização apresentava-se controlada. Entretanto, a partir de 96 minutos de reação obteve-se valores elevados de índice de polidispersidade, variando entre 1,9 e 2,2, além de que os valores de $\overline{M}_n$ não seguiram um padrão crescente, indicando certo descontrole do sistema.

A dependência da conversão de monômero em função do tempo de reação está representada na Figura 44. O gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com a variação do tempo.

Figura 44. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 a 25°C por 240 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação.

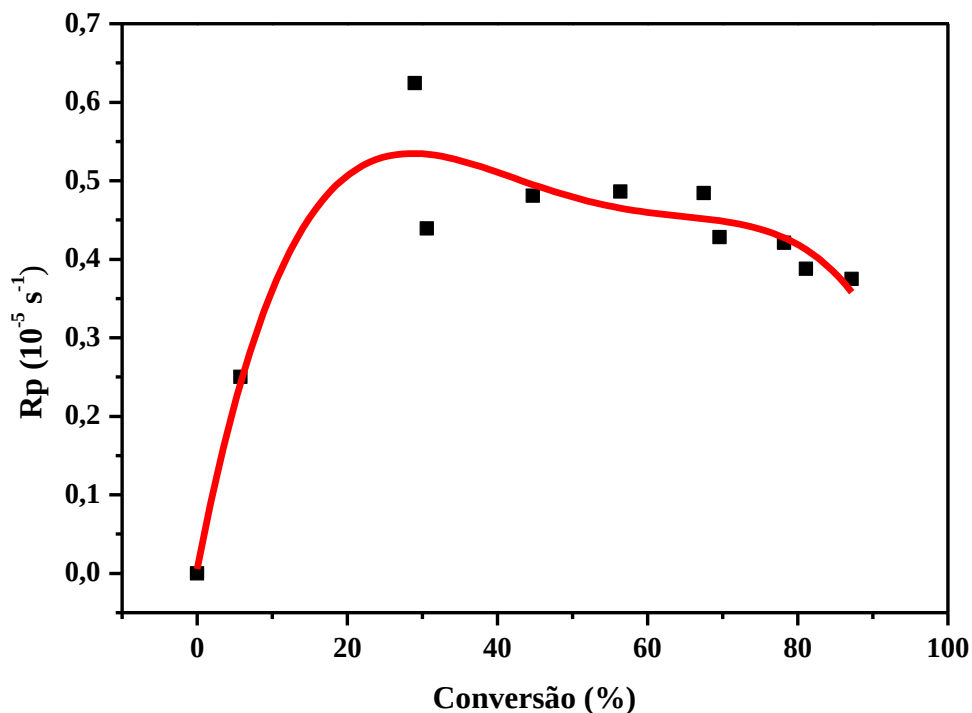


Fonte: autor

Com base na Figura 44, observa-se que há uma dependência linear do $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ em função do tempo de polimerização. Essa dependência linear indica que o sistema segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Adicionalmente, a partir do gráfico de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ em função do tempo de irradiação podemos extrair o valor da constante de polimerização, $k_{\text{obs}} = 8,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 44, gráfico inserido).

A Figura 45 apresenta o gráfico da dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do BA na razão molar de 600/1/2. Observa-se que a cinética de polimerização seguiu o mesmo perfil de R_p apresentado para os sistemas anteriores.

Figura 45. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/2 a 25°C por 240 minutos.

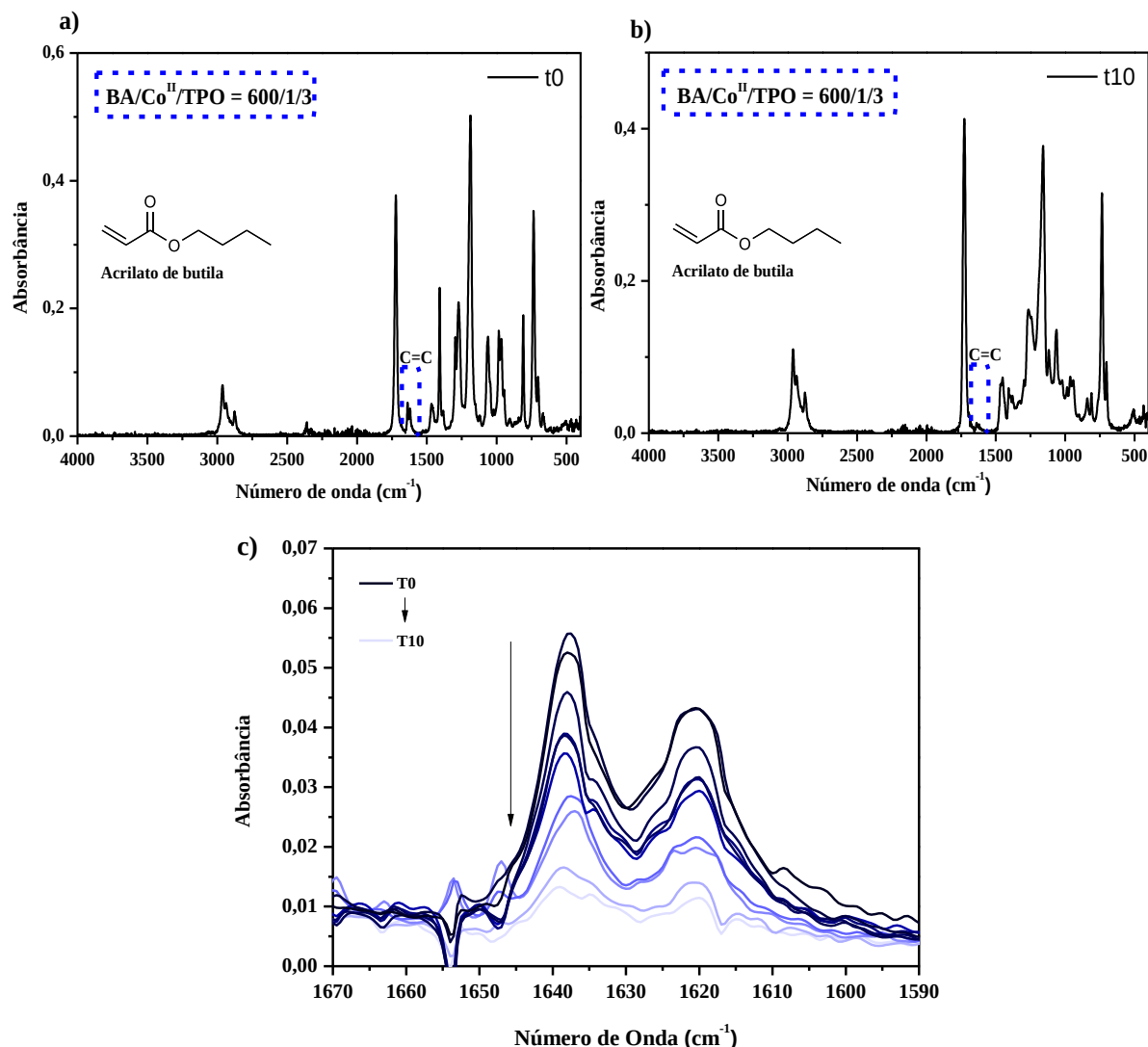


Fonte: autor

4.7.4.4. Razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/3

Para o acompanhamento cinético de *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3 retirou-se um total de dez alíquotas no intervalo de tempo de quatro horas (240 minutos). Os espectros de FTIR para a alíquota inicial (a), final (b) e para as alíquotas t0 a t10 (c) da mistura polimérica estão representados na Figura 46.

Figura 46. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final (4000 – 400 cm^{-1}) e (c) das alíquotas t0 a t10 (1670 – 1590 cm^{-1}) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3.



Fonte: autor

Com base no espectro de FT-IR obtido para a alíquota final (Figura 46-b), nota-se que a banda referente ao estiramento da ligação vinílica, na região de 1640 cm^{-1} passou a ter um valor de absorbância de 0,013. A alíquota inicial (Figura 46-a) apresentou absorbância de 0,056. Essa diferença observada nos valores de absorbância da ligação vinílica indica uma conversão máxima de 77%.

Os espectros de FT-IR obtidos para as alíquotas de t0 a t10, na região de 1670 a 1590 cm^{-1} , indicam o consumo da ligação vinílica. (Figura 46-c). Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) estão representados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto-OMRP* do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3 a 25°C por 240 minutos.

$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 600/1/3$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$D(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	17	5	23	1,6
t2	34	18	55	1,8
t3	52	30	53	2,4
t4	70	32	75	2,0
t5	86	37	77	1,9
t6	103	38	5; 113	1,2; 1,8
t7	155	48	3; 107	1,6; 1,4
t8	172	54	87	1,8
t9	206	71	62	1,9
t10	240	77	51	2,5

Fonte: autor

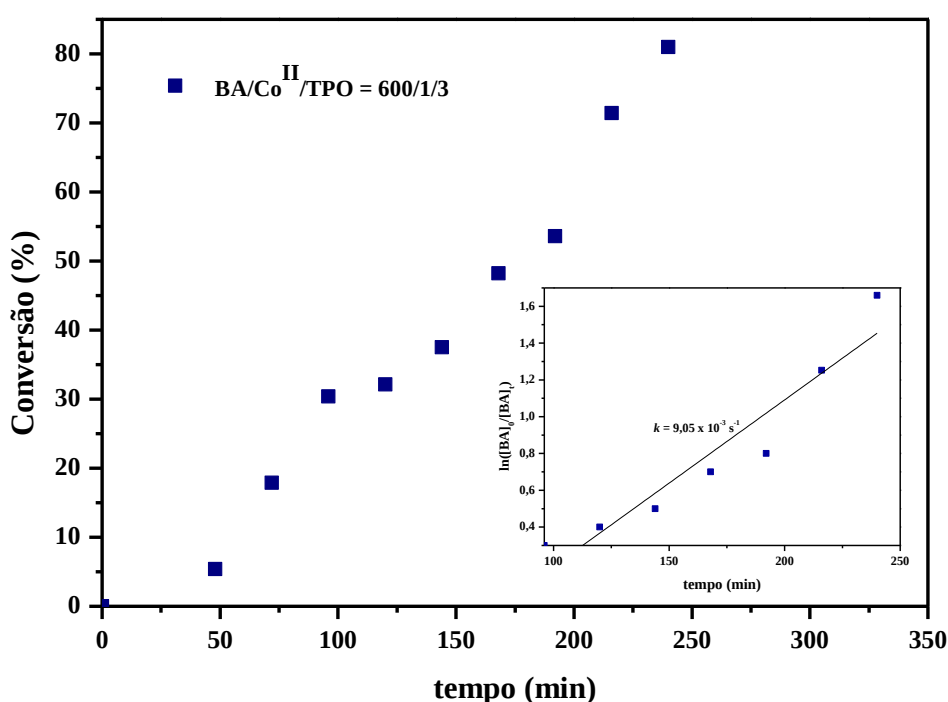
De acordo com a curva obtida na Figura 50 observa-se que a *foto-OMRP* do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3 não apresentou período de indução. Os valores de conversão representados na Tabela 9 demonstram que com aproximadamente 17 minutos de reação, houve formação de polímero com conversão de 5% e valores de ipd de 1,6 e Mn de 23.000.

Entretanto, os índices de polidispersidade e os valores de Mn (Tabela 9) indicam que a *foto-OMRP* na razão molar de 600/1/3 não foi controlada. Os índices de polidispersidade variaram entre 1,6 e 2,5. Quanto aos valores de Mn, não houve um padrão comportamental. Além disso, as alíquotas t6 e t7, que compreendem entre 103 e 155 minutos aproximadamente, apresentaram um perfil bimodal indicando que os tamanhos das cadeias poliméricas não se apresentavam uniformes. Esse descontrole observado pode ser justificado

com base na alta concentração de radicais no meio levando a ocorrência de reações secundárias.

A Figura 47 representa a dependência da conversão de monômero em função do tempo de reação, enquanto que, o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com a variação do tempo.

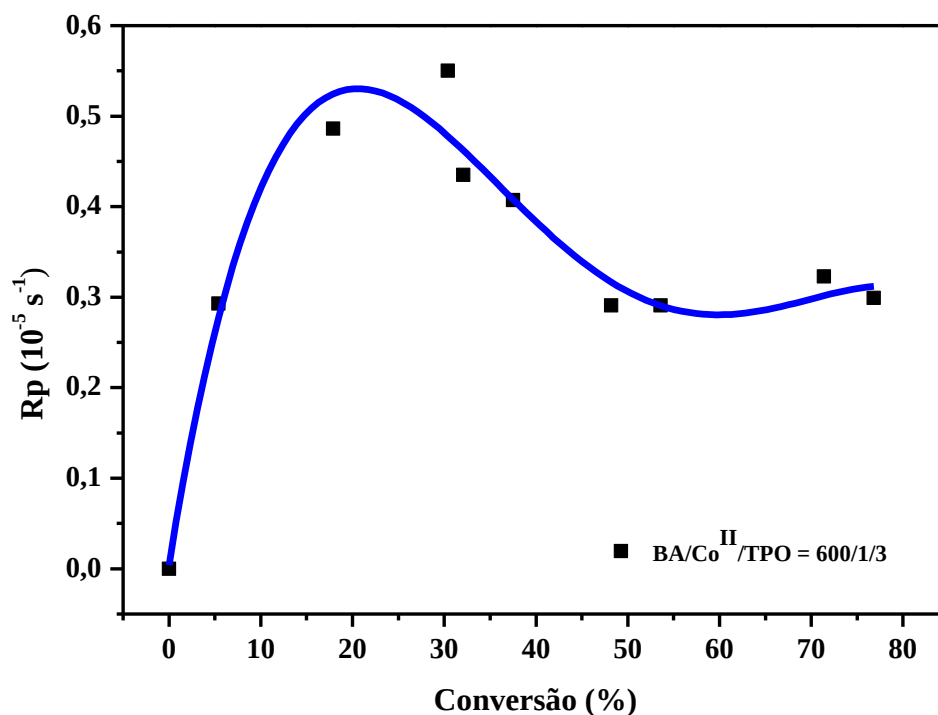
Figura 47. Dependência da conversão com a variação do tempo para foto-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[BA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/3 a 25°C por 240 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação.



Fonte: autor

O gráfico inserido na Figura 47 indica a dependência linear entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização evidenciando uma cinética de pseudo-primeira ordem. O valor da constante de polimerização encontrado foi de $k_{obs} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A Figura 48 esboça a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a foto-OMRP do BA na razão molar de 600/1/3.

Figura 48. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/3 a 25°C por 240 minutos.



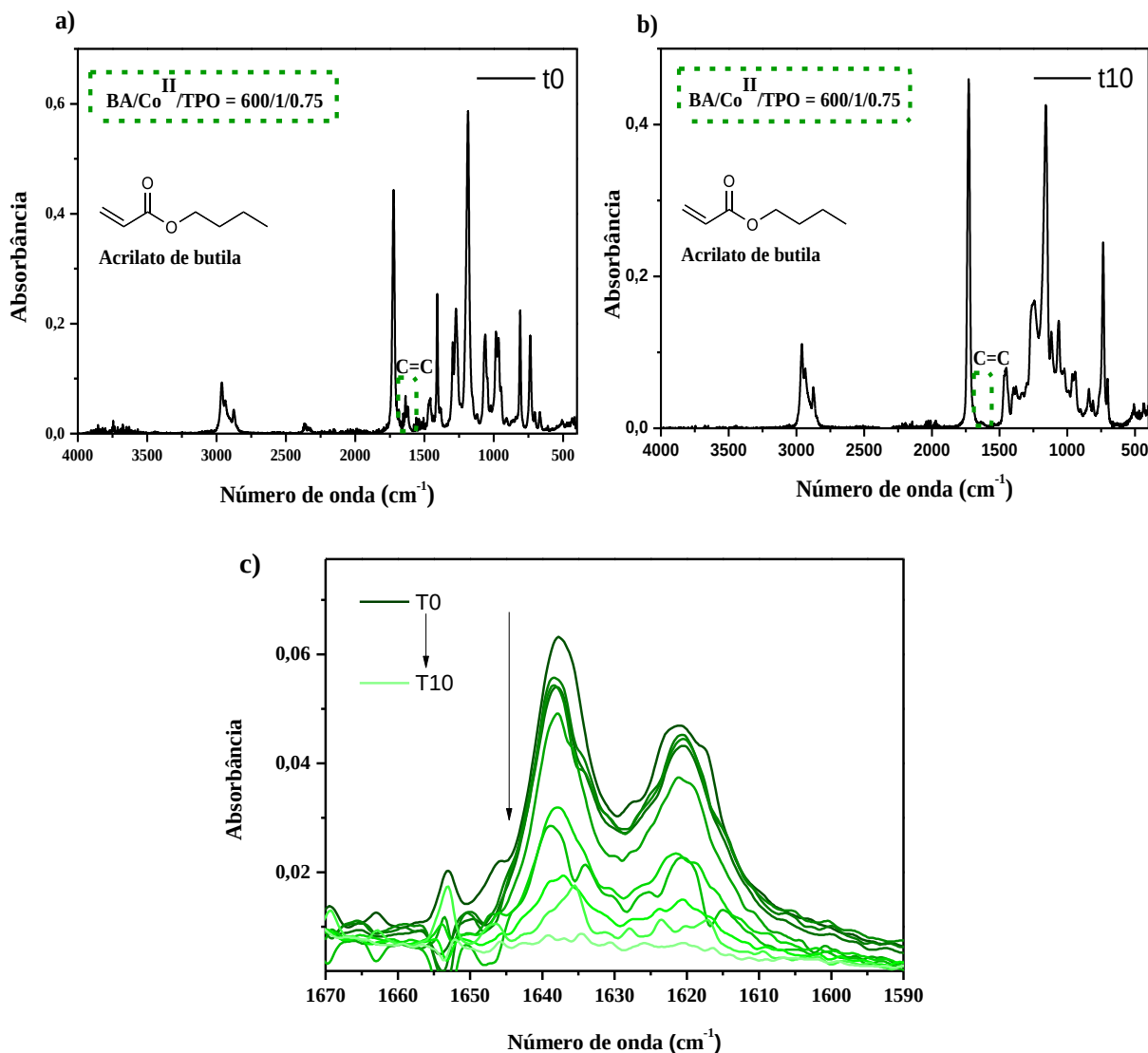
Fonte: autor

A dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do BA na razão molar de 600/1/3 (Figura 51), indica que a polimerização seguiu o mesmo perfil de R_p apresentado para os demais sistemas, caracterizado por um processo de autoaceleração nos tempo iniciais de polimerização.

4.7.4.5. Razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 600/1/0,75

O acompanhamento cinético da *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA) mediada pelo complexo de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0,75 foi monitorado no intervalo de 250 minutos retirando um total de dez alíquotas. Os espectros de FTIR para a alíquota inicial (a), final (b) e das alíquotas t0 a t10 (c) da mistura polimérica estão representados na Figura 49.

Figura 49. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e (c) das alíquotas t0 a t10 ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0,75.



Fonte: autor

Confirme observado no espectro de FTIR para a alíquota inicial (Figura 49-a), a banda referente ao estiramento da ligação vinílica que ocorre na região de 1640 cm^{-1} apresentou absorvância de 0,069. A absorvância obtida para a alíquota final (Figura 49-b) foi de 0,008. A variação de absorvância entre as alíquotas inicial e final resulta em um valor máximo de conversão de 88,4%. O consumo da ligação vinílica é observado entre as alíquotas de t0 a t10 na região de 1670 a 1590 cm^{-1} (Figura 49-c). Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\bar{D}$) estão representados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0,75 a 25°C por 250 minutos.

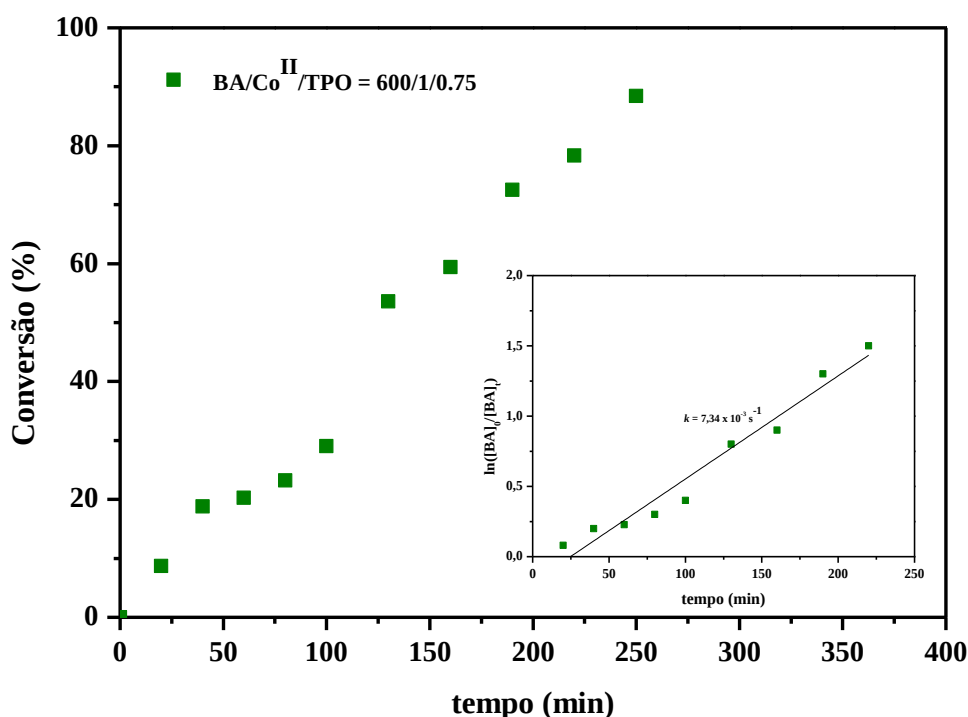
$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 600/1/0,75$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	20	0	---	---
t2	40	9	---	---
t3	60	20	25	1,5
t4	80	23	28	1,4
t5	100	29	24	1,5
t6	130	54	275	1,3
t7	160	59	262	1,4
t8	190	73	183	1,8
t9	220	78	150	2,0
t10	250	88	150	2,0

Fonte: autor

Na foto-OMRP do BA mediada pelo complexo de cobalto (II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0,75, em 20 minutos de irradiação ocorreu uma conversão de 9%. De acordo com os valores de índice de polidispersidade apresentados na Tabela 10, verifica-se que nos tempos iniciais de irradiação ocorreu certo controle visto que o índice de polidispersidade se manteve abaixo de 1,5. Porém, a partir de 180 minutos, aproximadamente, os índices de polidispersidade variaram entre 1,8 e 2,0 indicando menor grau de uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas. Além do mais, os valores de M_n não seguiram um perfil comportamental.

A Figura 50 representa a curva de conversão de monômero em função do tempo de irradiação. A partir dos valores de conversão pode-se determinar a ordem da reação. O gráfico inserido representa a dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ também em função do tempo de reação.

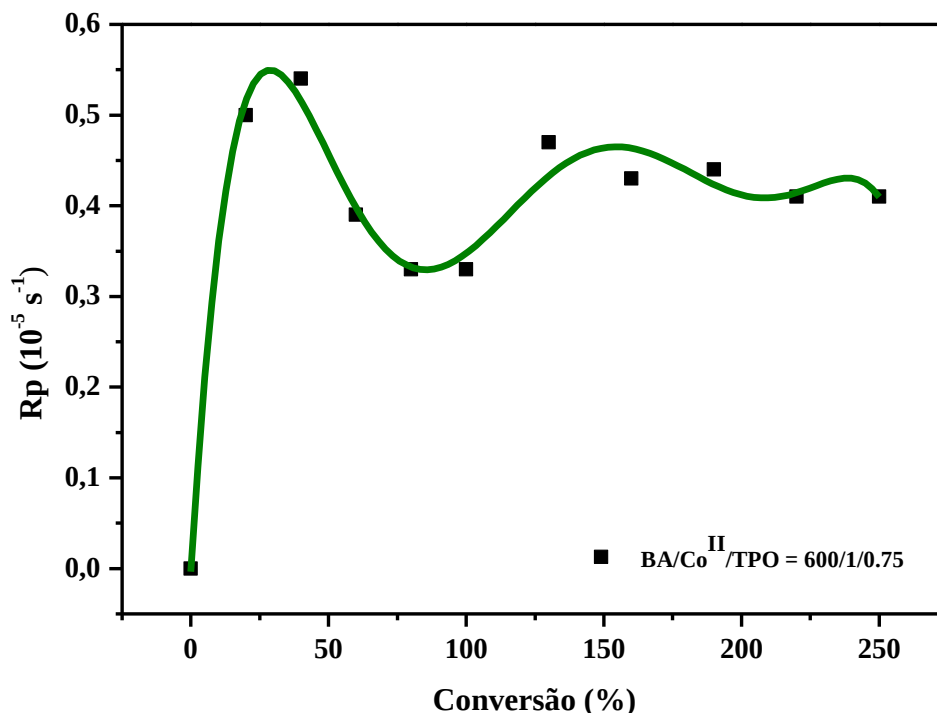
Figura 50. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-}terc\text{-butil})]$ não simétrico na razão molar $[BA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 600/1/0,75 a 25°C por 250 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação.



Fonte: autor

A partir dos valores de conversão representados na Figura 50 foi possível determinar a ordem de reação. Este sistema apresenta um perfil cinético semelhante ao apresentado para os demais sistemas, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. O valor da constante de polimerização obtido foi de $7,34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A Figura 51 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero.

Figura 51. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto-OMRP* do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 600/1/0.75 a 25°C por 250 minutos.



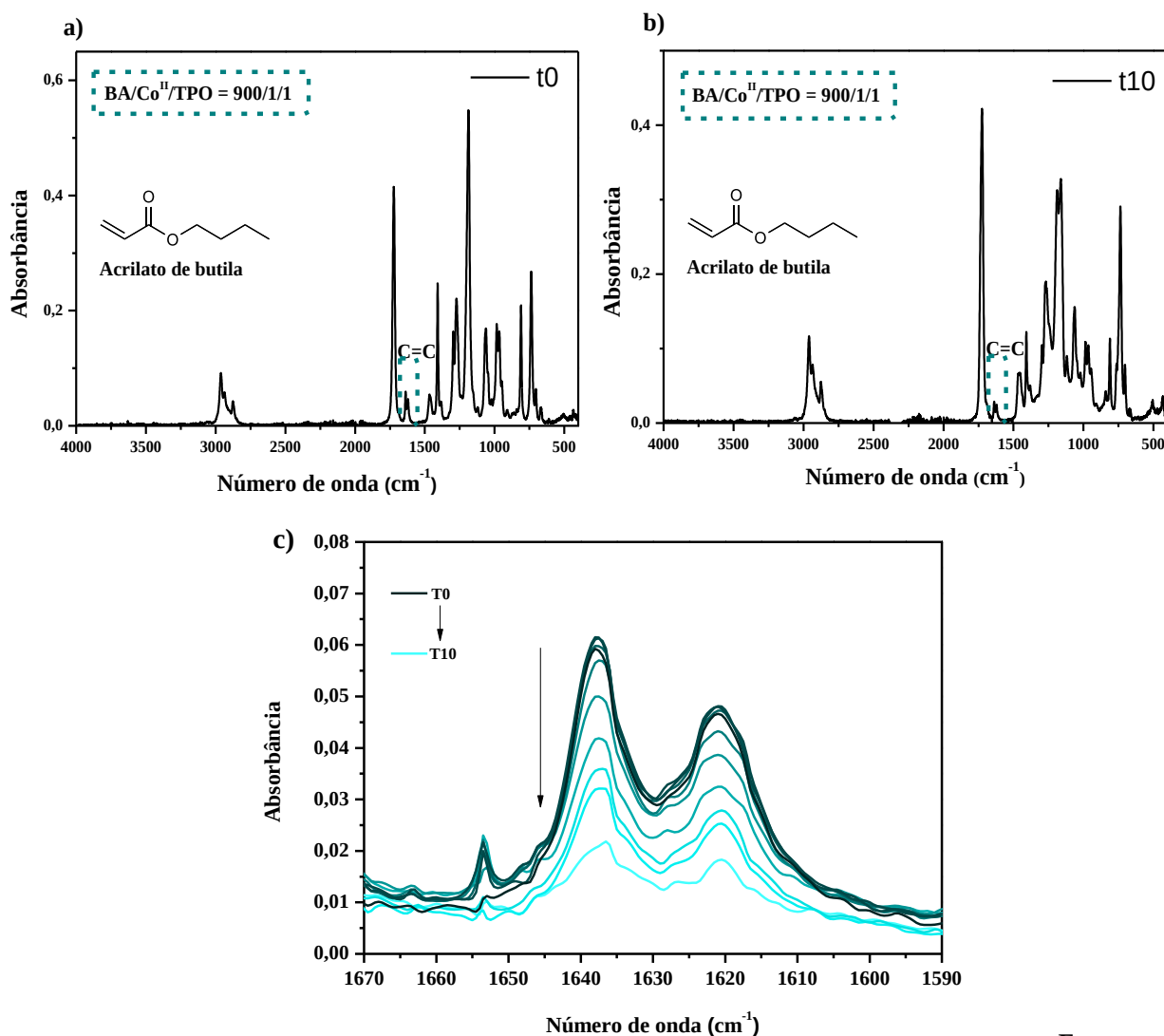
Fonte: autor

Conforme representado na Figura 51, assim como os sistemas anteriores, a polimerização apresenta um processo de *autoaceleração* seguido por uma *autodesaceleração* em razão das reações de terminação e propagação, respectivamente, serem controladas por difusão. A alta viscosidade no meio polimérico leva a um impedimento nas reações de terminação. Porém, no decorrer da polimerização, observa-se que este sistema apresenta certo desvio comportamental em relação aos sistemas anteriores caracterizado pela ocorrência de reações secundárias.

4.7.4.6. Razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$: 900/1/1

Com o objetivo de realizar o estudo cinético de *foto-OMRP* do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 retirou-se dez alíquotas em um intervalo de tempo de 120 minutos. A Figura 52 contém os espectros de FTIR para a alíquota inicial (a), final (b) e das alíquotas t_0 a t_{10} (c), respectivamente, da mistura polimérica na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.

Figura 52. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e (c) das alíquotas t0 a t10 ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.



Fonte: autor

Observa-se na Figura 52-b, referente ao espectro de FTIR da alíquota final, que a banda na região de 1640 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação vinílica, apresentou um valor de absorvância de 0,020 enquanto a alíquota inicial (Figura 52-a) apresentou absorvância de 0,062. No acompanhamento cinético realizado por medidas de FTIR, monitorou-se o valor de absorvância obtido para a banda referente à ligação vinílica na região de 1640 cm^{-1} (Figura 52-c). Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índices de polidispersidade ($\mathcal{D}$) estão representados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto-OMRP* do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 120 minutos.

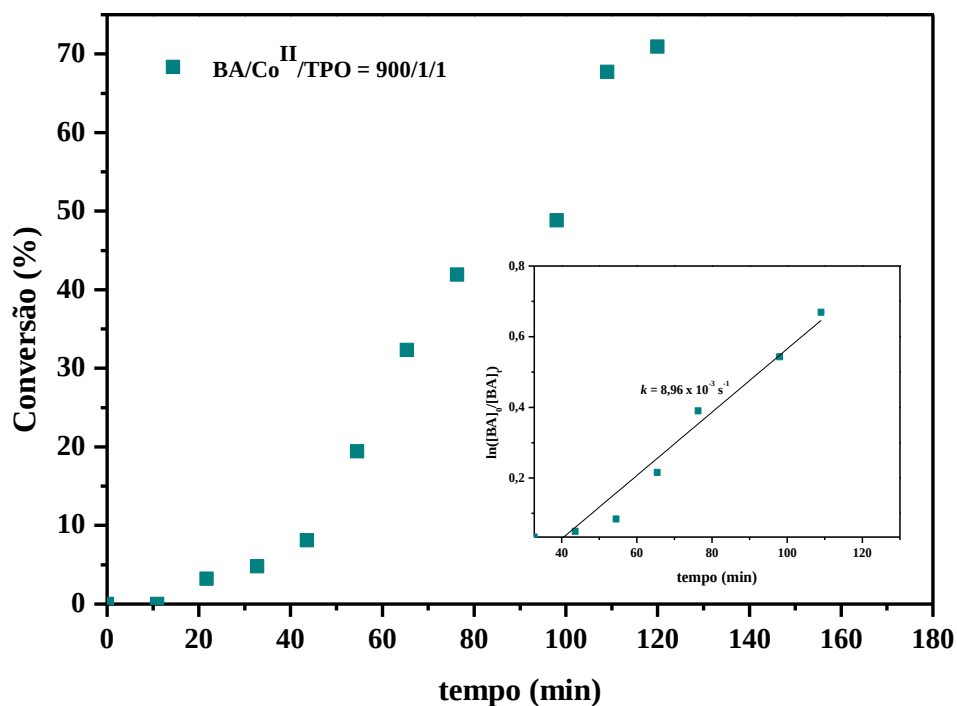
$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 900/1/1$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\text{D}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	11	0	---	---
t2	22	3	---	---
t3	33	5	4	1,8
t4	44	8	215; 8	1,4; 1,7
t5	55	19	329; 36	1,3; 1,1
t6	66	32	207; 4	1,7; 1,5
t7	77	42	268	1,5
t8	99	49	225	1,7
t9	110	68	227	1,6
t10	120	71	267	1,5

Fonte: autor

Os valores de conversão representados na Tabela 11 indica que o sistema apresentou um período de indução de aproximadamente 20 minutos, apresentando conversão máxima de 71% aos 120 minutos com índice de polidispersidade de 1,5 e valor de M_n de 267.000. Apesar de o sistema fornecer índices de polidispersidade relativamente baixos, o tamanho das cadeias poliméricas não se apresentou uniformes observando um perfil bimodal nas curvas de GPC nos tempos iniciais de conversão.

A Figura 53 contém a dependência da conversão de monômero em função do tempo de irradiação e o gráfico inserido contém a dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com a variação do tempo para a *foto-OMRP* do BA na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.

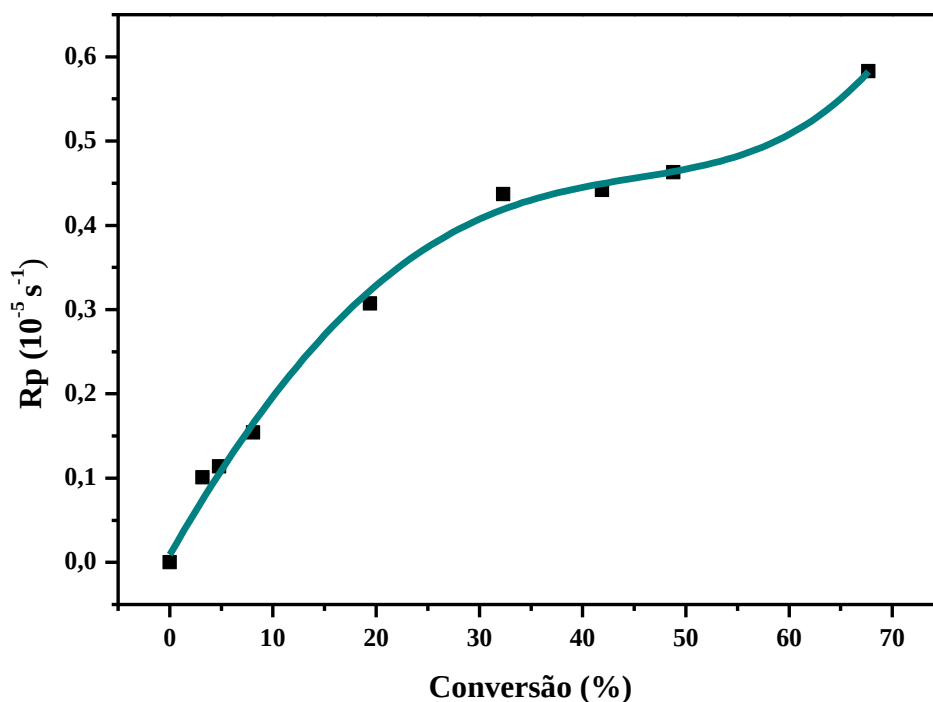
Figura 53. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ não simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 120 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação.



Fonte: autor

A dependência linear entre o $\ln[\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t$ e o tempo de polimerização (Figura 53, gráfico inserido) indica que o sistema segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Também nos fornece o valor da constante de polimerização de $k_{\text{obs}} = 8,96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A Figura 54 representa a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do BA na razão molar de 900/1/1.

Figura 54. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 120 minutos.



Fonte: autor

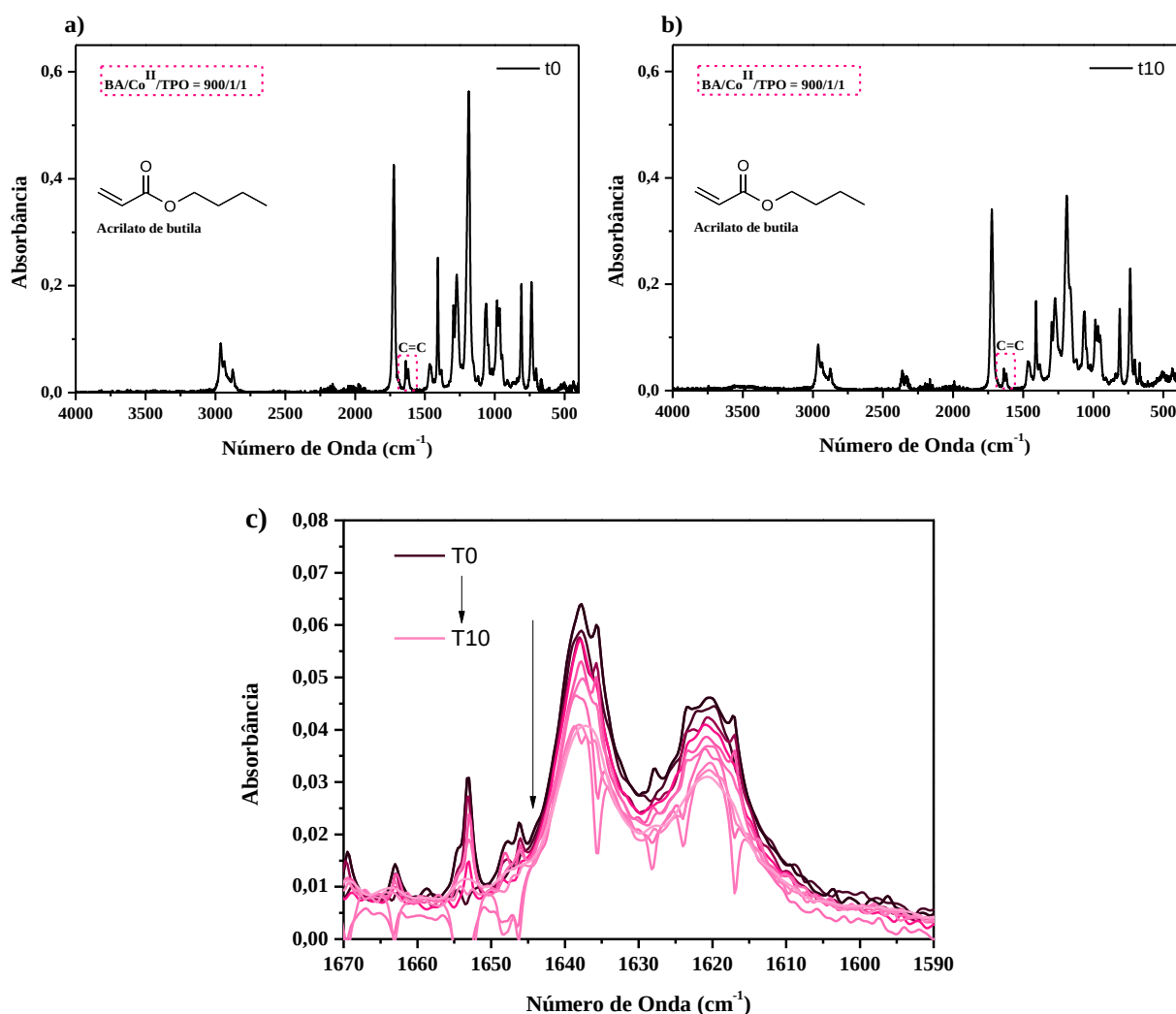
De acordo com a curva de R_p em função da conversão de monômero (Figura 54) nota-se que inicialmente o sistema comportou-se da mesma forma que os demais. Não foi observada a terminação dos macrorradicais.

4.7.5. Cinética de *foto*-OMRP mediada pelo complexo de cobalto(II) simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}] = 900/1/1$

Realizou-se um estudo cinético de *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA) mediado pelo complexo de cobalto(II) simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ com o objetivo de avaliar a influência da simetria sobre o comportamento do complexo de Co(II) na *foto*-OMRP.

Assim, a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo de cobalto(II) simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, foi realizada na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 pois foi o sistema de melhor controle na polimerização. Portanto, retiraram-se dez alíquotas em um intervalo de tempo de 1110 minutos (18,5 horas). A Figura 55 contém os espectros de FT-IR para a alíquota inicial (a), final (b) e alíquotas t_0 a t_{10} (c) da mistura polimérica na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.

Figura 55. Espectros de FT-IR das alíquotas (a) inicial e (b) final ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e (c) das alíquotas t0 a t10 ($1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) para a *foto*-OMRP do BA mediada pelo complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1.



Fonte: autor

Inicialmente a banda referente ao estiramento da ligação vinilica em 1640 cm^{-1} apresentou absorbância de 0,064 (Figura 55-a) enquanto que a alíquota final forneceu absorbância de 0,040 (Figura 55-b). Os valores de conversão (%), massas molares (M_n) e índice de polidispersidade (Đ) obtidos a partir do acompanhamento cinético (Figura 55-c) estão representados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na *foto-OMRP* do BA para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 1110 minutos.

$[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]: 900/1/1$				
Alíquota	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_n (10^3)$	$\text{Đ}(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
t0	0	0	---	---
t1	480	0	---	---
t2	600	0	---	---
t3	720	8	---	---
t4	960	13	93	1,3
t5	990	17	109	1,4
t6	1020	22	105	1,5
t7	1050	28	126	1,5
t8	1080	36	121	1,6
t9	1110	37	134	1,6
t10	1140	38	123	1,6

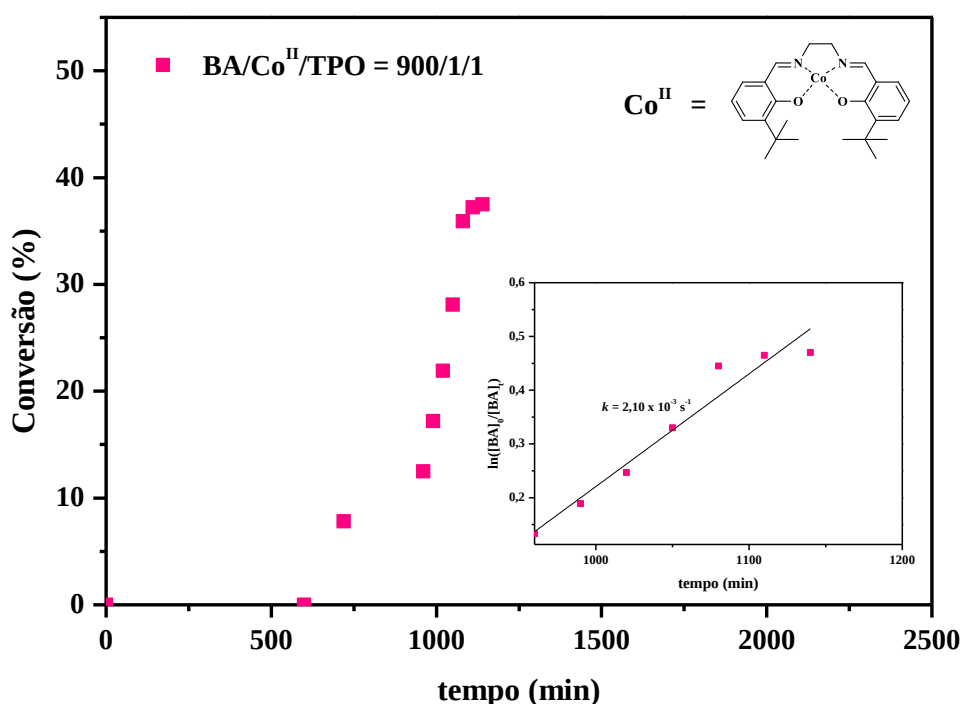
Fonte: autor

A *foto-OMRP* do BA mediada pelo complexo simétrico de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{CoII}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 apresentou um longo período de indução de 720 minutos de irradiação (12 horas). Após 1140 minutos (19 horas) o sistema apresentou conversão máxima de 38% com índice de polidispersidade de 1,6 e M_n de 123.000.

Os valores de índice de polidispersidade e M_n representados na Tabela 12 nos mostram que a *foto-OMRP* mediada pelo complexo simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ apresentou certo controle, com índices de polidispersidade variando de 1,3 a 1,6. Os valores de M_n não apresentaram um perfil comportamental. Em todos os tempos avaliados observa-se

um perfil monomodal, indicando uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas. A Figura 56 representa a conversão de monômero em função do tempo de irradiação bem como a dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com a variação do tempo.

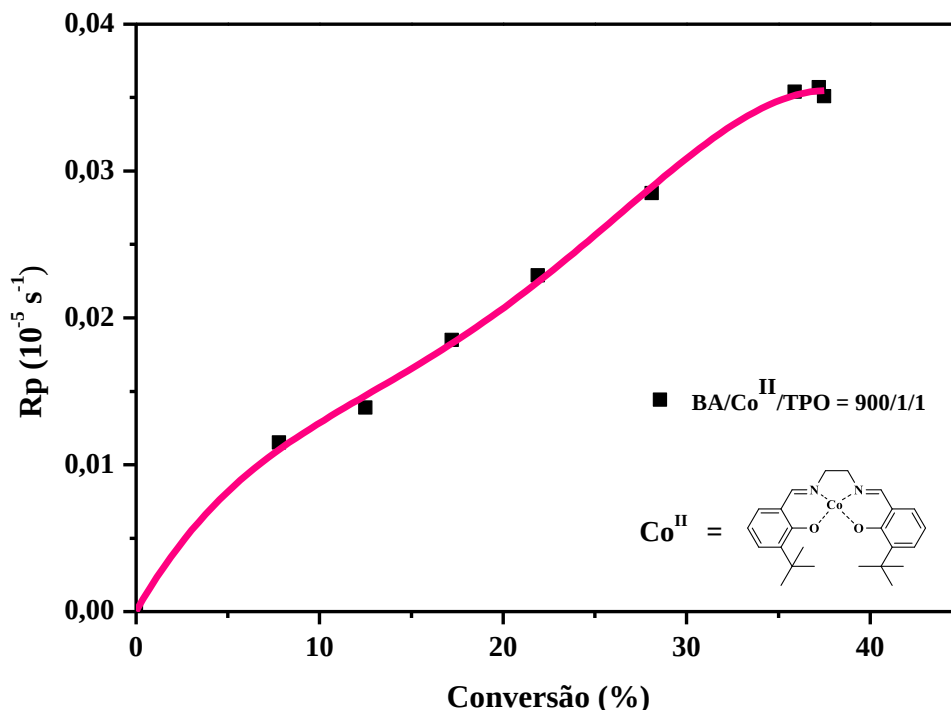
Figura 56. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-di-}terc\text{-butil})]$ não simétrico na razão molar $[BA]/[Co^{II}]/[TPO]$ de 900/1/1 a 25°C por 250 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ com o tempo de reação.



Fonte: autor

Com base no gráfico representado na Figura 56 observa-se uma dependência linear apresentada entre $\ln[VAc]_0/[VAc]_t$ e o tempo de polimerização. Esse comportamento indica que a cinética de *foto*-OMRP mediada pelo complexo simétrico $[Co^{II}(\text{Salen-di-}terc\text{-butil})]$ apresenta um perfil de pseudo-primeira ordem. O valor da constante de polimerização obtido para esse sistema é de $k_{obs}=2,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. O gráfico de dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero está representado na Figura 57.

Figura 57. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão de monômero para a *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ simétrico na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}*}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 1.110 minutos.



Fonte: autor

A partir do gráfico de dependência de R_p em função da conversão de monômero observa-se que a polimerização seguiu o mesmo perfil apresentado para a *foto*-OMRP mediada pelo complexo de cobalto(II) não simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, sob as mesmas condições reacionais (razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C).

4.7.6. Avaliação dos diferentes sistemas de *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA)

4.7.6.1. Variação da razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$

Os valores relacionados às conversões, tempo de reação, tempo de indução, constante de polimerização, massas molares e polidispersidades para as reações de *foto*-OMRP do BA mediadas pelo complexo de Co(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de conversão, tempo de reação, tempo de indução, k_{obs} , massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do acrilato de butila para o complexo $[Co^{II}(\text{Salen-}terc\text{-butil})]$ com TPO em diferentes razões molares a 25°C.

Razão molar [BA]/[Co ^{II}]/[TPO]	Indução (min)	k_{obs} (10 ⁻³ min ⁻¹)	Tempo (min)	Conversão (%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
600/1/0,75	40	7,34	250	88	2,0
600/1/1	40	8,66	200	84	2,2
600/1/1,5	35	8,72	180	83	1,7
600/1/2	24	8,88	240	87	2,0
600/1/3	17	9,05	240	77	2,5
900/1/1	22	8,96	120	71	1,5

Fonte: autor

Os dados representados na Tabela 13 indicam que todos os sistemas de *foto*-OMRP apresentaram período de indução. A duração do tempo de indução foi dependente da razão molar entre TPO e $[Co^{II}(\text{Salen-}terc\text{-butil})]$, pois ao passo que se aumentou a razão molar $[Co^{II}]/[TPO]$ houve uma redução do tempo de indução (Tabela 13).

O tempo de indução corresponde ao período de formação da espécie organocobalto(III), visto que a propagação da cadeia polimérica ocorre de forma significativa somente após a formação da espécie organocobalto(III) através da adição dos radicais monoméricos ao centro de cobalto(II). [55,56] Desta forma, quanto maior a razão molar $[Co^{II}]/[\text{iniciador}]$, mais rapidamente formará a espécie dormente organocobalto(III), significando um menor período de indução. [57,58,59]

Após o período de indução, o comportamento linear observado entre $\ln([BA]_0/[BA]_t)$ e o tempo de polimerização indicam que a velocidade da polimerização independe da concentração de monômero. Em outras palavras, a concentração de monômero pode ser considerada constante. Portanto, a velocidade de polimerização dependerá apenas da concentração de radicais no meio reacional seguindo uma equação cinética de pseudo-primeira ordem. As constantes de polimerização observadas mostram que ao passo que aumenta a quantidade de TPO, k_{obs} também aumenta, ou seja, a polimerização ocorre mais rapidamente (Tabela 13). [60]

A concentração de radicais no meio reacional deve ser suficiente para que o complexo de cobalto(II) seja completamente convertido na espécie organocobalto(III). Porém, o excesso na concentração de radicais pode levar a uma polimerização descontrolada. [60] Desse modo, dentre os diferentes sistemas investigados, a cinética de *foto*-OMRP na razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO] de 900/1/1 forneceu melhores resultados em relação ao tempo de reação e controle na polimerização, com índices de polidispersidade entre 1,5 e 1,7. Com apenas 120 minutos obteve 71% de conversão e índice de polidispersidade de 1,5.

O aumento na concentração de TPO pode influenciar também no mecanismo de CMRP. É válido lembrar que reações de OMRP podem ocorrer através de dois mecanismos - Terminação Reversível (*RT*) ou Transferência Degenerativa (*DT*). Nos mecanismo *RT* há um constante equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes gerando uma redução na concentração de radicais presentes no meio polimérico. No entanto, nos mecanismos *DT* existem excesso de radicais propagantes gerando simultaneamente o acoplamento/desacoplamento das cadeias poliméricas. [26] Portanto, para maiores concentrações de TPO a cinética de *foto*-OMRP pode seguir o mecanismo Transferência Degenerativa (*DT*). [54]

4.7.6.2. Influência da simetria dos complexos de cobalto(II) na *foto*-OMRP

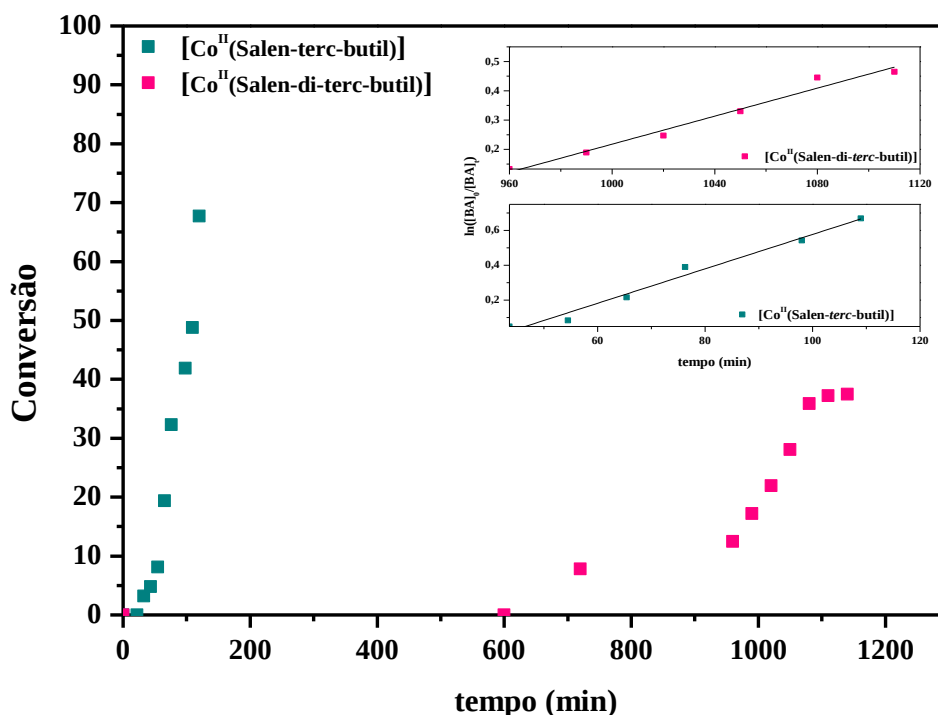
Os dados relacionados às conversões, tempo de reação, tempo de indução, massas molares e polidispersidades para a *foto*-OMRP utilizando os complexos de cobalto(II) simétrico e não simétrico encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de conversão, tempo de reação, tempo de indução, k_{obs} , massa molar e polidispersidade obtidos na *foto*-OMRP do acrilato de butila para os complexos [Co^{II}(Salen-*terc*-butil)] e [Co^{II}(Salen-di-*terc*-butil)] com TPO na razão molar [BA]/[Co^{II}]/[TPO] de 900/1/1 a 25°C.

[BA]/[Co ^{II}]/[TPO]: 900/1/1					
[Co ^{II}]	Indução (min)	Tempo (min)	Conversão (%)	$\bar{M}_n (10^3)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
[Co ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]	22	120	71	267	1,5
[Co ^{II} (Salen-di- <i>terc</i> -butil)]	720	1140	38	123	1,6

De acordo com os dados representados na Tabela 14 nota-se que ambos os complexos de cobalto(II) forneceram um período de indução. Porém, a *foto-OMRP* do BA mediada pelo complexo simétrico de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, na razão molar $[\text{BA}]/[\text{CoII}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 apresentou um longo período de indução quando comparado com o complexo de Co(II) não simétrico sob as mesmas condições reacionais. A Figura 58 representa a conversão de monômero em função do tempo de irradiação para ambos os complexos de cobalto(II) e os gráficos inseridos contem a dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com a variação do tempo.

Figura 58. Dependência da conversão com a variação do tempo para *foto-OMRP* do acrilato de butila para os complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar $[\text{BA}]/[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{TPO}]$ de 900/1/1 a 25°C por 250 minutos. Gráfico inserido: dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ com o tempo de reação.



Fonte: autor

Na *foto-OMRP* mediada pelo complexo simétrico, houve a formação de polímero somente após 720 minutos de irradiação (12 horas) enquanto que na *foto-OMRP* mediada pelo complexo não simétrico $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ houve apenas 20 minutos de indução, aproximadamente. O aumento observado no período de indução tem relação com a estabilidade que os substituintes *terc*-butila presentes no anel aromático conferem à espécie organocobalto(III) (estado dormente) dificultando a clivagem da ligação Co-C e, consequentemente, a propagação da espécie radicalar. [61]

A cinética de *foto*-OMRP mediada pelo complexo simétrico apresentou índices de polidispersidade próximos aos apresentados pelo sistema mediado pelo complexo não simétrico ($1,3 < M_w/M_n < 1,6$ e $1,5 < M_w/M_n < 1,8$, respectivamente). Entretanto, enquanto que o complexo não simétrico forneceu um perfil bimodal nas curvas de GPC, observa-se um perfil monomodal durante todo o tempo de irradiação na *foto*-OMRP mediada pelo complexo simétrico, indicando uniformidade no tamanho das cadeias poliméricas. Esses dados mostram que o complexo de Co(II) simétrico forneceu melhor controle na polimerização comparado à *foto*-OMRP mediada pelo complexo de Co(II) não simétrico em vista da estabilidade da espécie no estado dormente ($\text{Co}^{\text{III}}\text{-R}$). [61]

5. CONCLUSÃO

Para a obtenção do complexo de cobalto(II) não simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, primeiramente sintetizou-se o precursor 3-*terc*-butil-salicilaldeído e o ligante não simétrico tetradentado Salen-*terc*-butil que, posteriormente, foi caracterizado por FTIR, UV-Vis, voltametria cíclica e RMN ^1H e ^{13}C . O complexo foi caracterizado por FTIR, UV-Vis e voltametria cíclica. Após a síntese e caracterização do complexo de cobalto(II) não simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, ele foi utilizado como mediador em reações de OMRP via térmico e *foto*-OMRP do acetato de vinila (VAc) e na *foto*-OMRP do acrilato de butila (BA).

A *foto*-OMRP do VAc demonstrou-se mais controlada quando comparada com a OMRP via térmica, apresentando índice de polidispersidade de 1,4 contra 1,9. Esse maior controle também foi notado através do longo tempo de indução apresentado na *foto*-OMRP, fornecendo 67% de conversão em 35 horas de irradiação enquanto que a OMRP termicamente induzida forneceu 83% de conversão em apenas 8 horas. O melhor controle obtido na *foto*-OMRP é resultado da maior seletividade apresentada em reações de polimerização induzidas pela luz.

A partir da comparação dos diferentes sistemas de *foto*-OMRP do BA percebe-se o efeito da concentração de TPO sob a duração do período de indução. Em sistemas que se utilizaram menores concentrações de TPO notou-se um aumento do período de indução. Também nota-se que os sistemas com menores concentrações de TPO apresentaram maior controle na polimerização. A linearidade apresentada entre a dependência de $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ e o tempo de polimerização indicou que os sistemas apresentam um perfil de pseudo-primeira ordem. O coeficiente angular fornece as constantes de polimerização observada, k_{obs} . Observa-se um aumento em k_{obs} , nos sistemas com maior concentração de TPO.

A avaliação da influência da simetria do complexo de cobalto(II) na *foto*-OMRP foi possibilitada através de um estudo cinético de *foto*-OMRP mediada pelo complexo de cobalto(II) simétrico, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$. Notou-se que houve um longo período de indução (cerca de 10 horas de indução) enquanto que a *foto*-OMRP mediada pelo complexo não simétrico sob as mesmas condições reacionais apresentou cerca de 20 minutos de indução. O longo período de indução é favorecido pelo aumento de grupos doadores de densidade eletrônica (*terc*-butila). Esses grupos conferem maior estabilidade à espécie organocobalto(III) (estado dormente). A estabilidade da espécie no estado dormente garantiu melhor controle na polimerização, evidenciado pelos baixos índices de polidispersidade

apresentados ($ipd = 1,3 - 1,6$) além das curvas de GPC apresentarem um perfil monomodal em todos os tempos de reação.

Portanto, ambos os complexos de cobalto(II), simétrico e não simétrico, garantiram um bom controle na polimerização sendo que o complexo simétrico proporcionou maior estabilidade à espécie dormente e, conseqüentemente, maior controle. Assim, o controle envolvido na *foto*-OMRP pode estar relacionado com a maior estabilização da espécie em seu estado dormente (Co^{III} -R) proporcionada pelos substituintes presentes no anel aromático.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar o mecanismo de reação envolvido nas reações de fotopolimerização mediado pelos complexos de Co planejados;
- Sintetizar copolímeros em bloco utilizando os monômeros acrilato de metila e acrilato de *n*-butila utilizando o sistema mais eficiente como mediador.
- Avaliar as microestruturas, as distribuições de massa molar e as propriedades térmicas dos polímeros obtidos e correlacionar com as características dos complexos e também com o uso da fotoquímica.

REFERÊNCIAS

- [1] MORAES, S. B. **Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos em emulsão e miniemulsão a baixas temperaturas**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- [2] MOREIRA, T. S. **Síntese de nanopartículas poliméricas por polimerização radicalar (RAFT) para vetorização biodirigida de tamoxifeno**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto alberto luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- [3] YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 3 ed. New York: CRC Press: 2011.
- [4] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 ed. New Jersey: Wiley Interscience: 2004.
- [5] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Arliber Editora: 2002.
- [6] SILVA, Y. F. **Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff Não Simétricas**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2019.
- [7] PENCZEK, S.; PRETULA, J.; LEWINSKI, P. Dormant polymers and Their Role in Living and controlled polymerizations; influence on polymer chemistry, particular on the ring opening polymerization. **Polymers**, 2017.
- [8] MISHRA, V.; KUMAR, R. Syntesis and characterization of five-arms star polymer of N-vinyl pyrrolidone through ATRP based on glucose. **Carbohydrate Polymers**, p. 1534-1540, 2011.
- [9] GEE, G. Progress in polymer science. **Polymer**, v. 13, p. 244, 2003.
- [10] SZWRC, M. **Makromol. Chem.** 1992, 13, 141.
- [11] BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. **Prog. Polym. Sci.**, 2007.
- [12] MOAD, G. A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available DialkyldiazeneInitiators. **Progress in Polymer Science**. v. 88, p. 130-188. 2019.
- [13] WANG, J-S.; MATYJASXEWSKI, K. J. **Am. Chem. Soc.** 117, 5614, 1995.
- [14] KATO, M.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. **Macromolecules**, v. 28, p. 1721, 1995.
- [15] DESTARAC, M. **Macromol. React. Eng.** v. 4, p. 165, 2010.

- [16] WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; MUKERJEE, S. L. **J. Am. Chem. Soc.** v. 116, p. 7943, 1994.
- [17] ARVANITOPOULOS, L. D.; GREUEL, M. P.; HARWOOD, H. J. **ACS Polym. Prepr., Div. Polym. Chem.** v. 35, p. 549. 1994.
- [18] 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. **Macromolecules**, v. 31, p. 5559, 1998.
- [19] CHARMOT, D.; CORPART, P.; ADAM, H.; ZARD, S. Z.; BIADATTI, T.; BOUHADIR, G. **Macromol. Symp.** v. 150, p. 23, 2000.
- [20] YAMAGO, S.; IIDA, K.; YOSHIDA, J-F. **J. Am. Chem. Soc.** V. 124, p. 2874, 2002.
- [21] LACROIX-DESMAZES, P.; SEVERAC, R.; BOUTEVIN, B. **Macromolecules**, v. 38, p. 6299, 2005.
- [22] SILVA, T. T.; SILVA, Y. F.; MACHADO, A. E. H.; MAIA, P. I. S.; TASSO, C. R. B.; LIMA-NETO, B. S.; SÁ, J. L. S.; CARVALHO-JR, V. P.; BATISTA, N. C.; GOI, B. E. Cycloalkyl-substituted salicylaldehyde-nickel(II) complexes as mediators in controlled radical polymerization of vinyl acetate. **Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry**. v. 56, n. 12, p. 1132–1140. 2019.
- [23] DEBUIGNE, A.; JÉROME, C.; DETREMBLEUR, C. **Polymer**, 285, 2017.
- [24] ABREU, C. M. R.; FONSECA, A. C.; ROCHA, N. M. P.; GUTHRIE, J. T.; SERRA, A. C.; COELHO, J. F. J. Poly(vinyl chloride): current status and future perspectives via reversible deactivation radical polymerization methods. **Progress in Polymer Science**. v. 87, p. 34–69. 2018.
- [25] FLIEDEL, C.; POLI, R. Homolytically weak metal-carbon bonds make robust controlled radical polymerizations systems for “less-activated monomers”. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 880, p. 241-252. 2019.
- [26] WAYLAND, B. B.; PENG, C.-H.; FU, X.; LU, Z.; FRYD, M. Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins. **Macromolecules**. v. 39, p. 8219–8222, 2006.
- [27] HURTGEN, M.; DEBUIGNE, A.; JÉROME, C.; DETREMBLEUR, C. Solving the Problem of Bis(acetylacetonato)cobalt(II)-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Acrylic Esters. **Macromolecules**. v. 43, p. 886–894. 2010.
- [28] RIGA, B. A.; NEVES, M. D.; MACHADO, A. E. H.; ARAÚJO, D. M. S.; SOUZA, J. R.; NASCIMENTO, O.R.; SANTANA, V. T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CARVALHO-JR, V. P.; GOI, B. E. Synthesis of cobalt(II)-a-diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Inorganica Chimica Acta**. v. 471, p. 620-629. 2018.

- [29] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blucher. 1999.
- [30] KEMMITT, R. D. W. **Chemistry of the elements**. Endeavour, v. 10, p. 102, 2004.
- [31] RUSSEL, J. B. Química Geral. V. 2, 2 ed., São Paulo: Pearson Makron Books. 1994.
- [32] ZHAO, Y.; YU, M.; ZHANG, S.; LIU, Y.; FU, X. **Macromolecules**, v. 47, p. 6238-6245. 2014.
- [33] ZHAO, Y.; ZHANG, S.; WU, Z.; LIU, X.; ZHAO, X.; PENG, C.; FU, X. **Macromolecules**, v. 48, p. 5132-5139. 2015.
- [34] HU, X.; ZHU, N.; GUO, K. Advances in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. **Advances in Polymer Technology**. 2019.
- [35] CHEN, M.; ZHONG, M.; JOHNSON, J. A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 116, p. 10167-10211. 2016.
- [36] ZHAO, Y.; ZHANG, S.; WU, Z.; LIU, X.; ZHAO, X.; PENG, C.; FU, X.. A well-defined, versatile photoinitiator (salen)Co-CO₂CH₃ for visible light-initiated living/controlled radical polymerization. **Chem. Sci.**, v. 6, p. 2979-2988. 2015.
- [37] FOUASSIER, J. P.; LALEVÉE, J.; Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, reactivity, and efficiency. **Wiley-VCH**. 2012.
- [38] YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. **Macromolecules**. V. 43, p. 6245–6260. 2010.
- [39] ANDRZEJEWSKA, E.; GRAJEK, K. Recent Advances in Photo-Induced Free-Radical Polymerization. **Polymer Science**. 2017.
- [40] PEINADO, C.; ALONSO, A.; CATALINA, F.; SCHNABEL, W. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin. A real time FTIR study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 85-91, 2001.
- [41] HOFSLÖKKEN, N. U.; SKATTEBOL, L. Convenient method for the *ortho*-formylation of phenols. **Acta Chemica Scandinavica**, p. 259-262, 1999.
- [42] HANSEN, T. V.; SKATTEBOL, L. *Ortho*-formylation of phenols; preparation of 3-bromosalicylaldehyde. **Organic Syntheses**, vol. 82, p. 64-68, 2005.
- [43] COZZI, P. G. **Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects**. 2004.
- [44] COSTA, P. R. R.; FERREIRA, V. F.; ESTEVES, P. M.; VASCONCELLOS, M. L. A. **Ácidos e Bases em Química Orgânica**. Porto Alegre: Editora Bookman: 2012.

- [45] NAEIMI, H; MORADIAN, M. Synthesis and characterization of nitro-Schiff bases derived from 5-nitro-salicylaldehyde and various diamines and their complexes of Co(II). **Journal of Coordination Chemistry**. p.156-162, 2010.
- [46] AFONSO, M. B. A. **Complexos de rutênio(II) coordenados à bases de Schiff derivadas de cicloalquilaminas como precursores catalíticos para ROMP de norborneno e ATRP de metacrilato de metila**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2017.
- [47] PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 2 ed. São Paulo: Cengage Learning. 2015.
- [48] CHEN, X.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; JIANG, Z.; SHI, G.; LI, Y.; SONG, Y. Preparation and nonlinear optical studies of a novel thermal stable polymer containing azo chromophores in the side chain. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 77, p. 223–228, 2008.
- [49] ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, p. 197–206, 2018.
- [50] DIETLIN, C.; TRINH, T. T.; SCHWEIZER, S.; GRAFF, B.; MORLET-SAVARY, F.; NOIROT, P. A.; LALEVÉE, J. Rational Design of Acyldiphenylphosphine Oxides as Photoinitiators of Radical Polymerization. **Macromolecules**, p.7886–7893, 2019.
- [51] RUHLAND, K.; HABIBOLLAHI, F.; HORNY, R. Quantification and elucidation of the UV-light triggered initiation kinetics of TPO and BAPO in liquid acrylate monomer. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019.
- [52] SVIDCHENKO, E. A.; SIGAN, A. L.; KUZNETSOV, A. A. Photoinitiated Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of the CoII(salen) Complex. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019. **Doklady Akademii Nauk**, Vol. 454, No. 4, p. 424–427, 2014.
- [53] ZHAO, Y.; ZHANG, S.; WU, Z.; LIU, X.; ZHAO, X.; PENG, C.; FU, X. Visible-Light-Induced Living Radical Polymerization (LRP) Mediated by (salen)Co(II)/TPO at Ambient Temperature. **Macromolecules**. 2015.
- [54] GOI, B. E. **Estudo de polimerização fotoiniciada por corantes em diferentes meios**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.
- [55] DEBUIGNE, A.; JÉROME, C.; DETREBLEUR, C. Organometallic-Mediated Radical Polymerization of ‘Less Activated Monomers’: Fundamentals, Challenges and Opportunities. **Polymer**. 2017.
- [56] PENG, C. H.; YANG, T. Y.; ZHAO, Y.; FU, X. Reversible deactivation radical polymerization mediated by cobalt complexes: recent progress and perspectives. **Org. Biomol. Chem**. Vol.12, p. 8580. 2014.

- [57] DEBUIGNE, A.; POLIB, R.; JÉROME, C.; JÉROME, R.; DETREBLEUR, C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. **Progress in Polymer Science**. vol. 34, p. 211-239. 2009.
- [58] PENG, C.; YANG, T.; ZHAO, T; FU, X. Reversible deactivation radical polymerization mediated by cobalt complexes: recent progress and perspectives. **Org. Biomol. Chem.**, V. 12, p. 8580–8587. 2012.
- [59] MIAO, X.; ZHU, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, W.; ZHU, X.; ZHU, J. Photo-Induced Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. **Polymer Chemistry**. 2013.
- [60] ZHAO, Y.; ZHANG, S.; WU, Z.; LIU, X.; ZHAO, X.; PENG, C. H.; FU, X. Visible-Light-Induced Living Radical Polymerization (LRP) Mediated by (salen)Co(II)/TPO at Ambient Temperature. **Macromolecules**. 2015.
- [61] SILVA, Y. F. **Polimerização Radicalar de Acetato de Vinila Mediada por Novos Complexos de Co(II) Coordenados à Bases de Schiff Não Simétricas**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2019