



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Câmpus de São José do Rio Preto

Kathia Hennes Lira

**OMRP Fotocontrolada por complexos de Mn (II) coordenados a
bases de Schiff não-simétricas e simétricas**

São José do Rio Preto
2022

Kathia Hennes Lira

**OMRP Fotocontrolada por complexos de Mn (II)
coordenados a bases de Schiff não-simétricas e simétricas**

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: CAPES

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

São José do Rio Preto
2022

L768o	Lira, Kathia Hennes OMRP Fotocontrolada por complexos de Mn (II) coordenados a bases de Schiff não-simétricas e simétricas / Kathia Hennes Lira. -- São José do Rio Preto, 2022 121 p. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientadora: Beatriz Eleutério Goi Coorientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior 1. OMRP-fotocontrolada. 2. complexos de manganês (II). 3. bases de Schiff. I. Título.
-------	--

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Kathia Hennes Lira

**OMRP Fotocontrolada por complexos de Mn (II) coordenados a
bases de Schiff não-simétricas e simétricas**

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: CAPES

Comissão Examinadora

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

Prof^a. Dr^a. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro
USP – São Carlos

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

São José do Rio Preto
28 de junho de 2022

AGRADECIMENTOS

Como não poderia deixar de ser, ao Deus de infinita bondade de onde tudo provém e para onde tudo concorre, que dispôs o Universo com tamanha beleza e ordem e nos proporcionou contemplar esta perfeição de maneira mais minuciosa através da ciência.

Aos meus pais Juscelino e Neide, quem em sua simplicidade, fizeram tudo o que estava ao seu alcance para me formar como pessoa e sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu esposo Venicius, meu melhor amigo e apoiador em todos os momentos.

À minha orientadora professora Beatriz, que com seu olhar sempre muito humano me acolheu como orientanda sempre com muita confiança. E ao meu coorientador professora Valdemiro, também por sua confiança.

Aos meus colegas de laboratório, que contribuíram para que esta jornada tenha sido muito mais prazerosa e leve, dividindo muitas xícaras de café e pães de queijo. Destaco entre eles, Patrik, Camila, Naralyne e Larissa, que muito me ajudaram em minha incipiência na parte experimental.

Ao programa de pós-graduação-Ibilce.

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

“Assim, os elementos entre si se harmonizavam, como na harpa, em que as notas modificam a natureza do ritmo, conservando, todavia, o mesmo tom.”

Sabedoria de Salomão 19,18.

RESUMO

Em vista da importância e do crescente uso de técnicas de polimerização radicalar controlada, este trabalho propõe a síntese, caracterização e aplicação de complexos de manganês (II) como mediadores deste tipo de reação.

Utilizando-se como precursores o 3-*terc*-butil-salicilaldeído e o 3-etóxi salicilaldeído, obteve-se quatro bases de Schiff, sendo duas delas não-simétricas, Salen-*terc*-butil e Salen-etóxi e duas simétricas, Salen-di-*terc*-butil e Salen-di-etóxi, as quais em seguida foram coordenadas ao metal manganês mediante a reação com o cloreto de manganês ($MnCl_2$), obtendo assim os complexos $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$, $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$, $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$ e $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$.

Os ligantes de base de Schiff foram caracterizados por RMN, os complexos por Maldi-Tof e ambos por FTIR e UV-Vis.

Todos os quatro complexos foram aplicados como mediadores em reações de fotopolimerização radicalar mediada por organometálicos (*foto-OMRP*) utilizando-se como monômero o acetato de vinila e como iniciador TPO. Os ensaios foram conduzidos em fotorreator a temperatura controlada de 25°C, variando-se as concentrações de monômero e iniciador. A condição que apresentou os melhores resultados de conversão e índice de polidispersidade para cada complexo foi aplicada em um estudo cinético com retirada de alíquotas a cada 10 minutos, deste modo, foi possível uma avaliação da efetividade de cada um dos complexos na mediação das reações de fotopolimerização.

Todos os complexos mostraram eficiência na mediação das reações de *foto-OMRP*.

Palavras-chave: OMRP-fotocontrolada. Complexos de manganês (II). Bases de Schiff.

ABSTRACT/ RESUMEN/ RÉSUMÉ

In view of the importance and increasing use of controlled radical polymerization techniques, this work proposes the synthesis, characterization, and application of manganese (II) complexes as mediators of this type of reaction.

Using 3-*tert*-butyl-salicylaldehyde and 3-ethoxy salicylaldehyde as precursors, four Schiff bases were obtained, two of them non-symmetrical, Salen-*tert*-butyl and Salen-ethoxy, and two symmetrical, Salen-di-*tert*-butyl and Salen-di-ethoxy, which were then coordinated to the manganese metal by reaction with manganese chloride (MnCl_2), thus obtaining the complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-}i\text{tert-butyl})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i\text{tert-butyl})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-ethoxy})]$ and $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-ethoxy})]$.

Schiff base ligands were characterized by NMR, complexes by Maldi-Tof and both by FTIR and UV-Vis.

All four complexes were applied as mediators in Organometallic Mediated Radical Polymerization reactions (*photo*-OMRP) using Vinyl Acetate as monomer and TPO as initiator. The tests were conducted in a photoreactor at a controlled temperature of 25°C, varying the concentrations of monomer and initiator. The condition that presented the best results of conversion and polydispersity index for each complex was applied in a kinetic study with withdrawal of aliquots every 10 minutes, in this way, it was possible to evaluate the effectiveness of each of the complexes in the mediation of the reactions of photopolymerization.

All complexes showed efficiency in mediating photo-OMRP reactions.

Keywords: Photocontrolled-OMRP. Manganese complexes (II). Schiff bases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).	14
Figura 2. Descrição básica das técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (CRP).	16
Figura 3. Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por organometálicos.	18
Figura 4. Mecanismo foto-OMRP.	23
Figura 5. Ilustração da rota de síntese do aldeído funcionalizado.	32
Figura 6. Primeira etapa da síntese do aldeído funcionalizado.	32
Figura 7. Segunda etapa da síntese do aldeído funcionalizado.	33
Figura 8. Terceira etapa da síntese do aldeído funcionalizado.	33
Figura 9. Ilustração da síntese das bases de Schiff não simétricas.	34
Figura 10. Ilustração da síntese da base de Schiff não simétrica com a 1,3-diaminopropano, o 3-terc-butil-salicilaldeído/3-etóxisalicilaldeído e o salicilaldeído.	35
Figura 11. Ilustração da síntese das bases de Schiff simétricas.	36
Figura 12. Ilustração da síntese da base de Schiff simétrica com a 1,3-Diaminopropano e o 3-terc-butil-salicilaldeído.	36
Figura 13. Ilustração da síntese dos complexos metálicos de Mn coordenados às bases de Schiff não-simétricas e simétricas.	37
Figura 14. Ilustração da síntese dos complexos não-simétricos.	38
Figura 15. Ilustração da síntese dos complexos simétricos.	38
Figura 16. Ilustração das estruturas dos ligantes e complexos obtidos a partir do 3-terc-butil-salicilaldeído.	39
Figura 17. Ilustração das estruturas dos ligantes e complexos obtidos a partir do 3-etóxisalicilaldeído.	39
Figura 18. Ilustração do processo da reação de foto-OMRP.	42
Figura 19. Imagem do fotorreator com a lâmpadas de 390nm e 400-820nm.	43
Figura 20. Ligantes com 1,3-propanodiamina. (a) <i>Salen-terc-butil</i> . (b) <i>Salen-di-terc-butil</i> . (c) <i>Salen-etóxi</i> . (d) <i>Salen-di-etóxi</i>	44

Figura 21. Complexos. (a) Complexo $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ (b) Complexo $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$ (c) Complexo $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$. (d) Complexo $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$	45
Figura 22. Espectro de FTIR para o 3-terc-butil-salicilaldeído.	46
Figura 23: Espectro FTIR dos aldeídos utilizados como precursores dos ligantes.	47
Figura 24. Espectros de FTIR para os dois ligantes com o terc-butil-salicilaldeído: Salen terc-butil e Salen-di-terc-butil.	47
Figura 25. Espectros de FTIR para os dois ligantes com o 3-etóxisalicilaldeído: Salen etóxi e Salen-di-etóxi.	48
Figura 26: Espectro FTIR complexo não-simétrico de manganês $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ com seu respectivo ligante Salen-terc-butil.	49
Figura 27: Espectro FTIR complexo simétrico de manganês $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$ com seu respectivo ligante Salen-di-terc-butil.	50
Figura 28: Espectro FTIR complexo não-simétrico de manganês $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$ com seu respectivo ligante Salen-etóxi.	51
Figura 29: Espectro FTIR complexo simétrico de manganês $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ com seu respectivo ligante Salen-di-etóxi.	52
Figura 30. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico <i>Salen-terc-butil</i> com seu respectivo complexo com manganês $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$. (Normalizado).	54
Figura 31. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico Salen-di-terc-butil com seu respectivo complexo com manganês $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$. (Normalizado).	56
Figura 32. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico Salen-etóxi com seu respectivo complexo com manganês $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$. (Normalizado).	57
Figura 33. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico Salen-di-etóxi com seu respectivo complexo com manganês $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$. (Normalizado).	59
Figura 34. Espectro RMN 1H para o ligante não-simétrico Salen-terc-butil.	61
Figura 35. Espectro RMN 1H para o ligante não-simétrico Salen-di-terc-butil.	62
Figura 36. Espectro RMN 1H para o ligante não-simétrico Salen-etóxi.	63
Figura 37. Espectro RMN 1H para o ligante não-simétrico Salen-di-etóxi.	64
Figura 38. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).	66

Figura 39. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico [Mn ^{II} (Salen-etóxi)] em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).	67
Figura 40. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico [Mn ^{II} (Salen-di-etóxi)] em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).	68
Figura 41. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico [Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).	69
Figura 42. Voltamograma cíclico do complexo [Mn ^{II} (Salen-terc-butil)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N ₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	70
Figura 43. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo [Mn ^{II} (Salen-terc-butil)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N ₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s ⁻¹ . Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.	71
Figura 44. Voltamograma cíclico do complexo [Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N ₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹	72
Figura 45. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo [Mn ^{II} (Salen-terc-butil)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N ₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s ⁻¹ . Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.	73
Figura 46. Voltamograma cíclico do complexo [Mn ^{II} (Salen-etóxi)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) como eletrólito suporte em	

atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹. 74

Figura 47. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo [Mn^{II}(Salen-etóxi)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s⁻¹. Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 75

Figura 48. Voltamograma cíclico do complexo [Mn^{II}(Salen-di-etóxi)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹. 76

Figura 49. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo [Mn^{II}(Salen-di-etóxi)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s⁻¹. Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 77

Figura 50. Voltamograma cíclico dos complexos: [Mn^{II}(Salen-terc-butil)], [Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)], [Mn^{II}(Salen-etóxi)], [Mn^{II}(Salen-di-etóxi)] em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C. 78

Figura 51. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico [Mn^{II}(Salen-terc-butil)] na razão de TPO/[Mn^{II}(Salen-terc-butil)] /VAc de 1/1/900 a 25°C: Alíquota inicial t₀ e alíquota final t₁₆ (Esquerda) e diminuição da concentração de monômero de t₀ a t₁₆ (Direita). 83

Figura 52. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn^{II}(Salen-terc-butil)] na razão de

TPO/[Mn ^{II} (Salen- terc-butil)] /VAc de 1/1/900 a 25°C por 200 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo (Direita).	84
Figura 53. Dependência da velocidade de polimerização (Rp) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn ^{II} (Salen-terc-butil)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-terc-butil)] /VAc de 01/1/900 a 25°C por 200 minutos.	85
Figura 54. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo simétrico [Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] /VAc de 0,6/1/600 a 25°C: Alíquota inicial t ₀ e alíquota final t ₁₆ e diminuição da concentração de monômero de t ₀ a t ₁₂	87
Figura 55. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo (Direita).	88
Figura 56. Dependência da velocidade de polimerização(Rp) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-di-terc-butil)] /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos.	90
Figura 57. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico [Mn ^{II} (Salen-etóxi)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-etóxi)] /VAc de 0,6/1/300 a 25°C: Alíquota inicial t ₀ e alíquota final t ₁₆ e diminuição da concentração de monômero de t ₀ a t ₁₄	92
Figura 58. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn ^{II} (Salen-etóxi)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-etóxi)] /VAc de 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo (Direita).	93
Figura 59. Dependência da velocidade de polimerização(Rp) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo [Mn ^{II} (Salen-etóxi)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-etóxi)]/VAc de 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos.	94
Figura 60. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico [Mn ^{II} (Salen-di-etóxi)] na razão de TPO/[Mn ^{II} (Salen-di-etóxi)] /VAc de 0,6/1/600 a 25°C: Alíquota inicial t ₀ e alíquota final t ₁₇ e diminuição da concentração de monômero de t ₀ a t ₁₇	96

Figura 61. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]^0/[VAc]^t)$ com a variação do tempo (Direita).....	97
Figura 62. Dependência da velocidade de polimerização(R_p) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos.	98
Figura 63. Ilustração da proposta de mecanismo de clivagem do iniciador TPO..	101
Figura 64. Esquema ilustrativo das possíveis etapas da reação de foto-OMRP mediada pelos complexos de Manganês(II) utilizando-se o TPO como iniciador..	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados.....	24
Tabela 2. Variação das razões de iniciador, complexo e monômero nas reações de foto-OMRP.	41
Tabela 3: Grupos identificados no espectro FTIR.....	53
Tabela 4. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante Salen-terc-butil e o complexo $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$	55
Tabela 5. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante Salen-di-terc-butil e o complexo $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$	57
Tabela 6. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante Salen-etóxi e o complexo $[Mn^{II}(\text{Salen-etóxi})]$	58
Tabela 7. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante Salen-di-etóxi e o complexo $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$	60
Tabela 8. Hidrogênios identificados por RMN 1H para o ligante Salen-terc-butil.	61
Tabela 9. Hidrogênios identificados por RMN 1H para o ligante Salen-di-terc-butil.	63
Tabela 10. Hidrogênios identificados por RMN 1H para o ligante Salen-etóxi.	64
Tabela 11. Hidrogênios identificados por RMN 1H para o ligante Salen-di-etóxi.	65
Tabela 12. Valores de potencial anódico, catódico, potencial de meia onda, variação de potencial e razão entre as correntes anódica e catódica para os complexos de manganês.....	79
Tabela 13. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo não-simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ a 25°C.	80
Tabela 14. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ a 25°C.	80
Tabela 15. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo não-simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-etóxi})]$ a 25°C.	81
Tabela 16. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ a 25°C.	81
Tabela 17. Melhores razões de $[TPO/Mn^{II}/VAc]$ para cada complexo.	82
Tabela 18. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ na razão molar TPO $/[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]/VAc$ de 1/1/900 a 25°C por 200 minutos.....	82

Tabela 19. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar TPO / $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ / VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos.....	86
Tabela 20. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo não-simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-etóxi})]$ na razão molar TPO / $[Mn^{II}(\text{Salen-etóxi})]$ / VAc 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos.....	91
Tabela 21. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ na razão molar TPO / $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ / VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos.	95
Tabela 22. Razões e valores médios para os complexos $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$, $[Mn^{II}(\text{Salen-etóxi})]$, $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ e $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$	99

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-etóxi	Ligante Salen tetradentado étoxi não-simétrico
Salen-di-etóxi	Ligante Salen tetradentado etóxi simétrico
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 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	13
1.1. Polimerização radicalar versus Polimerização Radicalar Controlada/Viva (CRP/LRP).....	13
1.2. Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos(OMRP) e Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP).....	17
1.3. Bases de Schiff	19
1.4.Limitações do uso do cobalto em OMRP e uso do manganês como alternativa.....	20
1.5. Foto-OMRP	22
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivo geral	24
2.2. Objetivos específicos	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Reagentes	24
3.2. Procedimento para retirada do inibidor do monômero Acetato de Vinila (VAc).....	25
3.3. Métodos	26
3.4. Equipamentos	26
3.5. Técnicas Instrumentais	26
3.5.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	26
3.5.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	28
3.5.3. Voltametria Cíclica (CV).....	28
3.5.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	28
3.5.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	30

3.5.6. Espectrometria de Massas MALDI-TOF	30
3.6. Procedimento Experimental	31
3.6.1. Síntese do salicilaldeído funcionalizado 3- <i>terc</i> -butil-salicilaldeído.	31
3.6.2. Síntese das bases de Schiff.....	34
3.6.2.1. Síntese das bases de Schiff não-simétricas <i>Salen-terc</i> -butil e <i>Salen</i> -etóxi.	34
3.6.2.2. Síntese das bases de Schiff simétricas <i>Salen</i> -di- <i>terc</i> -butil e <i>Salen</i> -di-etóxi.	35
3.7. Síntese dos complexos [Mn^{II}(Schiff)₂]	36
3.8. Fotopolimerização	40
3.9. Procedimento da <i>foto</i>-OMRP	40
3.9.1. Testes de <i>foto</i> -OMRP	40
3.9.2. Cinética <i>foto</i> -OMRP	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1. Síntese dos ligantes e complexos.....	43
4.2. Caracterização.....	45
4.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
4.2.1.1. FTIR do aldeído funcionalizado.....	45
4.2.1.2. FTIR dos ligantes e complexos.	47
4.2.2. Caracterização por espectrofotometria UV-Vis	53
4.2.2.1. UV-Vis dos ligantes e respectivos complexos.....	53
4.2.3. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H)	60
4.2.4. Caracterização por espectrometria de massas MALDI-TOF.....	65
4.2.5. Caracterização por Voltametria Cíclica	69
4.3. Reações de <i>foto</i>-OMRP	79
4.4. Estudo das razões molares de Iniciador/ComplexoMn^{II}/Monômero para as reações de <i>foto</i>-OMRP.....	79

4.4.1 Acompanhamento cinético de <i>foto</i> -OMRP	82
4.4.1.1. Complexo não-simétrico [MnII(<i>Salen-terc</i> -butil)]	82
4.4.1.2. Complexo simétrico [MnII(<i>Salen-di-terc</i> -butil)].	86
4.4.1.3. Complexo não-simétrico [MnII(<i>Salen-etóxi</i>)]	91
4.4.1.4 Complexo simétrico [MnII(<i>Salen-di-etóxi</i>)].	94
4.4.2. Análise comparativa dos complexos	99
4.5. Proposta de mecanismo de <i>foto</i>-OMRP com complexo de manganês como mediador	101
5. CONCLUSÃO	103
REFERÊNCIAS.....	105

1. INTRODUÇÃO

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

No mundo no qual vivemos, sem dúvidas os polímeros desempenham papel essencial e estão espalhados pelas mais diversas áreas, desde simples roupas e utensílios plásticos, até próteses altamente tecnológicas. Deste modo, seus métodos de produção têm sido amplamente estudados e aperfeiçoados. Dentre esses métodos a polimerização radicalar tem sido um dos métodos mais utilizados, inclusive a nível industrial. Sendo um método extremamente versátil o qual pode ser aplicado a vários monômeros vinílicos, com estrutura do tipo $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ (R_1 , R_2 vários grupos funcionais). [1] Além disso, esta requer condições experimentais simples e pode ser usada em uma larga faixa de temperatura, não exigindo pressões elevadas ou outras condições de maior cuidado, a não ser a remoção de oxigênio e impurezas do sistema, que capturam os radicais livres e inibem a polimerização. Assim, a polimerização radicalar oferece a possibilidade de preparar polímeros em grande escala com uma enorme variedade de propriedades.

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

Dada a relevância deste método de polimerização na indústria de polímeros, assistiu-se na última década a um avanço considerável na investigação e no desenvolvimento de mecanismos de polimerização radicalar controlada e/ou “viva” (CRP/LRP *Controlled/Living Radical Polymerization*) que permitem definir as características do polímero e proceder a sua síntese de maneira controlada. [2] [3]

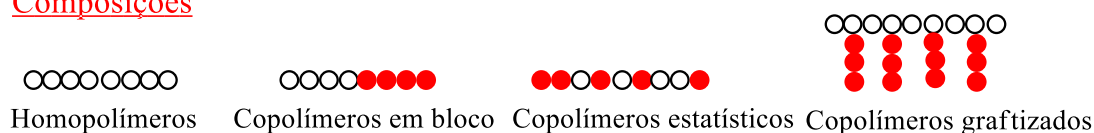
Uma polimerização “viva” é por definição aquela em que o crescimento da cadeia polimérica ocorre continuamente na ausência de reações de transferência de cadeia irreversível ou de terminação. [4]

O controle das características macromoleculares é um pré-requisito para a definição das propriedades macroscópicas dos polímeros que são utilizados nas seguintes áreas: nanotecnologia (eletrônica, ciência da computação), tecnologia de materiais (compatibilizantes, estabilizantes, adesivos, agentes de dispersão, elastômeros termoplásticos, materiais híbridos, etc.) e biomateriais (biopolímeros relacionados com o transporte de fármacos, etc.). [5] [6] [7] [8]

A Figura 1 ilustra algumas aplicações potenciais da polimerização radicalar controlada (CRP).

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

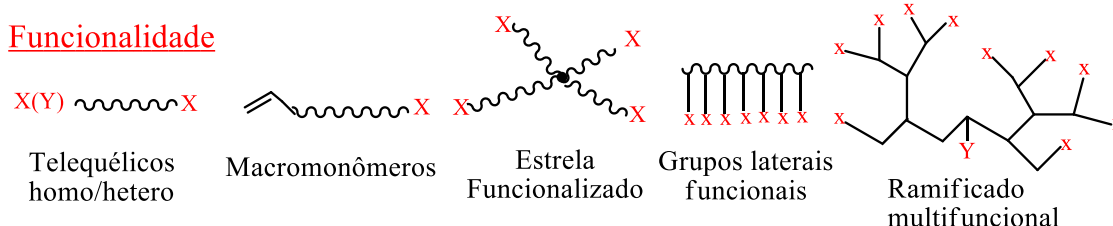
Composições



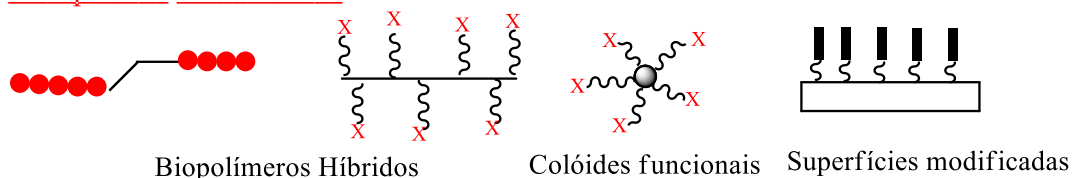
Arquitetura



Funcionalidade



Compósitos Moleculares



Os avanços mais recentes na área de materiais estão relacionados principalmente com o uso de reações orgânicas altamente eficientes e seletivas para que haja a modificação química da arquitetura polimérica. Esse sinergismo orgânica/polímero é

essencial para que grupos funcionais sejam introduzidos em locais certos nas cadeias poliméricas e assim ocorrer o controle da estrutura macromolecular. Essa combinação única permite sintetizar nanomateriais com alto grau de ordem estrutural e com propriedades bem definidas. [9] [10]

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

$$DP_n = \Delta [M] / [I]_0 \quad (1)$$

$$\Delta [M] = [M]_0 - [M] = [M]_0 \times \alpha \quad (2)$$

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

Os seguintes critérios são requeridos para que uma polimerização seja controlada/ “viva”: 1) apresentar cinética de primeira ordem; 2) um bom ajuste ao grau de polimerização predefinido DP_n ; 3) distribuição estreita de massas molares ($1,0 < \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1,5$) e 4) cadeias poliméricas ativas a partir das quais se pode continuar a polimerização com o mesmo ou com outro monômero.

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

radicalar mediada por organo-heteroatomo (*OHRP*) e polimerização reversível por transferência de iodo (*RITP*). [19] [20]

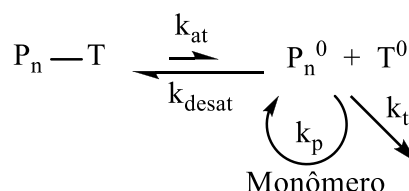
A Figura 2 descreve os mecanismos básicos das diferentes técnicas de CRP. [14]

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

Desativação Reversível por Acoplamento

NMP, OCRP

T = nitróxido, complexo de cobalto

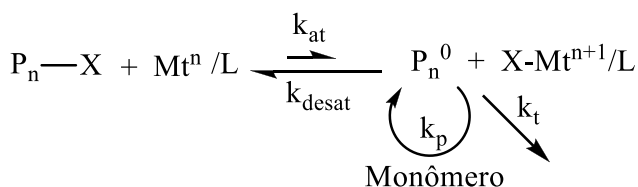


Desativação Reversível por Transferência de Átomo

ATRP

Mt = Cu, Ru, Ni, Fe, Mo....

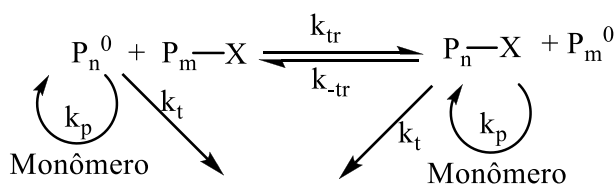
L = aminas, fosfinas



Desativação Reversível por Transferência de Átomo

RAFT/MADIX, (R)ITP, OHRP

- Adição-Fragmentação (S(C=S)Z)



- Transferência de Átomo ou Grupo (I, Te, Sb, Bi)

X = I, TeR, SbR₂, BiR₂, S(C=S)Z

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

Muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento da polimerização radicalar controlada/ “viva” (CRP) em condições ambientalmente favoráveis como, por exemplo, o uso de água como meio de polimerização, [23] [24] temperatura ambiente e redução do teor de metais em catalisadores utilizados em ATRP [25] que estão intimamente relacionados com a Química Verde.

1.2. Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos(OMRP) e Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP).

Compostos organometálicos da primeira série de transição têm atraído muita atenção devido à facilidade na clivagem homolítica da ligação metal-carbono que pode ocorrer em condições brandas, sejam térmicas ou fotolíticas.

Desde o começo do uso das reações OMRP, diferentes metais têm sido estudados, o primeiro a ser reportado foi o ródio em 1992 por Wayland et al. [26] Apesar de estudos envolvendo outros metais, como ferro [27] e molibdênio [26], de longe, o mais investigado em sistemas OMRP é o cobalto.

A técnica de polimerização radicalar mediada por cobalto (CMRP) foi reportada primeiramente em 1994 por Wayland et al. e Harwood et al. que utilizaram complexos de cobalto com ligantes porfirina e cobaloxima na polimerização radicalar de acrilatos. Também Gade et al. reportaram a eficiência do uso de complexos de cobalto(II) no controle de reações de polimerização de acrilatos. Por certo tempo, o uso destes complexos permaneceu restrito a monômeros acrílicos, observando-se baixa conversão na polimerização utilizando-se o acetato de vinila. Há alguns anos Jerome et al., reportaram o uso de complexos de cobalto(II) do tipo $\text{Co}(\text{acac})_2$ na polimerização com acetato de vinila, ainda apresentando certa dificuldade já que a falta de grupos estabilizantes resultou em uma alta reatividade dos radicais propagantes.

Apenas em 2005, Jerome et al. reportaram [28] sucesso no controle da polimerização radicalar do acetato de vinila mediada por complexo do tipo $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, com o aumento da temperatura e observando a necessidade de um maior período de indução. Os resultados foram satisfatórios tanto em conversão quanto no controle, indicado pelo índice de polidispersidade.

A aplicação de com complexos de cobalto na polimerização do acetato de vinila também foi reportada por nosso grupo por Riga et al., desta vez, com ligantes do tipo α -diiminicos, ainda com certa dificuldade no controle da reação. [29]

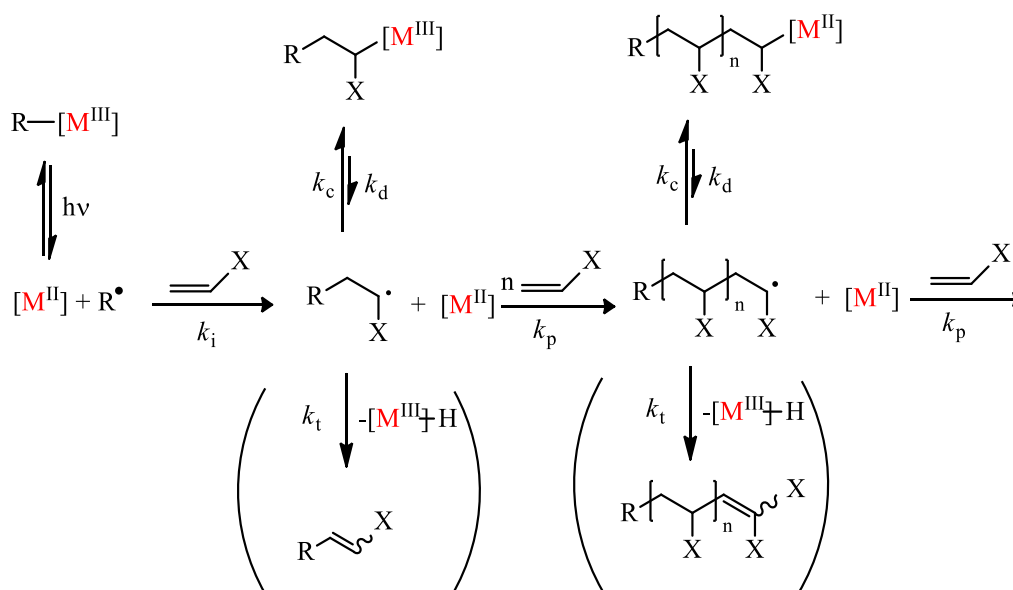
É interessante notar que a química dos complexos de Co, e que se aplica também aos complexos dos demais metais como Fe, Ni ou Mn está intimamente

relacionada com o “*Efeito do Radical Persistente*” (PRE). Esse conceito geral, identificado por Fischer [30] em 1986, se resume na formação altamente específica do produto de acoplamento cruzado (R_1-R_2) procedente do acoplamento entre um radical persistente ($R_1^\bullet$) e um radical transiente ($R_2^\bullet$) como consequência da auto-terminação dos radicais transientes (R_2-R_2) [30]. No estágio inicial da reação, uma pequena quantidade do radical transiente ($R_2^\bullet$) desaparece por auto-terminação enquanto o radical persistente ($R_1^\bullet$) se acumula no meio, favorecendo a formação do produto de acoplamento cruzado (R_1-R_2).

A característica desses complexos organometálicos(III) em apresentar um comportamento similar do “Efeito do Radical Persistente” tem sido amplamente explorada em síntese orgânica e, mais particularmente na formação da ligação carbono-carbono, conforme descrito na literatura. [31] [32]

Uma polimerização radicalar é considerada controlada quando as reações de terminação são negligenciáveis quando comparadas com as reações de propagação. Isso requer a presença de um agente capaz de desativar as cadeias em crescimento e minimizar suas concentrações instantâneas. No sistema OMRP, as espécies desativadoras que se ligam às cadeias em crescimento são os complexos metálicos. Além disso, a fim de limitar a quebra da cadeia de reações e obter polímeros bem definidos, as reações de transferência de cadeia também devem ser negligenciáveis. Um processo OMRP ideal pode ser esquematizado de acordo com a Figura 3.

Figura 3. Mecanismo geral da polimerização radicalar mediada por organometálicos.



A exposição dos complexos alquílicos e acílicos de complexos organometálicos(III) à luz ou calor desencadeia a clivagem homolítica e reversível da ligação M-C gerando um radical centrado no carbono e um complexo metálico(II) persistente. Por meio do tratamento fotolítico, a espécie pré-formada organometálica(III) sofre clivagem homolítica da ligação M-C e há a formação do “radical” persistente de metal de transição e um radical alquila transiente. O radical orgânico reativo se adiciona à primeira unidade monomérica e se inicia a polimerização. Na ausência de átomos de hidrogênio para a abstração nas cadeias poliméricas em crescimento, e dependendo das espécies de metal(II) escolhidas, a etapa de desidrometalização (k_{tr}) pode ser desconsiderada à custa da desativação temporária das cadeias radiculares pelo complexo metálico (k_c). Nesse estágio, as cadeias são consideradas como “dormentes” e as espécies radiculares podem ser regeneradas devido à fraca força de ligação M-C (k_d). As cadeias poliméricas podem, então, propagar (k_p) até a próxima desativação reversível. Em outras palavras, o processo OMRP pode ser visto como uma série de subseqüentes carbometalações de monômeros vinílicos. A concentração instantânea do radical deve ser sempre suficientemente baixa para evitar reações de acoplamento entre as cadeias, mas suficientemente alta para sustentar a polimerização. A força da ligação M-C, ditada pela escolha da estrutura do complexo metálico para um determinado monômero, é, portanto, um parâmetro chave.

1.3. Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos que contêm um grupo azometina ou imina ($C=N$), recebem esse nome em homenagem ao químico alemão Hugo Schiff, primeiro a reportar sua síntese em 1864. São normalmente obtidas a partir da reação de condensação de uma amina primária e um carbonil ativo. [33]

Devido a sua capacidade de formar complexos estáveis com a maioria dos metais de transição, as bases de Schiff têm sido bastante importantes nos estudos da química de coordenação. Se comportam como ligantes do tipo-L, ou seja, doadoras de par de elétrons, que são responsáveis pela estabilização da espécie metálica. Podem existir em diferentes valências, desde bidentadas, tridentadas e até tetradentadas. [34]

Devido a facilidade de sua síntese, versatilidade estrutural e a possibilidade da formação de complexos estáveis com diferentes metais, permite uma ampla gama de aplicações, desde catalisadores até fármacos com ação antibactericida, antifúngica e antitumoral. [35]

Dentre seus usos, tem se investigado a capacidade de seus complexos em atuarem como mediadores de reações de polimerização radicalar controlada, como visto, as bases de Schiff possuem a capacidade de formar complexos estáveis com metais de transição. Este tipo de ligante apresenta duas características que as tornam bastante viáveis de serem aplicadas neste tipo de sistema, elas tanto se coordenam ao metal por sítios contendo nitrogênio, ou seja, eletrodoadores, o que é ideal para metais como o manganês(II) que é um ácido de Lewis, quanto também apresentam a labilidade da ligação C-M necessária para mediação de reações OMRP.

Dois trabalhos recentes de nosso grupo destacam o uso de complexos de bases de Schiff com metais de transição na mediação de reações de polimerização controlada mediada por organometálicos. Oliveira et al. utilizaram complexos de bases de Schiff obtidas a partir da reação entre a Etilenodiamina, 3-*terc*-butil-salicilaldeído e salicilaldeído coordenados ao Co(II) na polimerização do monômero acrilato de butila utilizando-se como iniciador o TPO. [36] Já Bignardi et al. utilizaram três complexos também de Co(II) com bases de Schiff obtidas a partir da Etilenodiamina, o-fenilenodiamina e 1,2-cis,trans-ciclohexildiamina, 3-etóxisalicilaldeído e Salicilaldeído também na polimerização do acrilato de butila, tendo-se como iniciador o TPO. [37] Em ambos os trabalhos, nota-se a eficiência desses complexos na mediação das reações de polimerização, observando-se um bom controle.

1.4. Limitações do uso do cobalto em OMRP e uso do manganês como alternativa.

Mesmo diante de tantos estudos, o uso de complexos de cobalto em reações de polimerização com o monômero acetato de vinila ainda apresenta certas limitações, dentre elas o longo tempo de indução (tempo para que a polimerização se inicie de fato), certa dificuldade em aliar bons índices de conversão e boa uniformidade do polímero, e ainda, a necessidade do uso de solvente na tentativa de obter maior

controle, o que faz necessária mais uma etapa de purificação, além do maior impacto ambiental.

Diante deste cenário, o manganês surge como uma alternativa, já que como dito anteriormente apresenta, assim como o cobalto, o “*Efeito do Radical Persistente*” (PRE), é também bastante abundante na natureza, o que torna seu uso viável também do ponto de vista econômico.

O manganês é um metal de transição localizado no grupo 7 da tabela periódica com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, seu número e peso atômico são respectivamente 25 e 54,93 u. Ele existe em apenas uma espécie atômica, ^{55}Mn e é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, cerca de 1 g kg^{-1} . O Brasil tem a 2ª maior reserva de manganês do mundo cerca de $5,7 \times 10^8 \text{ t}$.

É um metal cinza escuro, duro e quebradiço, bastante reativo. Quando na forma de pó, se oxida lentamente pelo oxigênio atmosférico. Reage com água em temperatura ambiente, assim como se dissolve facilmente em soluções ácidas, dando origem ao íon Mn^{2+} .

O manganês exibe a particularidade de apresentar 11 estados de oxidação, que vão de 3^- a 7^+ , sendo encontrado mais facilmente na forma de Mn^{2+} e Mn^{7+} .

Sua configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, com a remoção dos elétrons do orbital 4s, produz um íon com configuração final d^5 , o orbital 3d semipreenchido é de grande estabilidade, sendo assim, o íon Mn^{2+} é estável tanto no estado sólido quanto em soluções ácidas. [38]

Age como ácido de Lewis forte quando nos estados de oxidação Mn^{2+} e Mn^{7+} , deste modo, tende a formar complexos com espécies doadoras de elétrons, bases de Lewis, como é o caso do nitrogênio, enxofre e ligantes óxidos. A natureza do ligante tem a capacidade de mudar o potencial de forma ampla dentro do estado de oxidação formal, assim o ambiente exerce grande influência nas tendências redox do manganês.

O estado de oxidação também influencia a geometria dos complexos, quando nos estados, 2^+ , 3^+ e 4^+ , pode-se coordenar a 5 ou 6 ligantes, dando origem a complexos octaédricos ou pirâmides quadráticas. Ou ainda quando em 2^+ , da origem à complexos tetraédricos. Os complexos formados são invariavelmente de spin alto. O Mn^{2+} de spin alto, possui 5 elétrons desemparelhados ocupando cada um dos orbitais d. [39]

Em trabalho recente, nosso grupo [40] foi o primeiro a reportar o uso de complexos de manganês em reações de polimerização controlada, utilizando-se como

monômero o acetato de vinila. Hashimoto et al. utilizaram complexos de manganês(II) coordenados à bases de Schiff.

Quanto aos resultados das polimerizações, nota-se que estes complexos apresentaram resultados de conversão e polidispersidade bastante satisfatórios, além de menor período de indução quando comparados aos complexos de cobalto, evidenciando assim, a viabilidade de sua aplicação nas reações de polimerização radicalar mediada por organometálicos. [41]

1.5. Foto-OMRP

Em vista do exposto, nos últimos anos, muitos esforços têm sido dedicados em melhorar o processo da polimerização OMRP. As técnicas de polimerização controlada fotoinduzidas estão recebendo cada vez mais atenção devido às suas vantagens inerentes, tais como: uso de reagentes ambientalmente favoráveis, baixa energia de ativação, facilidade na manipulação e condições brandas de reação.

Contrastando com o procedimento via térmico da OMRP, que exige altas temperaturas, as fotopolimerizações podem ser conduzidas a temperatura ambiente, além disso, ocorrem menos reações laterais como a transferência de cadeia. [42]

A fotopolimerização está entre as técnicas mais eficazes e vantajosas na produção de polímeros para revestimentos, adesivos, tintas, etc. Mesmo com alguns trabalhos já relatados na literatura, a OMRP fotoinduzida continua sendo um tema bastante desafiador.

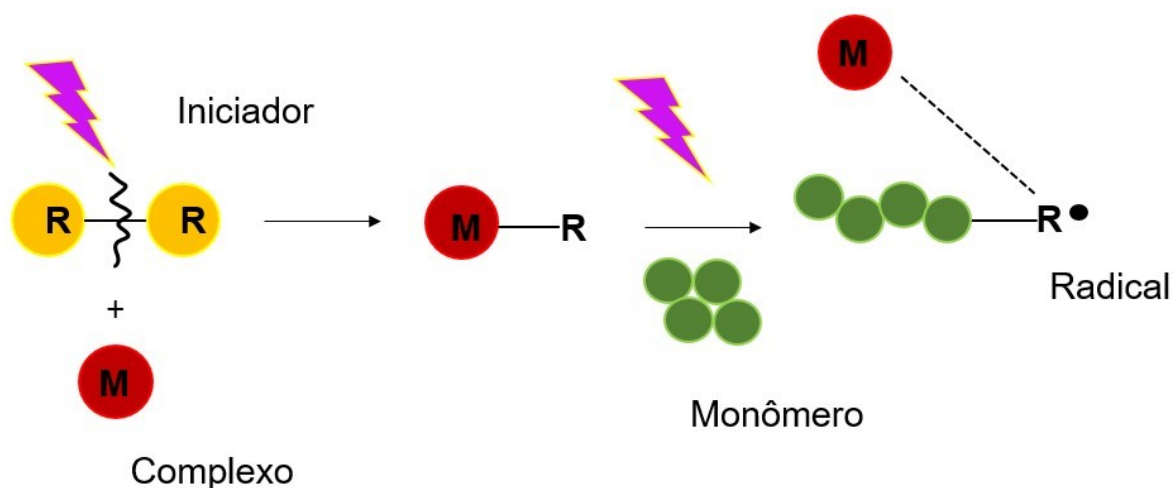
O impacto e os possíveis benefícios da fotoirradiação na maioria dos sistemas da CRP tem sido objeto de inúmeros estudos para superar algumas dificuldades específicas na ativação das espécies dormentes ou na geração *in situ* dos agentes controladores. [43] [44]

Para o caso específico da OMRP o uso da luz é particularmente atraente devido a fotolabilidade das ligações M-C. Assim, para este tipo de catálise, o número de radicais e a cinética de polimerização podem ser controlados através da modulação da intensidade de luz, o que pode proporcionar um controle espacial e temporal da polimerização radicalar “viva”.

Além das aplicações, tem se buscado também compreender o mecanismo, estudando as espécies químicas envolvidas no processo, acompanhando por diversos métodos, incluindo a espectroscopia no infravermelho em tempo real.

Uma reação de *foto-OMRP* pode ser resumida da seguinte maneira: Uma molécula em estado fundamental absorve um fóton ($h\nu$) de energia suficiente para excitar um elétron HOMO para um orbital de mais alta energia, após o relaxamento térmico, será produzida uma molécula de estado excitado singlete, ou seja, um radical R^* , que se propagará. Essa propagação ocorre continuamente até o avanço das cadeias de terminação e/ou esgotamento de radicais e monômero. [45]

Figura 4. Mecanismo *foto-OMRP*.



Fonte: Autoria própria.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar novos complexos de bases de Schiff com Mn (II) como fonte limpa de radicais para a fotopolimerização radicalar mediada por organometálicos (*foto-OMRP*).

2.2. Objetivos específicos

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

- Sintetizar as bases de Schiff não-simétricas e simétricas para serem utilizadas como ligantes nos complexos metálicos;
- Sintetizar os complexos metálicos de Mn(II) coordenados às bases de Schiff sintetizadas anteriormente;
- Avaliar a eficiência dos complexos de Mn(II) sintetizados como mediadores na *foto-OMRP* do monômero acetato de vinila;
- Investigar os mecanismos envolvidos nas reações de fotopolimerização;

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-<i>terc</i>-butilfenol	Sigma-Aldrich	≥99%
3-Etóxissalicilaldeído	Sigma-Aldrich	97%
Ácido clorídrico (HCl)	Synth	38%
Álcool isopropílico	Synth	99,5%

Álcool metílico	Vetec	99,5%
Cloreto de manganês tetra hidratado (MnCl₂.4H₂O)	Sigma-Aldrich	≥98%
Cloreto de magnésio anidro (MgCl₂)	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 (MgSO₄)	Synth	≥99,5%
Tetrahidrofurano(THF)	Sigma-Aldrich	≥99,9%
Trietilamina	Sigma-Aldrich	99%
Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoíla)fosfina (TPO)	Sigma-Aldrich	97%
Acetato de Vinila	Sigma-Aldrich	≥99%
1,2-Diaminociclohexano (mistura cis/trans)	Sigma-Aldrich	99%
1,3-Diaminopropano	Sigma-Aldrich	≥99%

3.2. Procedimento para retirada do inibidor do monômero Acetato de Vinila (VAc)

Em um funil de separação foi adicionado 50% em volume do monômero e 50% em volume de uma solução de NaOH 5% em três porções 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-se 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 cloreto de cálcio anidro (CaCl₂), e deixou-se em repouso por 3 horas, para a remoção da água. Após este

período, o monômero foi filtrado, adicionou-se peneira molecular para evitar qualquer possível acúmulo de água e foi armazenado no freezer.

3.3. Métodos

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seguindo técnicas de Schlenck. Para as caracterizações dos complexos, seja o material de partida ou no curso da reação, empregou-se principalmente Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectrofotometria UV-Vis. Para os complexos, realizou-se também análises em Espectrômetro de Massas MALDI-TOF. Os polímeros foram caracterizados principalmente por Cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.4. Equipamentos

- 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. Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se da espectrometria no infravermelho para a identificação de grupos químicos presentes tanto nos ligantes quanto nos complexos sintetizados. 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). Foram feitas então as atribuições das bandas referentes aos principais grupos. A técnica também é utilizada para monitorar a conversão e prever a cinética das reações de fotopolimerização. Na indústria é utilizada para determinar a porcentagem final de conversão do monômero [46], além da já citada determinação da estrutura através dos tipos de ligação identificada.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier nos permite obter de maneira rápida, simples e relativamente sensível, amostras de todo o tipo, seja ela sólida, líquida e até gasosa. Neste tipo de análise, a amostra é submetida à radiação infravermelha, que impacta as vibrações moleculares. Como cada ligação tem uma vibração específica, os dados de absorção e transmissão permitem identificar os grupos presentes. [47]

A conversão pode ser avaliada através da mudança na absorção no infravermelho que por sua vez é proporcional à concentração do monômero. Desde modo os dados cinéticos podem ser obtidos em tempo real, através da tiragem de alíquotas em intervalos determinados. [48] No caso do monômero utilizado, acetato de vinila, observa-se especificamente a banda referente ao estiramento da ligação vinílica que aparece na região de 1645 cm^{-1} , o seu desaparecimento indica a formação do polímero, ou seja, o avanço da reação. Deste modo a porcentagem de conversão é calculada a partir da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (3)$$

Onde A_0 é a absorbância inicial na frequência da ligação de interesse e A_t é a 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 4:

$$Rp = [X] \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

Onde $[X]$ é a concentração inicial de duplas ligações carbono-carbono em mol L^{-1} .

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 diclorometano. Foram utilizadas cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 700 a 200 nm. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.

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 na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ 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 solubilizadas em THF e filtradas em filtros descartáveis de teflon ($\varnothing$ poros = 0,45 μ m). O volume injetado foi de 20 μ L.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é um dos métodos mais utilizados de separação e análise de materiais poliméricos. Neste tipo de análise, a separação ocorre pela diferença de tamanho e forma entre as moléculas. A fase estacionária é composta por partículas com poros de tamanhos diversos. As macromoléculas menores penetram nos poros e ficam retidas na coluna por um tempo maior enquanto as macromoléculas maiores atravessam a coluna mais rapidamente. Este método também pode ser chamado de 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 independentemente de sua estrutura ou tamanho, é representada pela Equação 5.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (5)$$

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 6, depende do número e da massa de cada molécula presente na solução:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (6)$$

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 $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$, define a polidispersidade da amostra polimérica, quanto maior for o valor, mais heterogêneo é o polímero, maior diferença entre as cadeias poliméricas. Quanto mais próximo de 1

for o valor, mais similares são as cadeias poliméricas, ou seja, mais uniforme é o polímero. [49] [50]

3.5.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

A Ressonância Magnética Nuclear, ou simplesmente, RMN, é uma técnica de caracterização avançada que é utilizada na determinação da estrutura de uma molécula em nível atômico. É baseada no fato de que todo núcleo atômico é eletricamente carregado e possui múltiplos spins. Deste modo, aplicando-se um campo magnético externo, se cria a possibilidade de transferência de energia que, por sua vez, ocorre em uma frequência específica. Essa frequência depende de três fatores: do tipo de núcleo (^1H ou ^{13}C); do ambiente químico, ou seja, dos átomos que o rodeiam e da localização dos núcleos no campo magnético. Quando o spin do núcleo retorna ao seu estado fundamental, ocorre a emissão de energia na mesma frequência, gerando um sinal que é detectado e fornece o espectro RMN do núcleo correspondente, deste modo, realiza-se a identificação da amostra. [51]

3.5.6. Espectrometria de Massas MALDI-TOF

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 uma 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). E no espectrômetro Maldi Autoflex Max da central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

Este tipo de análise determina a massa de um componente. Para isso, realiza-se a ionização da amostra, que eletricamente carregada, vaporizada e então acelerada utilizando-se uma corrente de alta voltagem atinge o detector. Seu nome, MALDI diz respeito ao modo como é feita essa ionização, neste caso, por ionização de dessorção a laser assistida por matriz (*matrix-assisted laser desorption ionization*).

E TOF(*time of flight*) tempo de voo, diz respeito ao fato das partículas carregadas “voarem” pelo tubo através do detector. Como cada molécula possui uma massa específica, vão existir diferentes tempos de voo até atingir o detector, deste modo, de acordo com os parâmetros programados, é possível fazer a determinação da relação massa/carga(m/z). [52] [53]

3.6. Procedimento Experimental

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio seguindo técnicas de Schlenk.

3.6.1. Síntese do salicilaldeído funcionalizado 3-*terc*-butil-salicilaldeído.

A síntese do aldeído funcionalizado foi realizada de acordo com os procedimentos reportados na literatura. [54]

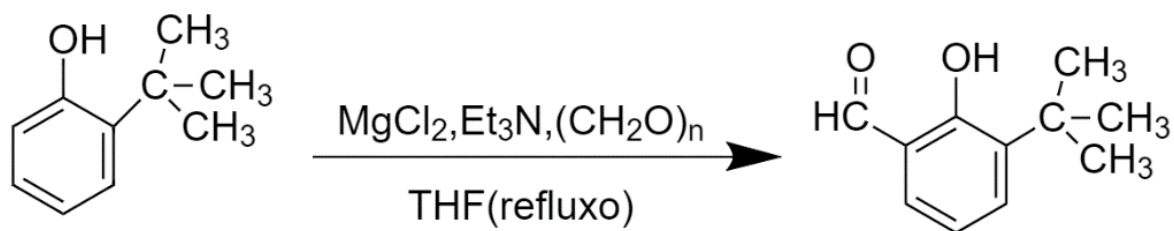
Utilizou-se de uma razão molar de 1:2,5:2:1,5 (2-*terc*-butilfenol/ paraformaldeído/ trietilamina / $MgCl_2$ anidro).

Por se tratar de uma síntese bastante sensível à presença de água, todos os reagentes foram previamente secos. O solvente, Tetrahidrofurano (THF) foi seco utilizando-se sódio metálico e posteriormente destilado. Os reagentes sólidos, $MgCl_2$ e paraformaldeído foram secos em dessecadora à vácuo com pentóxido de fósforo. A trietilamina foi seca com hidreto de sódio e posteriormente destilada.

Em um balão de duas bocas, adicionou-se 55,4 mmol $MgCl_2$ anidro e após 3 ciclos de vácuo/gás, adicionou-se sob atmosfera inerte e diluídos em 50 mL de THF, 74 mmol de trietilamina e 37 mmol de 2-*terc*-butilfenol. Após cessar a liberação de calor, adicionou-se 92,5 mmol de paraformaldeído, a mistura foi então aquecida a 70°C e mantida sob refluxo e agitação magnética por 24 horas. Após o tempo requerido, a mistura foi coletada à temperatura ambiente com HCl 5%, onde observou-se a mudança de coloração de amarelo para caramelo. Transferiu-se então a solução para um funil de separação, onde efetuou-se a lavagem com água destilada por quatro vezes e então o produto foi extraído em éter etílico. Por fim, para a secagem, adicionou-se $MgSO_4$ anidro e a secagem do solvente. O produto obtido foi um óleo de coloração marrom claro.

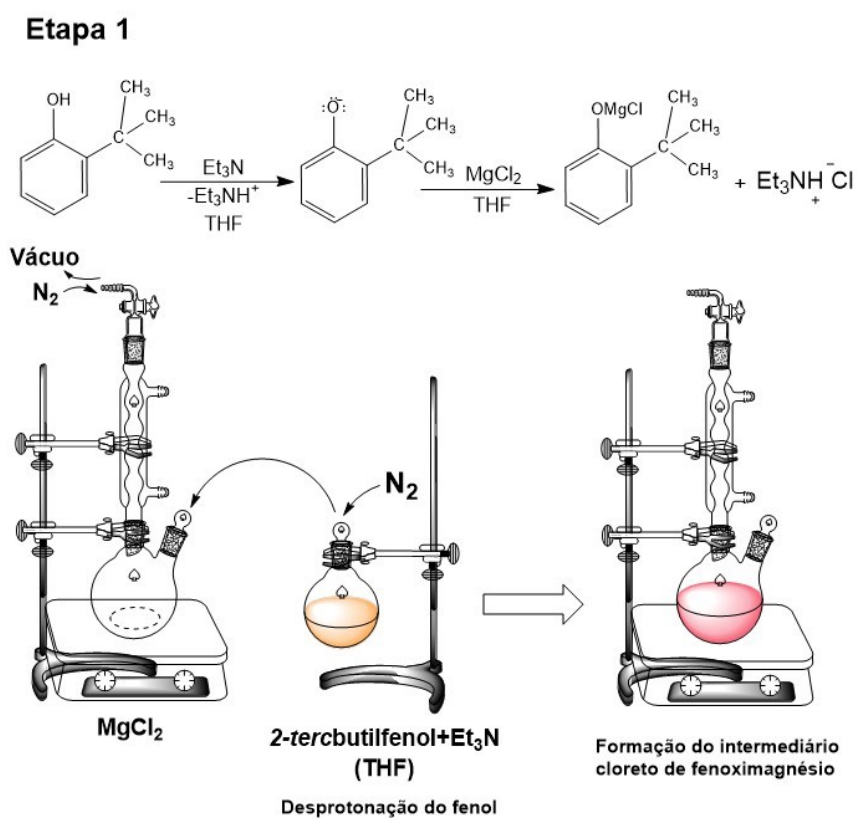
A síntese do aldeído está ilustrada nas Figuras 5,6,7 e 8.

Figura 5. Ilustração da rota de síntese do aldeído funcionalizado.



Fonte. Autoria própria.

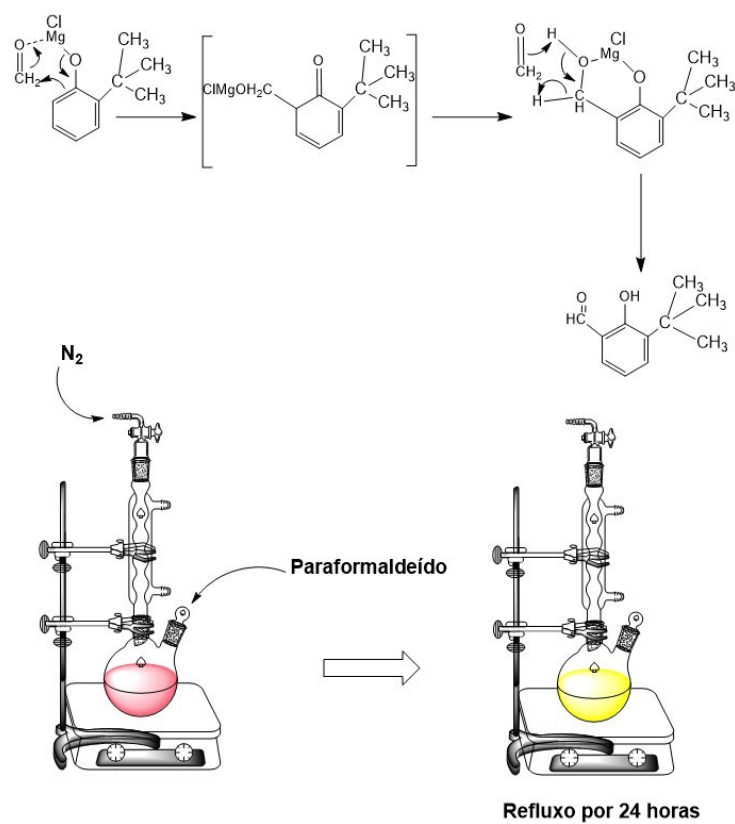
Figura 6. Primeira etapa da síntese do aldeído funcionalizado.



Fonte. Autoria própria.

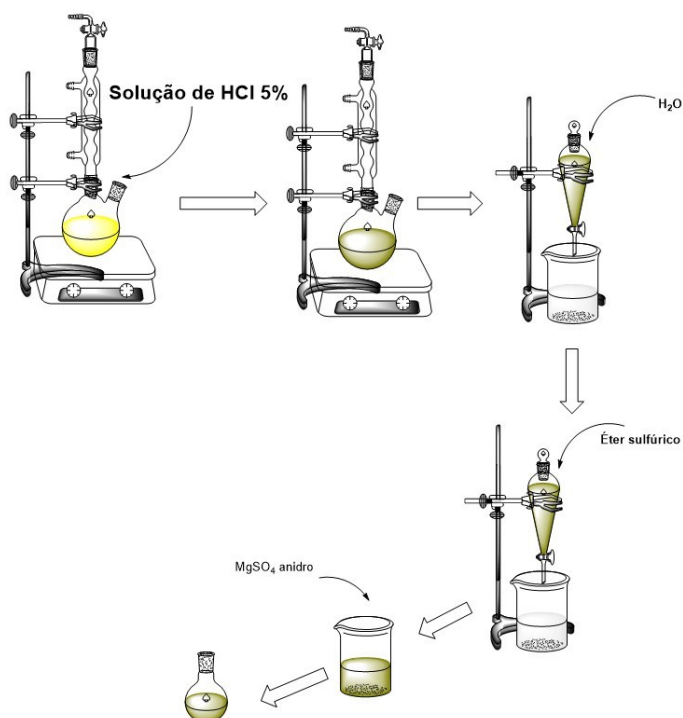
Figura 7. Segunda etapa da síntese do aldeído funcionalizado.

Etapa 2



Fonte. Autoria própria.

Figura 8. Terceira etapa da síntese do aldeído funcionalizado.



Fonte. Autoria própria.

3.6.2. Síntese das bases de Schiff.

3.6.2.1. Síntese das bases de Schiff não-simétricas *Salen-terc-butil* e *Salen-etóxi*.

A razão molar utilizada nesta síntese foi de 1:1:1.

Diluiu-se separadamente em três béqueres contendo 10 mL de metanol, 10 mmol da 1,3-diaminopropano, 10 mmol do aldeído funcionalizado e 10 mmol do salicilaldeído, colocando-os no freezer por cerca de 15 minutos.

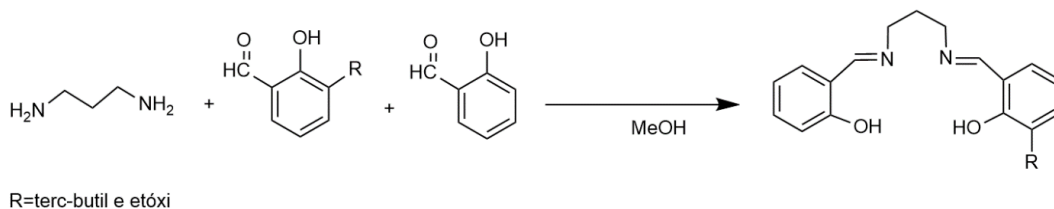
Em um balão em banho de gelo e agitação magnética, adicionou-se primeiramente a amina solubilizada em metanol, em seguida, gotejando-se lentamente o aldeído funcionalizado, ao fim de sua adição, também gotejando-se lentamente adicionou-se o salicilaldeído em metanol como ilustrado nas Figuras 9 e 10. Note-se que o aldeído funcionalizado, portanto, com maior impedimento estérico foi adicionado primeiramente. [55] [56] [36]

Em seguida, a mistura foi deixada sob refluxo (aproximadamente 65°C) e agitação magnética por cerca de 20 horas. Ao fim da reação, o produto obtido foi lavado com metanol e seco sob vácuo.

Os produtos obtidos, tanto a partir do 3-*terc*-butil-salicilaldeído quanto a partir do 3-etóxisalicilaldeído foram em forma de óleo, sendo o *Salen-terc-butil* de coloração escura, próximo de um marrom esverdeado e o *Salen-etóxi* de coloração âmbar.

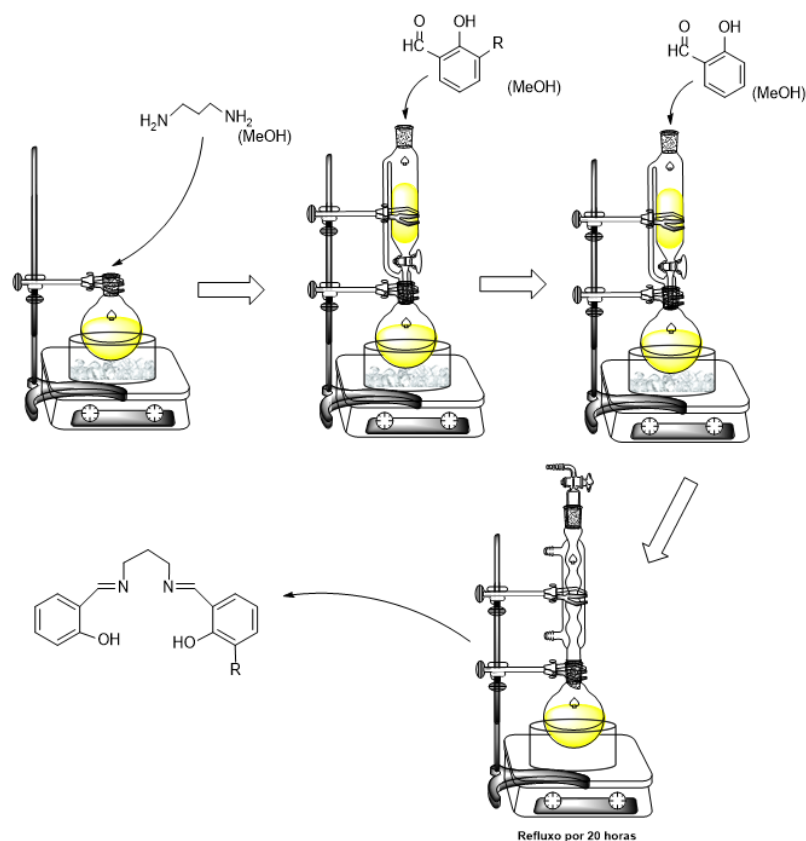
O procedimento se encontra ilustrado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9. Ilustração da síntese das bases de Schiff não simétricas.



Fonte. Autoria própria.

Figura 10. Ilustração da síntese da base de Schiff não simétrica com a 1,3-diaminopropano, o 3-*terc*-butil-salicilaldeído/3-etóxisalicilaldeído e o salicilaldeído.



R=*terc*-butil e etóxi

Fonte. Autoria própria.

3.6.2.2. Síntese das bases de Schiff simétricas *Salen-di-terc*-butil e *Salen-di-etóxi*.

Para se obter a base de Schiff simétrica, a razão molar foi de 2:1 (aldeído funcionalizado/ amina) .

Em um balão à temperatura ambiente, adicionou-se 50 mL de metanol, 10 mmol da 1,3-diaminopropano e 20 mmol do aldeído funcionalizado. A mistura foi deixada sob refluxo, aquecimento a 65°C e agitação magnética por 20 horas. Ao fim da reação, o produto obtido foi lavado com metanol e seco sob vácuo, como ilustrado nas Figuras 11 e 12.

O ligante obtido a partir do 3-*terc*-butil-salicilaldeído, *Salen-di-terc*-butil foi um óleo de coloração marrom escura. Já o ligante *Salen-di-etóxi* obtido a partir do 3-etóxisalicilaldeído foi precipitado na forma de pequenos cristais de coloração amarela intensa.

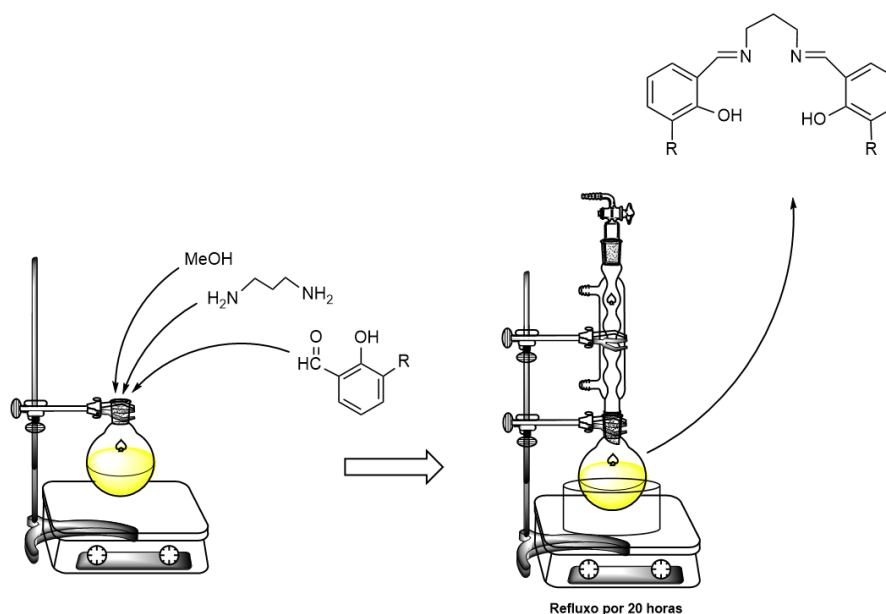
Figura 11. Ilustração da síntese das bases de Schiff simétricas.



R=terc-butil e etóxi

Fonte. Autoria própria.

Figura 12. Ilustração da síntese da base de Schiff simétrica com a 1,3-Diaminopropano e o 3-*terc*-butil-salicilaldeído.



R=terc-butil e etóxi

Fonte. Autoria própria.

3.7. Síntese dos complexos [Mn^{II}(Schiff)₂]

Para todos os complexos a razão molar utilizada foi de 2:1 (NaOH/base de Schiff) e 1:1 (base de Schiff/MnCl₂).

1ª Etapa: Desprotonação do ligante

Em um balão, solubilizou-se 3 mmol de NaOH em 40 mL de metanol, em seguida adicionou-se 1,5 mmol da base de Schiff e peneira molecular. A solução foi mantida sob agitação magnética com leve aquecimento por cerca de uma hora e meia.

Após isso, a solução foi borbulhada com N₂ por cerca de 40 minutos.

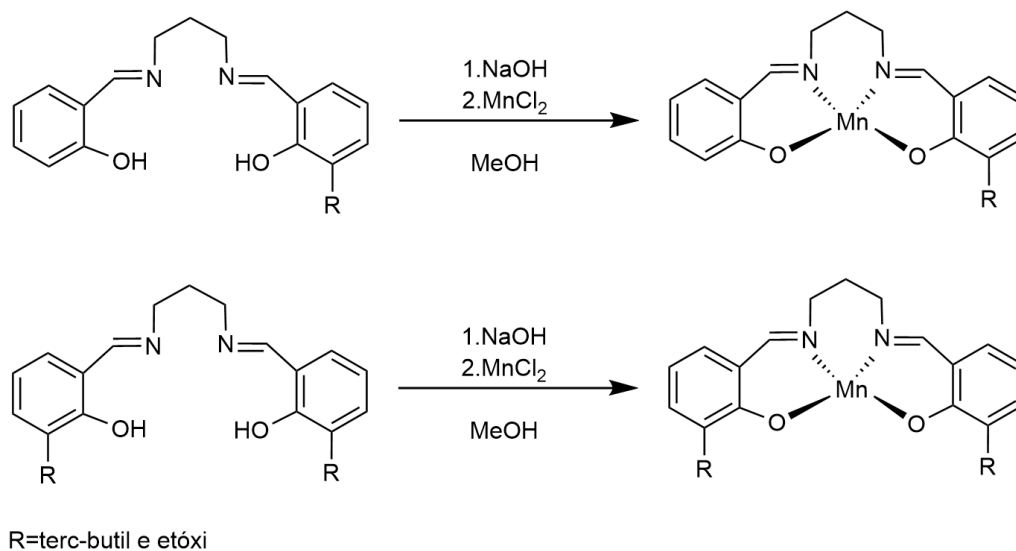
2ª Etapa: Síntese do complexo

Em balão de duas bocas, adicionou-se 1,15 mmol do sal do metal (MnCl_2) previamente seco em estufa. Após três ciclos de vácuo/ N_2 transferiu-se em atmosfera inerte a solução da base de Schiff desprotonada como descrito na etapa anterior. A mistura foi deixada sob aquecimento a 70°C , refluxo e agitação magnética por 24 horas.

Após este período, realizou-se a filtração em atmosfera inerte, em seguida, lavagem do precipitado com éter e secagem a vácuo, por fim, o produto foi armazenado em dessecadora a vácuo para evitar possível oxidação. A síntese está ilustrada nas Figuras 13,14 e 15.

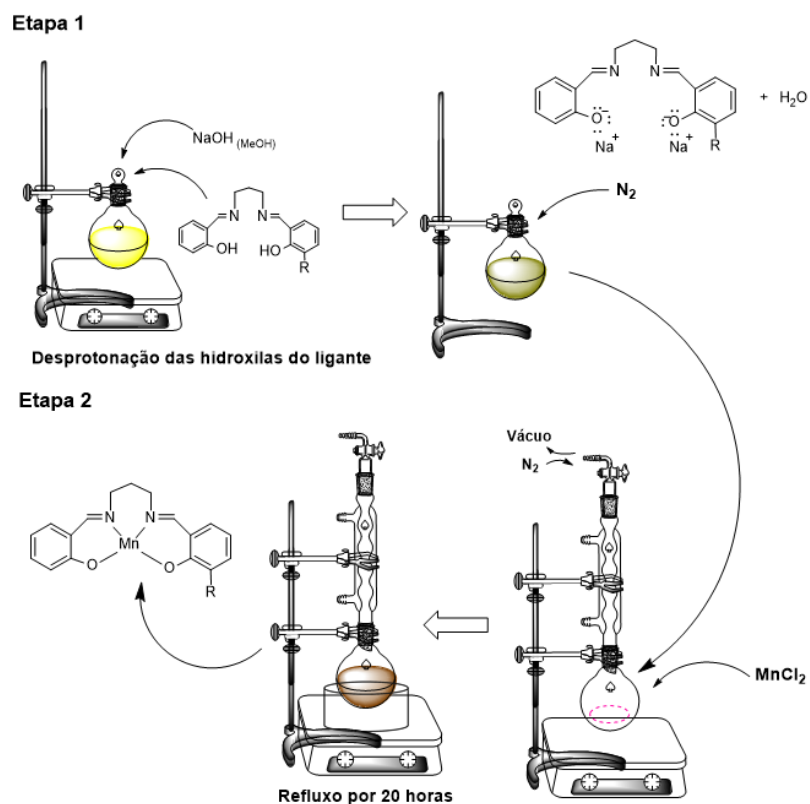
Todos os complexos obtidos foram na forma de pó, sendo o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-}i>\text{terc-butil})]$ de coloração marrom bastante escura, assim como o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i>\text{terc-butil})]$, já o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ apresentou coloração castanha e o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ amarelo opaco.

Figura 13. Ilustração da síntese dos complexos metálicos de Mn coordenados às bases de Schiff não-simétricas e simétricas.



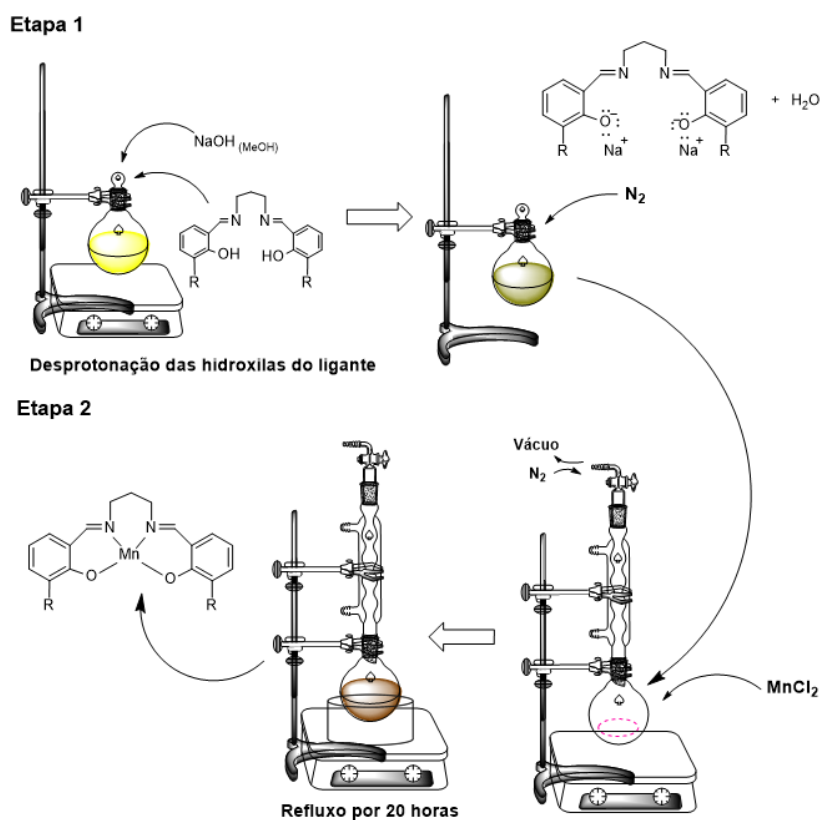
Fonte. Autoria própria.

Figura 14. Ilustração da síntese dos complexos não-simétricos.



Fonte. Autoria própria.

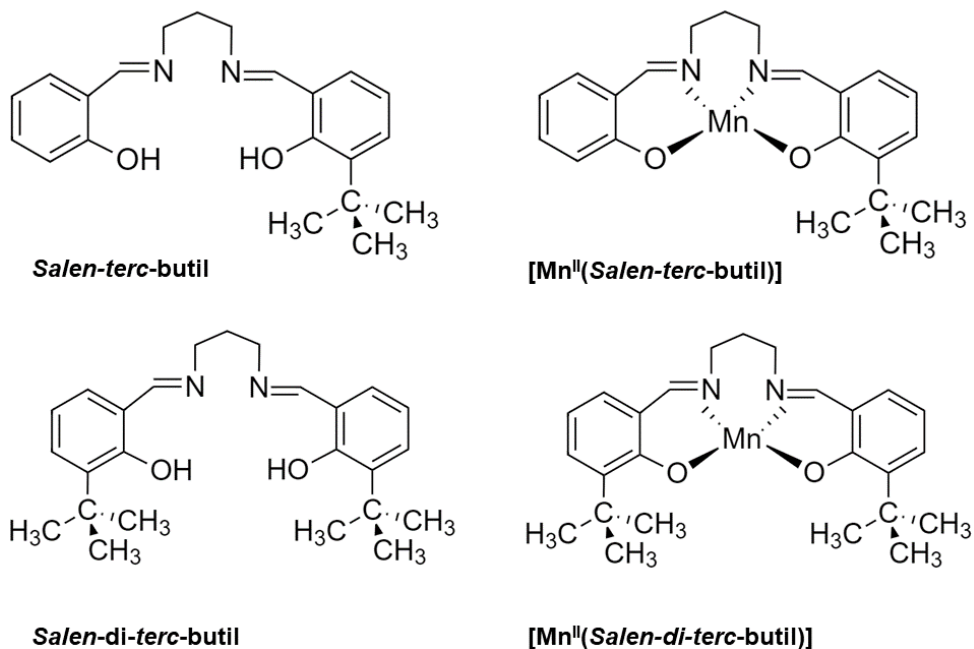
Figura 15. Ilustração da síntese dos complexos simétricos.



Fonte. Autoria própria.

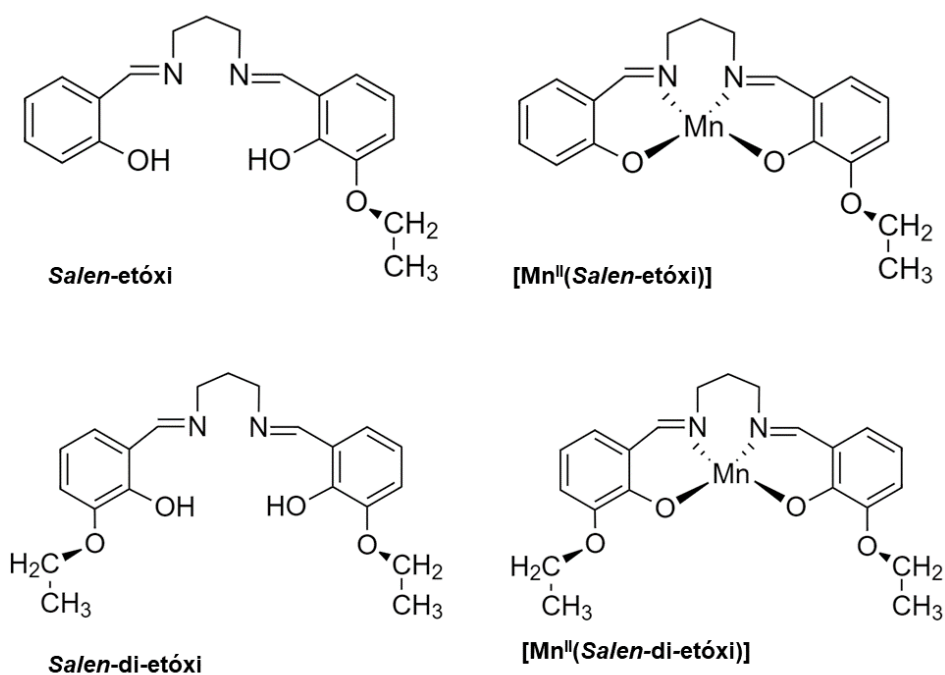
As Figuras 16 e 17 ilustram as estruturas dos ligantes e complexos obtidos.

Figura 16. Ilustração das estruturas dos ligantes e complexos obtidos a partir do 3-*terc*-butil-saliciladeído.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Ilustração das estruturas dos ligantes e complexos obtidos a partir do 3-etóxisaliciladeído.



Fonte: Autoria própria.

3.8. Fotopolimerização

As reações de fotopolimerização foram conduzidas em fotorreator fabricado sob encomenda que é acoplado a uma incubadora modelo SL-117/42, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais – LaCOM.

As lâmpadas de LED utilizadas foram específicas para a clivagem do iniciador TPO sendo 4 lâmpadas LED de $\lambda = 390\text{nm}$ e para a clivagem da ligação metal-carbono 4 lâmpadas LED de $\lambda = 400\text{-}820\text{nm}$

3.9. Procedimento da *foto-OMRP*

Tanto para os testes quanto para os estudos cinéticos, realizou-se o procedimento típico para a fotopolimerização.

3.9.1. Testes de *foto-OMRP*

A fim de determinar a melhor razão molar Iniciador/Complexo/ Monômero, foram feitos testes variando-se as concentrações. Para estes testes, se manteve o volume fixo de monômero, já que este servia também para solubilizar os demais reagentes e a partir deste volume, as proporções foram calculadas. Ao frasco de Schlenck com agitação magnética (Figura 18), adicionou-se o iniciador TPO e o complexo de base de Schiff, após quatro ciclos de vácuo e gás, 1 mL, ou seja, 10,8 mmol do monômero acetato de vinila previamente desaerado foi transferido de maneira a manter a atmosfera inerte e evitar qualquer interferência do oxigênio. Após a completa solubilização, retirou-se uma alíquota t_0 e as amostras foram então colocadas no fotorreator (Figura 19) sob irradiação com lâmpadas de LED, sendo quatro de $\lambda = 390\text{nm}$ e quatro de $\lambda = 400\text{-}820\text{nm}$, agitação magnética e temperatura constante de 25°C até que se observasse uma alta viscosidade, onde se retirou a alíquota t_f .

A partir de análise de FTIR, comparando-se a banda referente a ligação vinílica em t_0 e t_f , calculou-se a conversão do monômero em polímero. Já a análise por cromatografia líquida forneceu os valores de massas molares e índice de polidispersidade. A alíquota final (amostra t_f) foi solubilizada em um tubo de ensaio

contendo aproximadamente 2mL de THF e deixada em repouso sob refrigeração por pelo menos 24 horas.

As variações das razões e as quantidades molares correspondentes podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2. Variação das razões de iniciador, complexo e monômero nas reações de foto-OMRP.

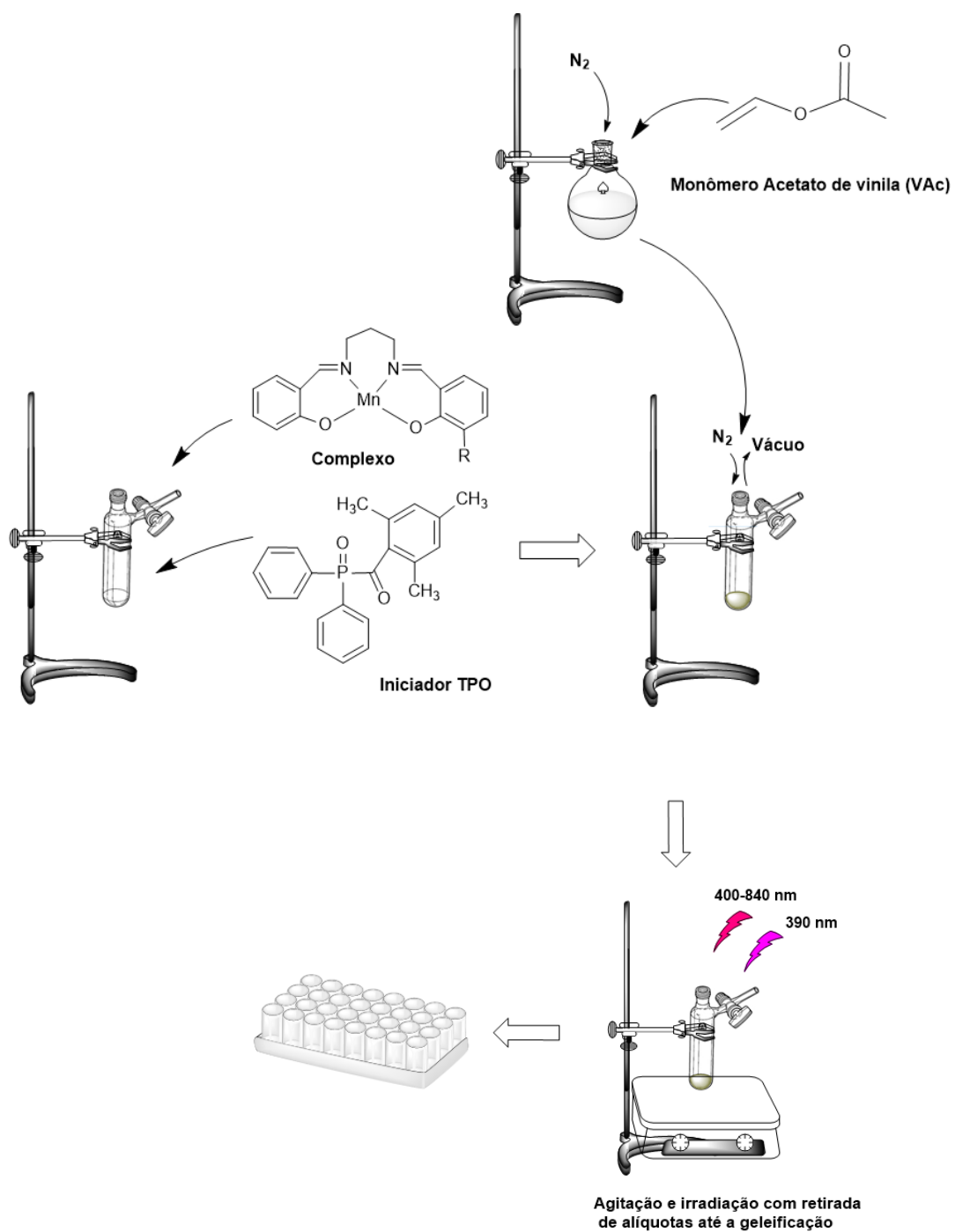
Razão molar [TPO] /[ComplexoMn^{II}]/[Monômero]
1:1:900
0,8:1:900
0,6:1:900
0,4:1:900
0,6:1:600
0,6:1:300

3.9.2. Cinética *foto-OMRP*

Após a determinação da melhor razão para cada complexo, a partir da comparação dos índices de conversão e polidispersidade, realizou-se então o estudo cinético para cada um.

O procedimento do estudo cinético segue o mesmo padrão dos testes. Ao frasco de Schlenck com agitação magnética, adicionou-se o iniciador TPO e o complexo de base de Schiff, após quatro ciclos de vácuo e gás, 5 mL, ou seja, 54,2 mmol do monômero acetato de vinila previamente desaerado foi transferido. Após a completa solubilização do iniciador e do complexo no monômero, retirou-se a primeira alíquota t_0 , em seguida, o Schlenck foi colocado no fotorreator (Figura 19) com irradiação, agitação magnética e temperatura controlada de 25°C, foram tiradas alíquotas de 10 em 10 minutos até total viscosidade do meio. (Figura 18) Uma parte de cada alíquota era imediatamente analisada em FTIR e o restante era diluído em cerca de 2 mL de THF para posterior injeção no cromatógrafo.

Figura 18. Ilustração do processo da reação de foto-OMRP.



Fonte. Autoria própria.

Figura 19. Imagem do fotorreator com a lâmpadas de 390nm e 400-820nm.



Fonte: Autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

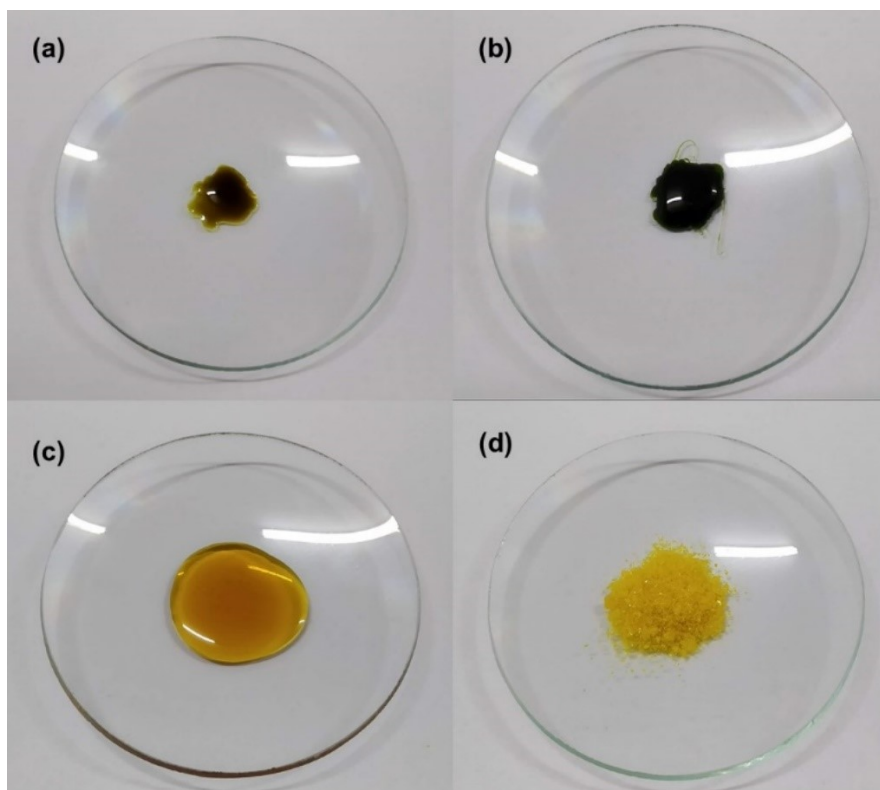
Todos os ligantes e complexos obtidos foram caracterizados. Os complexos foram utilizados nas reações de *foto*-como mediadores da reação.

4.1. Síntese dos ligantes e complexos

Os quatros ligantes propostos utilizando a 1,3-propanodiamina foram obtidos, um não simétrico e um simétrico para cada aldeído.

Na Figura 20 pode-se observar o aspecto deles, sendo 3 oleosos e um na forma de cristais.

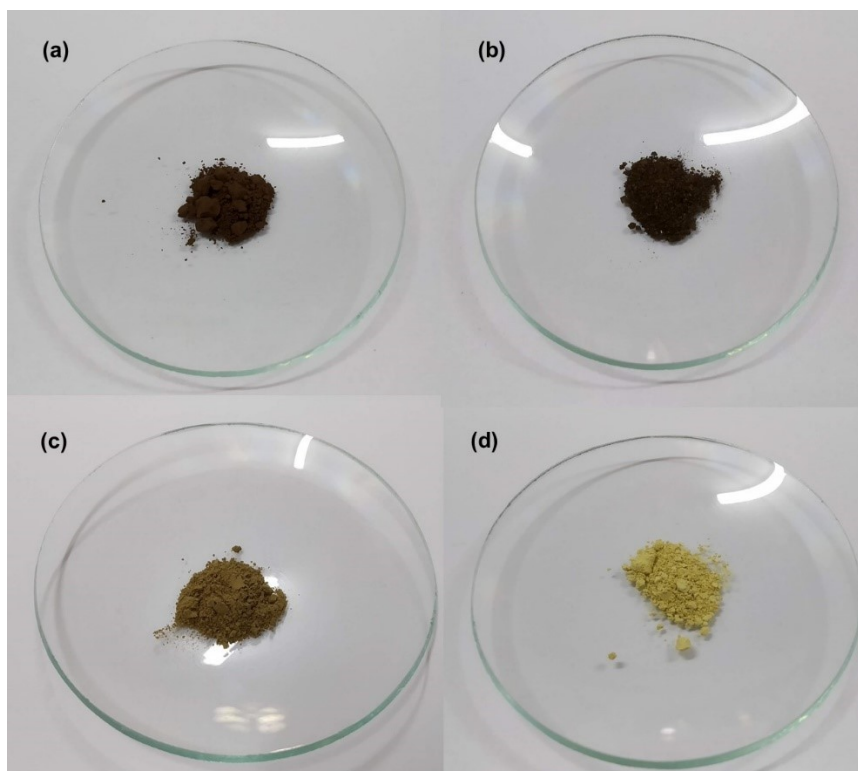
Figura 20. Ligantes com 1,3-propanodiamina. **(a)** *Salen-terc-butil*. **(b)** *Salen-di-terc-butil*. **(c)** *Salen-etóxi*. **(d)** *Salen-di-etóxi*.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos ligantes, após a desprotonação e reação com o sal de manganês, se obteve os quatro respectivos complexos, os quais podem ser observados na Figura 21.

Figura 21. Complexos. **(a)** Complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ **(b)** Complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ **(c)** Complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$. **(d)** Complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$.



Fonte: Autoria própria.

4.2. Caracterização.

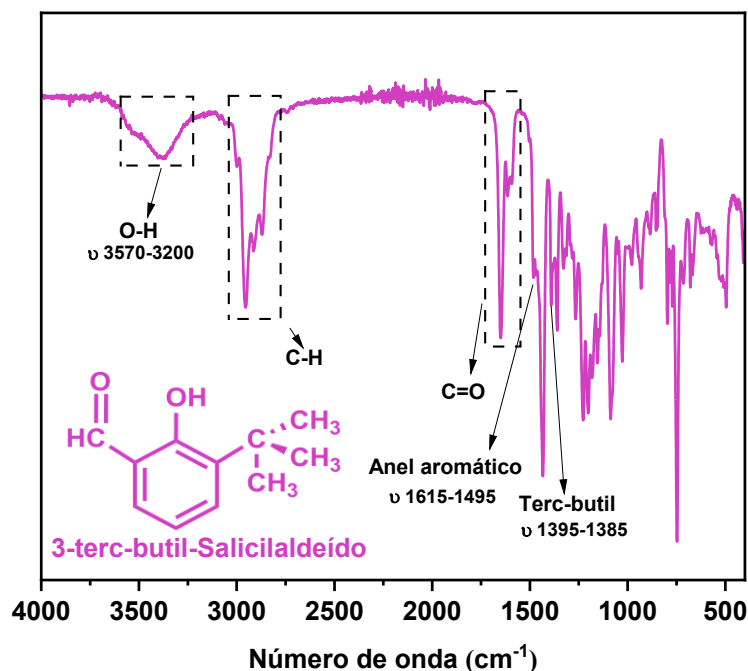
4.2.1. Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se da espectrometria no infravermelho para a identificação de grupos químicos presentes no aldeído, nos ligantes e nos complexos sintetizados. 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). Foram feitas então as atribuições das bandas referentes aos principais grupos.

4.2.1.1. FTIR do aldeído funcionalizado

A Figura 22 ilustra o espectro FTIR obtido para o aldeído precursor 3-*terc*-butil-salicilaldeído.

Figura 22. Espectro de FTIR para o 3-*terc*-butil-salicilaldeído.

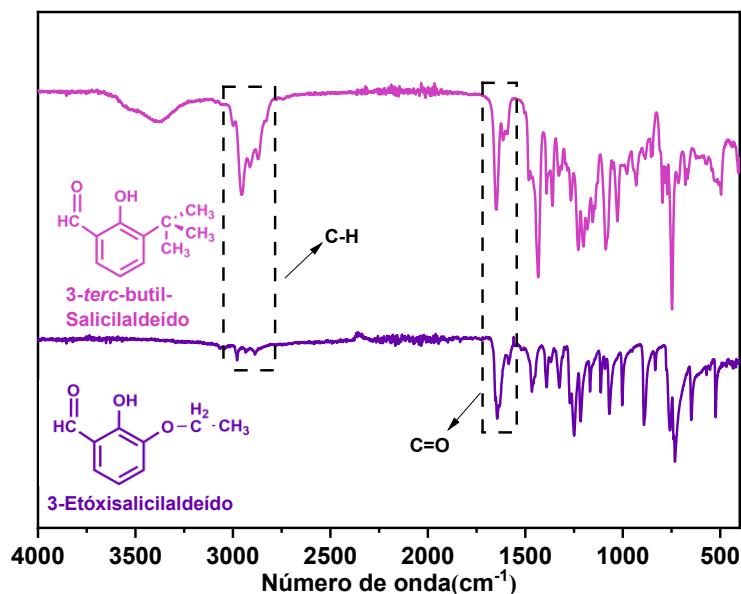


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22, encontra-se o espectro para o aldeído funcionalizado obtido. Na região de $3570\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, observa-se o estiramento característico das ligações oxigênio-hidrogênio, que se presume ser referente à hidroxila presente na molécula, o que se confirma pelo aparecimento de bandas na região de $1600\text{-}1300$ e $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Na região de $3030\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ estão presentes os estiramentos característicos dos hidrogênios terminais dos aldeídos. Na região de $1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, observa-se o estiramento atribuído à carboxila. E, por fim, encontra-se os estiramentos referentes ao anel aromático e ao grupo *terc*-butil em $1615\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$ e $1395\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Assim, observa-se todas as evidências da obtenção do produto desejado.

Na Figura 23, estão ilustrados os espectros de ambos os aldeídos funcionalizados utilizados na síntese dos ligantes. O 3-etóxisalicilaldeído foi obtido comercialmente com 97% de pureza. As bandas em regiões semelhantes corroboram para a formação do produto.

Figura 23: Espectro FTIR dos aldeídos utilizados como precursores dos ligantes.

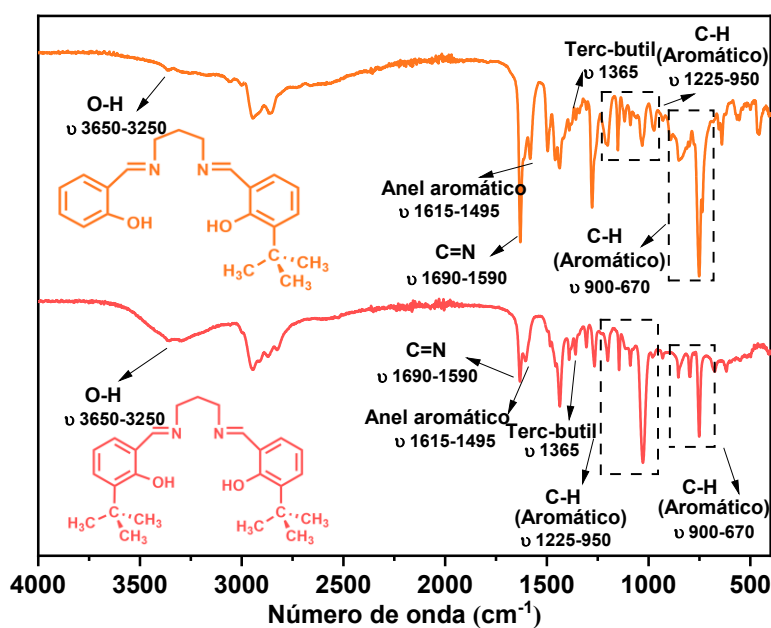


Fonte: Autoria própria.

4.2.1.2. FTIR dos ligantes e complexos.

Todos os quatro ligantes foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os respectivos espectros podem ser observados nas Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29.

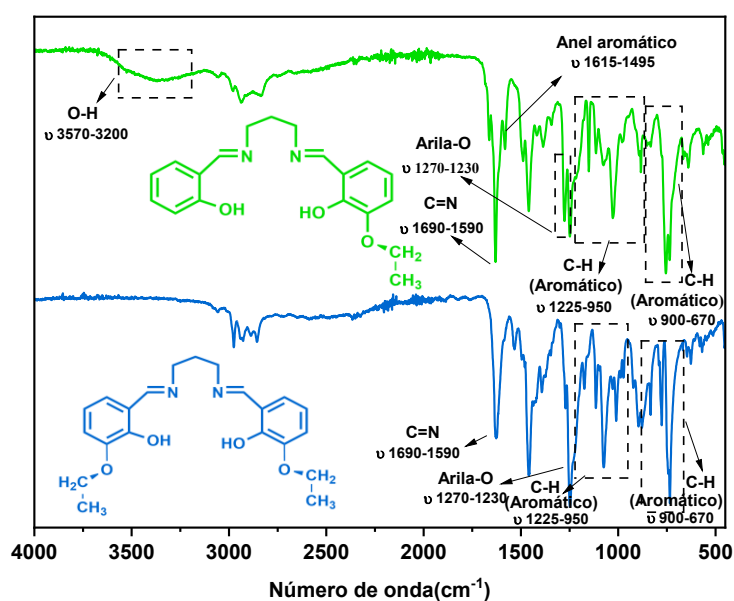
Figura 24. Espectros de FTIR para os dois ligantes com o *tert*-butil-salicilaldeído: *Salen tert*-butil e *Salen-di-tert*-butil.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 24, observa-se os espectros para os ligantes obtidos a partir do *terc*-butil-salicilaldeído, sendo um não-simétrico(*Salen terc*-butil) e um simétrico(*Salen*-di-*terc*-butil). Para ambos é possível identificar os estiramentos e dobramentos característicos dos grupos esperados para estes compostos. Na região de 3650-3250 cm^{-1} , se tem os estiramentos característicos das ligações oxigênio-hidrogênio, o que indica, neste caso na presença das hidroxilas esperadas para os compostos. Na região de 1615-1495 cm^{-1} , se observa para os dois compostos o estiramento referente à ligação imínica (C=N), um pico intenso nessa região em aproximadamente 1600 cm^{-1} também serve como indicativo da presença de anéis aromáticos, bem como confirma que as ligações oxigênio-hidrogênio em 3650-3250 cm^{-1} se referem às hidroxilas e não água ou grupos amino. Entre 1615-1495 cm^{-1} , se encontra um estiramento que pode ser atribuído aos anéis aromáticos, bem como dobramentos no plano e para fora do plano característicos dos hidrogênios presentes nesses anéis, em 1225-950 e 900-670 cm^{-1} . Os grupos *terc*-butil podem ser localizados nos picos em 1365 cm^{-1} , quanto a isso, é interessante notar que houve um ligeiro aumento na intensidade da banda quando se compara o ligante simétrico ao não simétrico, tal aumento corrobora com a presença de mais um grupo *terc*-butil. [47]

Figura 25. Espectros de FTIR para os dois ligantes com o 3-etóxisalicilaldeído: *Salen* etóxi e *Salen*-di-etóxi.



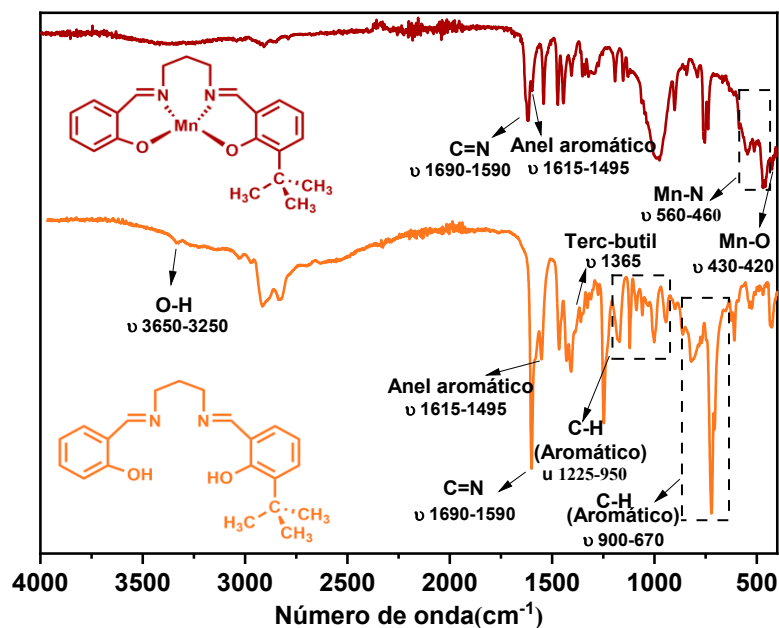
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25 é possível se observar os espectros referentes aos ligantes obtidos a partir do 3-etóxisalcilaldeído, *Salen*-etóxi e *Salen*-di-etóxi, não-simétrico e simétrico respectivamente.

Em ambos, se pode identificar as bandas referentes aos estiramentos esperados para estes compostos. O estiramento do Anel aromático em $1615-1495\text{ cm}^{-1}$, da ligação imínica em $1690-1590\text{ cm}^{-1}$, do grupo arila ligado ao oxigênio em $1270-1230\text{ cm}^{-1}$, bem como os dobramentos dos hidrogênios aromáticos em $1225-950$ e $900-670\text{ cm}^{-1}$. Nota-se também, uma maior intensidade da banda referente ao grupo arila-O no ligante *Salen*-di-etóxi., podendo indicar a presença de mais um grupo etóxi, portanto, da diferença de simetria entre os ligantes. [47]

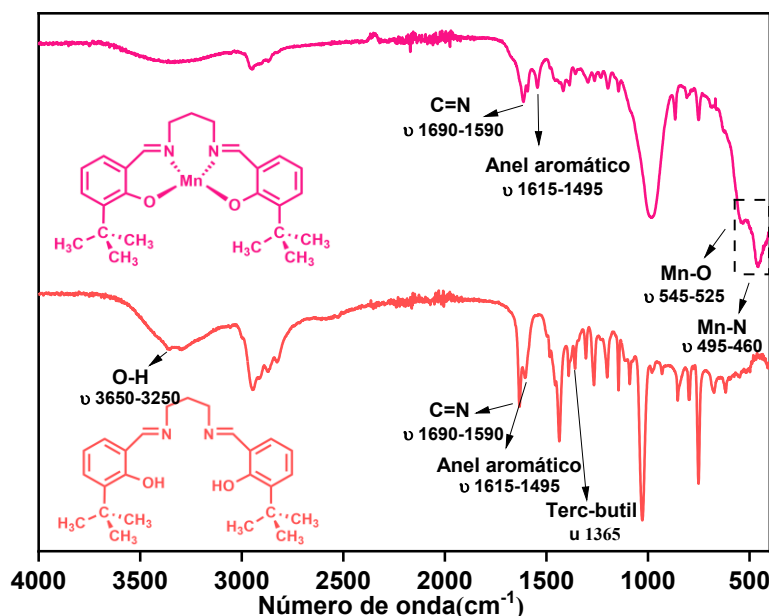
Nas Figuras 26 e 27, observa-se os espectros de FTIR dos ligantes derivados do 3-*terc*-butil-salicilaldeído com os respectivos complexos.

Figura 26: Espectro FTIR complexo não-simétrico de manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$] com seu respectivo ligante *Salen-terc-butil*.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27: Espectro FTIR complexo simétrico de manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})$] com seu respectivo ligante *Salen-di-terc-butil*.



Fonte: Autoria própria.

Ao comparar o complexo não-simétrico [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$] com seu respectivo ligante *Salen-terc-butil* (Figura 26), observa-se os mesmos estiramentos dos principais grupos presentes em ambos como C=N e anel aromático em 1690-1590 e 1615-1495 cm^{-1} respectivamente. Nota-se que no espectro referente ao complexo ocorreu a suavização do pico referente às hidroxilas entre 3650-3250 cm^{-1} , contribuindo para que se acredite que houve a desprotonação, etapa importante para que haja formação do complexo. Nota-se também uma diminuição de intensidade bem como um deslocamento para uma frequência mais baixa na banda referente ao estiramento C=N do complexo em relação ao ligante livre, indicando uma mudança eletrônica, já que se espera que a coordenação ao metal diminua a densidade eletrônica na azometina. [57] [58]

Além disso, nota-se o surgimento de bandas nas regiões de 560-460 e 430-420 cm^{-1} , que são atribuídas às ligações Mn-N e Mn-O respectivamente. [59] [60]

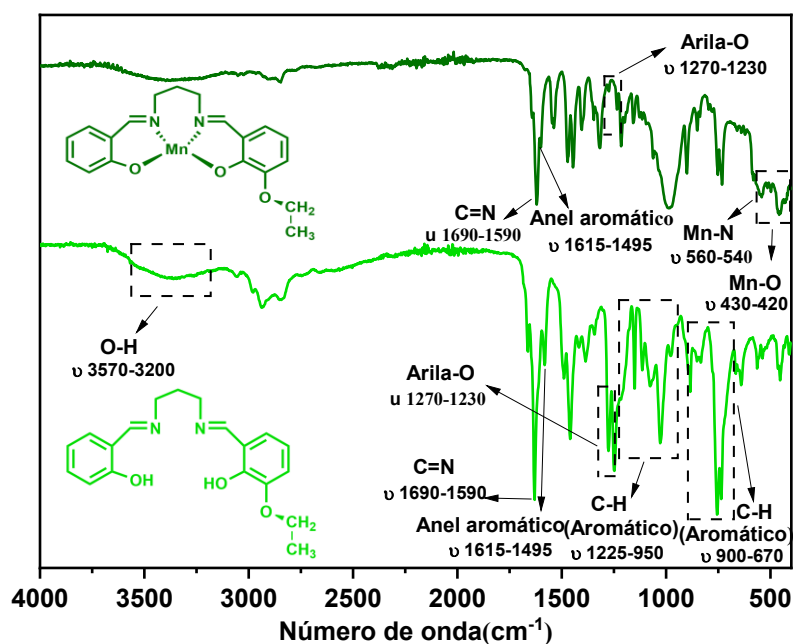
Deste modo, é possível inferir que se obteve sucesso na síntese do complexo pretendido.

De maneira similar ao anterior, o espectro do complexo simétrico manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})$](Figura 27) também apresenta bandas dos estiramentos

referentes às ligações C=N e do anel aromático. Observa-se também a diminuição da intensidade das bandas referentes às hidroxilas, [47] evidenciando a desprotonação, que propicia a coordenação do metal. Observa-se também de maneira análoga ao complexo não-simétrico a diminuição de intensidade e o deslocamento da banda referente a ligação C=N, que como já discutido, corrobora para que se acredite que ocorreu a coordenação. Por fim, o surgimento de bandas nas regiões de 545-525 e 495-460 cm^{-1} que são características das ligações de Mn-O e Mn-N respectivamente [59] [60] serve como evidência final de que ocorreu a coordenação do manganês ao ligante e, com isso, a formação do complexo idealizado.

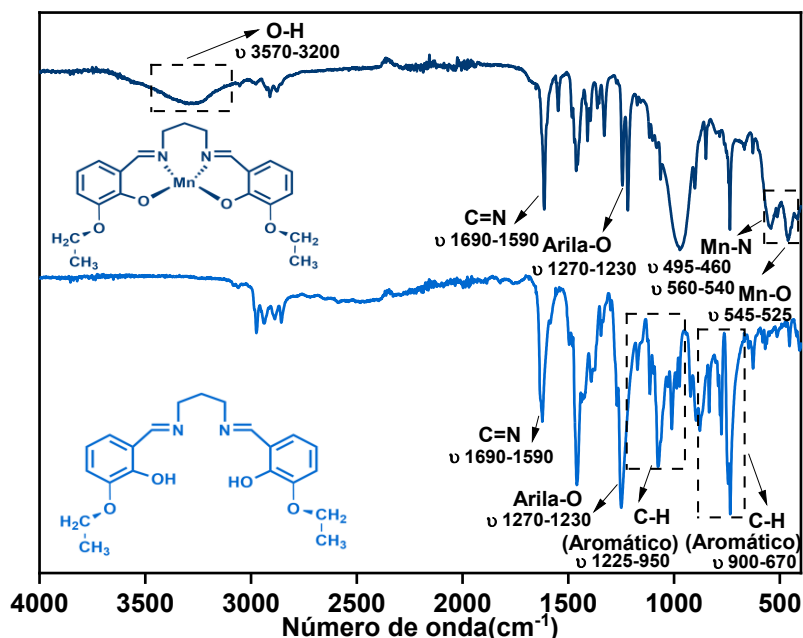
Nas Figuras 28 e 29, observa-se os ligantes derivados do 3-etóxisalicilaldeído com os respectivos complexos.

Figura 28: Espectro FTIR complexo não-simétrico de manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})$] com seu respectivo ligante *Salen-etóxi*.



Fonte: Autoria própria.

Figura 29: Espectro FTIR complexo simétrico de manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})$] com seu respectivo ligante *Salen-di-etóxi*.



Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar o espectro do complexo [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})$] com seu ligante livre (*Salen-etóxi*) (Figura 28), pode-se observar em ambos os estiramentos referentes às ligações C=N (1690-1590 cm^{-1}), ao anel aromático (1615-1495 cm^{-1}) e seus respectivos hidrogênios (1225-950 e 900-670 cm^{-1}), bem como da ligação arila-O (1270-1230 cm^{-1}), do grupo etóxi.

O que se nota de diferente entre eles é a diminuição da banda referente às hidroxilas em 3570-3200 cm^{-1} , bem como a diminuição e o deslocamento da banda referente à ligação C=N, que são, como já explanado anteriormente, indícios da coordenação do metal. Além disso, se observa uma diminuição significativa da intensidade da banda referente a ligação arila-O, que também pode ser indicação de efeitos eletrônicos causados pela coordenação do metal, neste caso, a redução da densidade eletrônica do oxigênio. Por fim, observa-se o aparecimento esperado das bandas características das ligações Mn-N e Mn-O em 560-540 e 430-420 cm^{-1} respectivamente. [59] [60] Em vista disso, há uma indicação da formação do complexo por FTIR.

Nos espectros tanto do ligante quanto do complexo simétrico $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ (Figura 29) é possível observar estiramentos referentes às ligações C=N(1690-1590 cm^{-1}), ao anel aromático(1615-1495 cm^{-1}) e seus respectivos hidrogênios(1225-950 e 900-670 cm^{-1}), bem como da ligação arila-O(1270-1230 cm^{-1}), do grupo etóxi.

Tabela 3: Grupos identificados no espectro FTIR.

Grupo identificado	Número de onda (cm^{-1})
O-H	3650-3250/3570-3200(larga)
C=N	1690-1590
Anel aromático	1615-1495
Arila-O	1270-1230
<i>terc</i> -butil	1365
C-H do anel aromático(dobramento no plano)	1225-950
C-H do anel aromático(dobramento para fora do plano)	900-670
Mn-N	495-460/555-470/560-540
Mn-O	545-525/455-431/430-420

Fonte: Autoria própria, com adaptação de Coates, 2000 e ABDEL-LATIF; HASSIB; ISSA,2007 . [61]
[59]

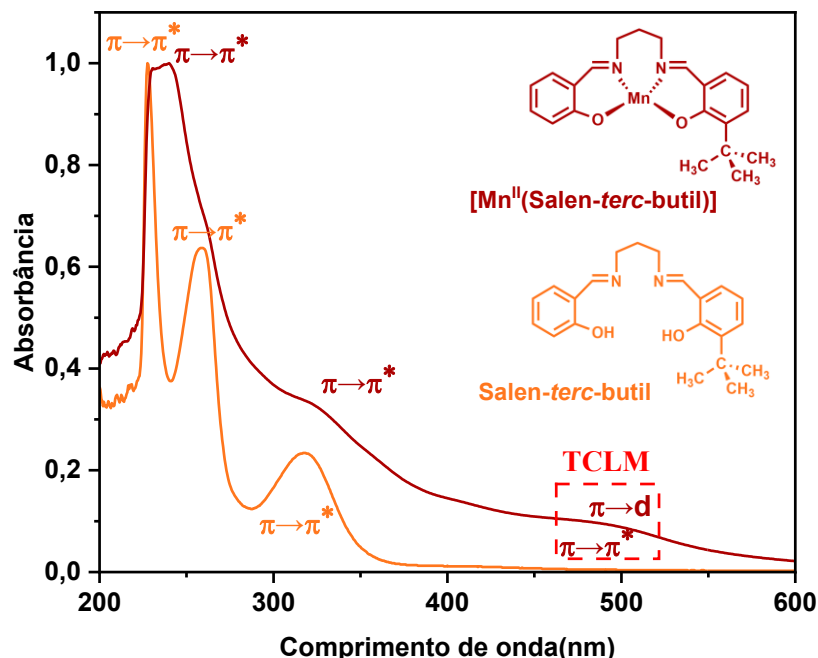
4.2.2. Caracterização por espectrofotometria UV-Vis

Os espectros foram obtidos no solvente diclorometano em temperatura ambiente, no intervalo de 200-800nm.

4.2.2.1. UV-Vis dos ligantes e respectivos complexos

Nas Figuras seguintes pode-se observar a sobreposição dos espectros dos ligantes e dos complexos de manganês obtidos a partir do 3-*terc*-butil-salicilaldeído e do 3-etóxisalicilaldeído, possibilitando a identificação e comparação das bandas características de cada transição eletrônica, bem como seu deslocamento em relação aos ligantes livres e após a coordenação ao centro metálico.

Figura 30. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico *Salen-terc-butil* com seu respectivo complexo com manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$]. (Normalizado).



Fonte: Autoria própria.

É possível se observar na Figura 30, no espectro referente ao ligante *Salen-terc-butil* três bandas, sendo a primeira em 228 nm, a segunda em 258 nm e a terceira em 318 nm. Tanto a banda em 228 nm quanto em 258 nm, podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos. Já a banda localizada em 318 nm pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto dos anéis aromáticos quanto das azometinas ($\text{C}=\text{N}$).

No espectro referente ao complexo [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$], observa-se três bandas, uma em 238 nm, outra em 325 nm e outra em 492 nm. A primeira, em 238 nm e a segunda em 325 nm podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos, quando comparado ao espectro do ligante, nota-se o deslocamento de ambas para um maior comprimento de onda, ou seja, um deslocamento batocrômico, que ocorre devido a estabilização da molécula que ocorre após a coordenação ao centro metálico. Já a banda em 492 nm pode ser atribuída tanto às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das azometinas, quanto a transferência de carga do ligante para o metal. No caso das azometinas, observa-se um deslocamento batocrômico, resultante da diminuição da

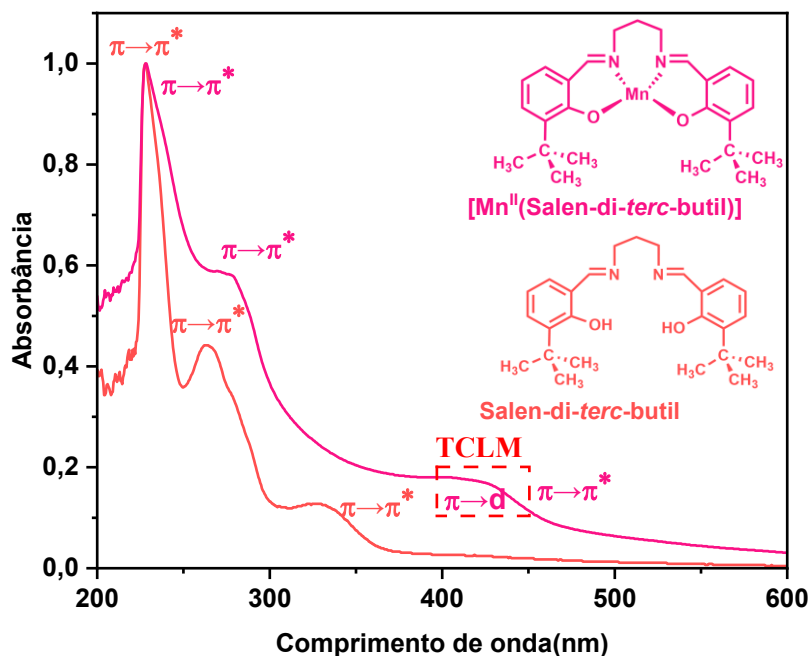
energia devido a estabilização dos pares de elétrons dos átomos de nitrogênio causada por sua doação ao centro metálico. Como o manganês se comporta como um ácido de Lewis forte, ele acaba por receber e estabilizar essa densidade eletrônica, o que pode evidenciar a formação do complexo. Nesta região, pode-se localizar também a transição $\pi \rightarrow d$, chamada de TCLM, transferência de carga ligante-metal, servindo como mais um indicativo da formação do complexo. [39] [62] [63] [64] [65]

Tabela 4. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante *Salen-terc-butil* e o complexo $[Mn^{II}(\textit{Salen-terc-butil})]$.

Comprimento de onda (nm)	Transição	Interação
228 258 238 325	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático
318	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático/C=N
492	$\pi \rightarrow d$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Ligante-metal C=N

Fonte: Autoria própria.

Figura 31. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico *Salen-di-terc-butil* com seu respectivo complexo com manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})$]. (Normalizado).



Fonte: Autoria própria.

No espectro referente ao ligante simétrico *Salen-di-terc-butil* (Figura 31), assim como no caso de sua versão não simétrica, observa-se três bandas, em 228, 264 e 330 nm. As bandas localizadas em 228 e 264 nm podem ser atribuídas às transições dos anéis aromáticos $\pi \rightarrow \pi^*$, já a banda em maior comprimento de onda, 330 nm, é referente tanto às transições dos anéis aromáticos quanto das azometinas.

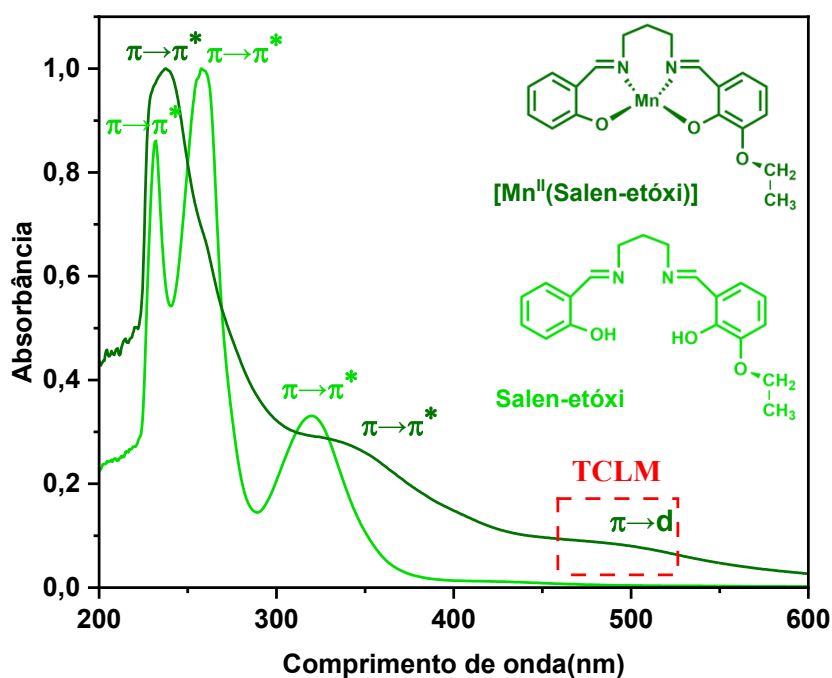
No espectro que se refere ao complexo [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})$], observa-se também três bandas, sendo uma em 228 nm, outra em 275 nm e outra em 422 nm. De maneira similar ao ligante, as duas primeiras bandas, a saber em 228 e 275 nm, podem ser atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos, nota-se um pequeno deslocamento da segunda banda para um comprimento de onda maior (deslocamento batocrômico), indicando uma estabilização, e, portanto, a formação do complexo. A terceira banda, que aparece em 422 nm pode ser atribuída tanto às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das azometinas quanto da transferência de carga do ligante para o metal $\pi \rightarrow d$ (TCLM). Novamente se observa um deslocamento batocrômico, que por sua vez, indica uma estabilização derivada da coordenação do ligante ao metal, mais uma vez indicando a formação do complexo.

Tabela 5. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante *Salen-di-terc-butil* e o complexo $[Mn^{II}(\textit{Salen-di-terc-butil})]$.

Comprimento de onda (nm)	Transição	Interação
228 264 275	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático
330	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático/C=N
422	$\pi \rightarrow d$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Ligante-Metal C=N

Fonte: Autoria própria.

Figura 32. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico *Salen-etóxi* com seu respectivo complexo com manganês $[Mn^{II}(\textit{Salen-etóxi})]$. (Normalizado).



Fonte: Autoria própria.

No espectro referente ao ligante *Salen-etóxi* observa-se três bandas, em 232, 258 e 320 nm. As bandas em 232 e 258 nm podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$

dos anéis aromáticos. Já a banda em 320 nm pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto dos anéis aromáticos quanto das azometinas (C=N).

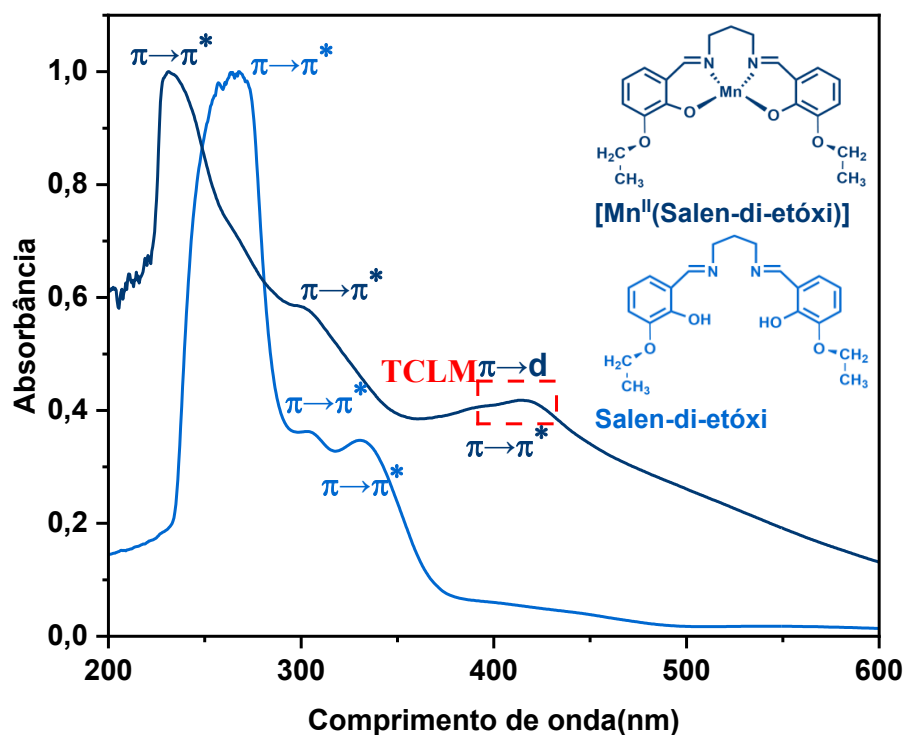
No espectro referente ao complexo, observa-se também três bandas, sendo a primeira em 238 nm, a segunda em 343 nm e a terceira em 492 nm. As bandas em 238 nm e 343 nm podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos, nota-se um leve deslocamento batocrômico em relação ao espectro do ligante, além de um aumento na absorbância, também chamado de deslocamento hipercrômico, evidências da formação do complexo. Já a banda em 492 nm pode ser atribuída tanto às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das azometinas, quanto às transições $\pi \rightarrow d$, ou seja, transferência de carga do ligante para o metal. Ao se comparar com o espectro do ligante, nota-se que a transição referente às azometinas sofre um deslocamento batocrômico, ou seja, para uma região de menor energia, resultante da doação de densidade eletrônica ao centro metálico, portanto, evidência da formação do complexo.

Tabela 6. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante *Salen-etóxi* e o complexo $[Mn^{II}(\textit{Salen-etóxi})]$.

Comprimento de onda (nm)	Transição	Interação
232 238 258 343	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático
492	$\pi \rightarrow d$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Ligante-Metal C=N

Fonte: Autoria própria.

Figura 33. Espectro UV-Vis comparativo do ligante não-simétrico *Salen*-di-etóxi com seu respectivo complexo com manganês [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})$]. (Normalizado).



Fonte: Autoria própria.

No espectro referente ao ligante *Salen*-di-etóxi, é possível observar três bandas, a primeira em 267 nm, a segunda em 304 nm e a terceira em 332 nm. As duas primeiras bandas, em 267 e 304 nm, podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos. Já a terceira banda, em 332 nm, pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto dos anéis aromáticos quanto das azometinas.

No espectro que se refere ao complexo [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})$], assim como em seu respectivo ligante, observam-se três bandas, em 231, 300 e 415 nm. As duas primeiras bandas, em 231 e 300 nm, são atribuídas às transições dos anéis aromáticos, nota-se um leve deslocamento hipsocrômico da primeira banda e uma suavização da segunda em relação ao espectro do ligante, podendo indicar a formação do complexo. Já a banda em 415 nm pode ser atribuída tanto às transições das azometinas com deslocamento batocrômico quanto à transferência de carga do ligante para o metal, ambos indicando a formação do complexo desejado.

Tabela 7. Grupos identificados no espectro UV-Vis para o ligante *Salen*-di-etóxi e o complexo $[Mn^{II}(\textit{Salen}\text{-di-etóxi})]$.

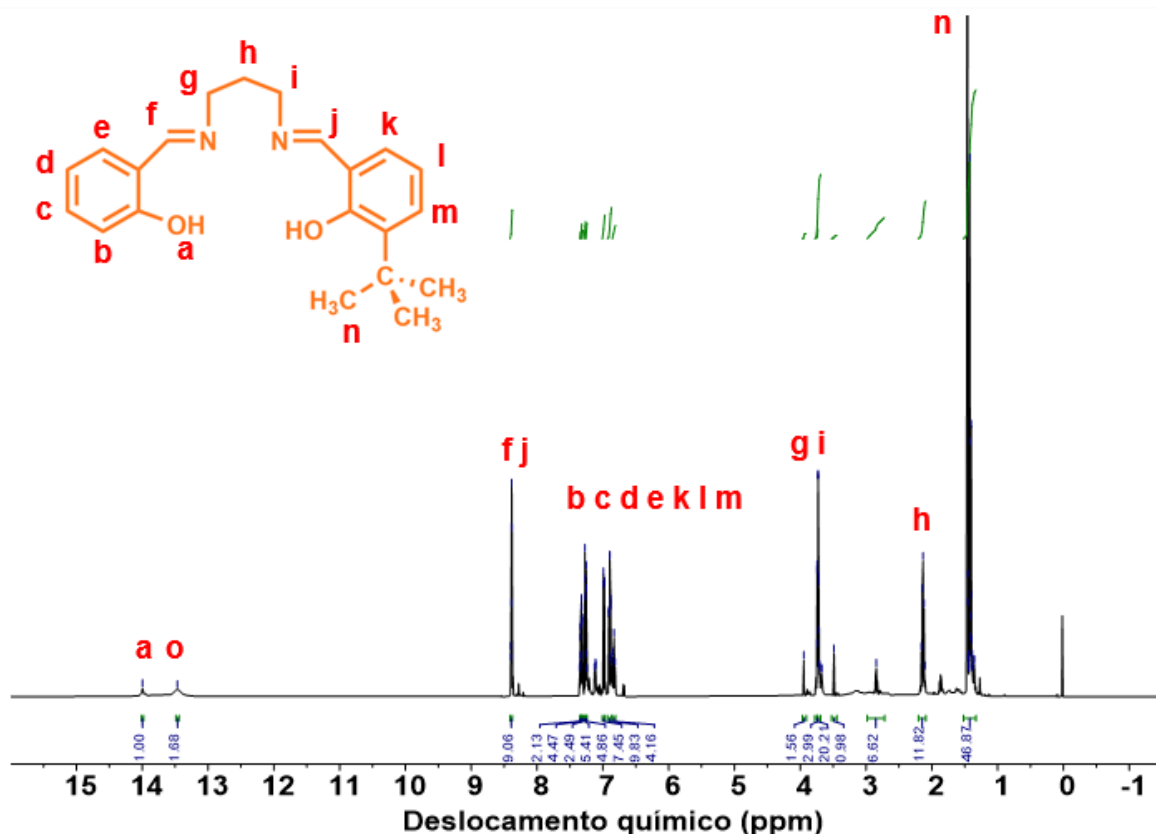
Comprimento de onda (nm)	Transição	Interação
232 231 304 267 300	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático
332	$\pi \rightarrow \pi^*$	Anel aromático/C=N
415	$\pi \rightarrow d$ $\pi \rightarrow \pi^*$	Ligante-Metal C=N

Fonte: Autoria própria.

4.2.3. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN 1H)

A fim de se caracterizar os ligantes precursores dos complexos, foram também realizadas medidas de RMN 1H .

Figura 34. Espectro RMN ^1H para o ligante não-simétrico *Salen-terc-butil*.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 34, é possível observar os deslocamentos químicos referentes ao ligante não-simétrico *Salen-terc-butil*. Os sinais foram integrados, para se quantificar os hidrogênios presentes na amostra.

Os sinais em 13,98 e 13,45 se referem aos hidrogênios mais ácidos, que se encontram nas hidroxilas (O-H). Já em 8,37 ppm, estão os hidrogênios ligados aos carbonos das azometinas (C=N). Entre 6,73 e 7,35 ppm, localizam-se os hidrogênios dos anéis aromáticos. Em 3,72 ppm e 2,02 ppm, encontram-se os hidrogênios localizados próximos aos nitrogênios e os pertencentes ao carbono central respectivamente, ambos da diimina. Por fim, em 1,42 ppm, se localizam os sinais dos hidrogênios do substituinte *terc*-butila.

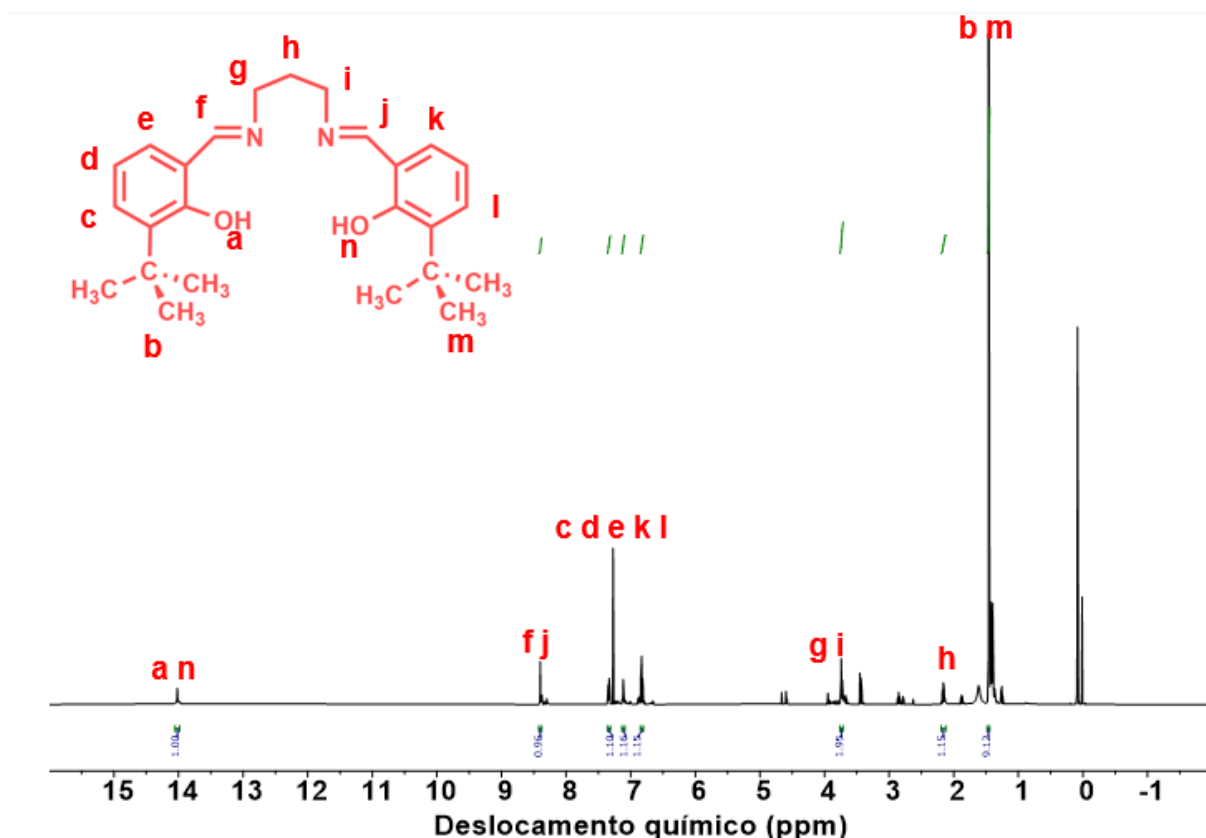
Tabela 8. Hidrogênios identificados por RMN ^1H para o ligante *Salen-terc-butil*.

Grupo	Hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)
a o f	OH	13,98/13,45
f j	CN	8,37
b c d e k l m	Anéis aromáticos	7,35/6,73
g i h	diimina	3,72/2,02

n	terc-butila	1,42
---	-------------	------

Fonte: Autoria própria.

Figura 35. Espectro RMN ^1H para o ligante não-simétrico *Salen*-di-*terc*-butil.



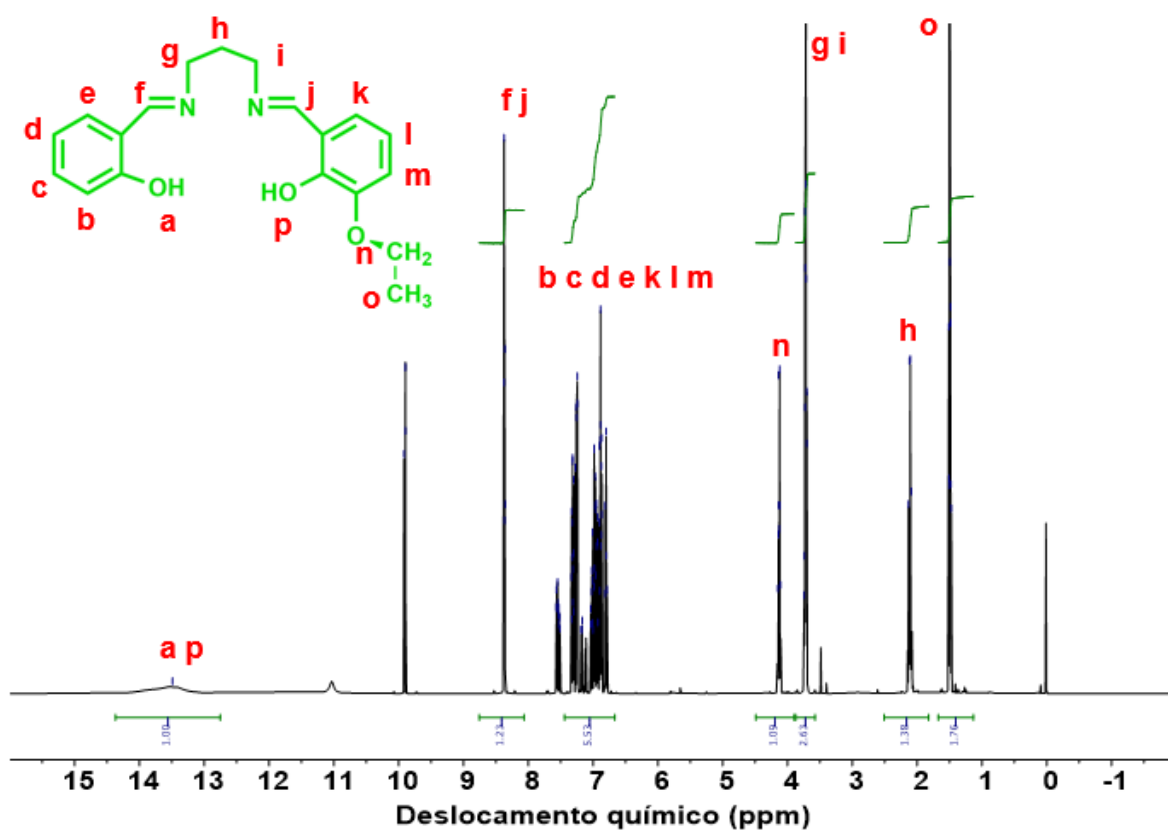
Fonte: Autoria própria.

A Figura 35, ilustra o espectro de RMN ^1H do ligante simétrico *Salen*-di-*terc*-butil. O sinal em 14 ppm, pode ser atribuído aos hidrogênios das hidroxilas. Em 8,39 ppm, atribui-se aos hidrogênios dos carbonos das azometinas ($\text{C}=\text{N}$). De 7,07 a 7,37 ppm, localizam-se os hidrogênios pertencentes aos anéis aromáticos. Na região de 3,40 a 3,96 ppm, pode-se atribuir o pico aos hidrogênios próximos aos nitrogênios da diimina, e em 2,02 ppm aos hidrogênios de seu carbono central. E em 1,44 pp, atribui-se aos hidrogênios dos substituintes *terc*-butila, observa-se, quando comparado ao espectro do ligante não simétrico, um aumento na intensidade, indicando um aumento no número de átomos, colaborando com o sucesso da formação do precursor.

Tabela 9. Hidrogênios identificados por RMN ^1H para o ligante *Salen-di-terc-butil*.

Grupo	Hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)
a n	OH	14
f j	CN	8,39
c d e k l	Anéis aromáticos	7,07/7,37
g i h	diimina	3,40 a 3,96/2,02
m b	<i>terc</i> -butila	1,44

Fonte: Autoria própria.

Figura 36. Espectro RMN ^1H para o ligante não-simétrico *Salen-etóxi*.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 ilustra o espectro de RMN ^1H do ligante *Salen-etóxi*. O sinal em 13,47 ppm, pode ser atribuído ao hidrogênio presente nas hidroxilas (O-H). Já em 8,35 ppm, atribui-se aos hidrogênios presentes nos carbonos das azometinas. De 6,70 a 7,37 ppm, atribui-se aos hidrogênios dos anéis aromáticos. Em 4,08 ppm, aos hidrogênios do segundo carbono do substituinte etóxi ($-\text{CH}_2$), enquanto em 1,5 ppm, encontram-se os hidrogênios do primeiro carbono do substituinte ($-\text{CH}_3$). Em 3,72 ppm

e 2,01 ppm, atribui-se aos hidrogênios da diimina, aos localizados próximos aos átomos de nitrogênio, e aos dois hidrogênios no carbono central respectivamente.

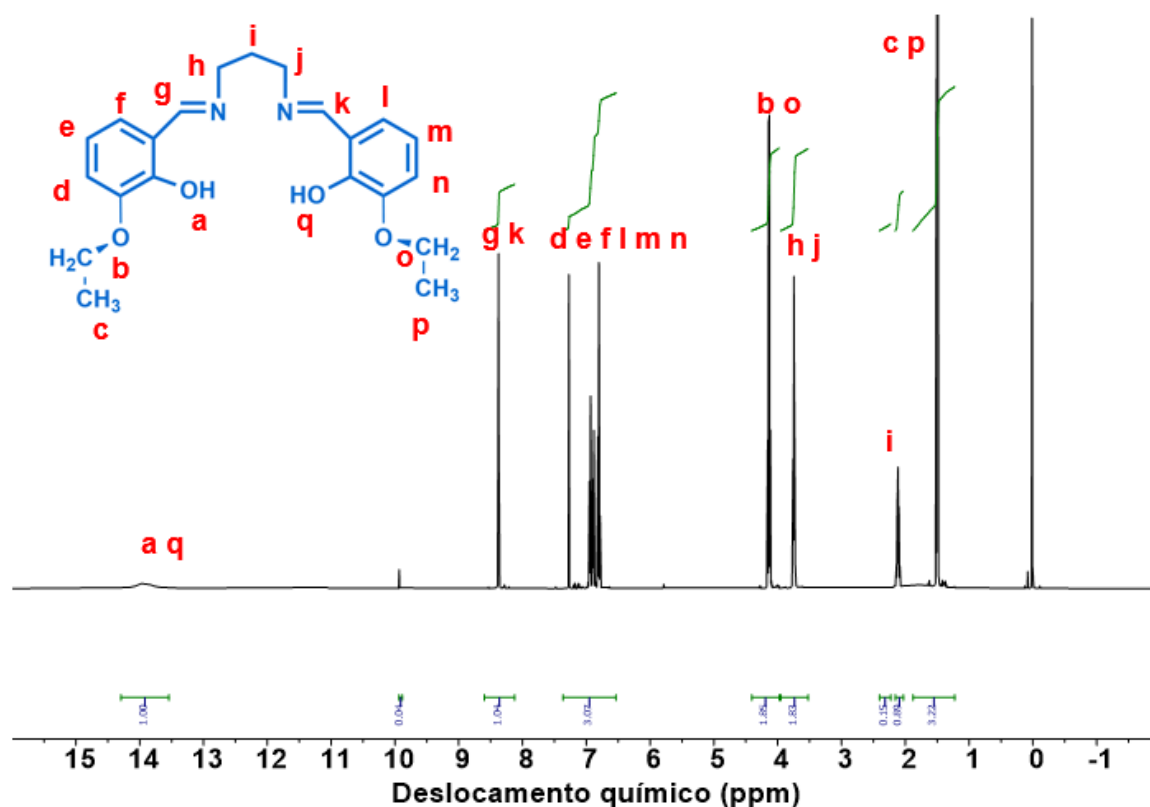
Observa-se também, um sinal próximo de 10 ppm, que pode ser atribuído ao hidrogênio da carbonila do aldeído precursor, podendo indicar que parte dele não reagiu formando o ligante.

Tabela 10. Hidrogênios identificados por RMN ^1H para o ligante *Salen*-etóxi.

Grupo	Hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)
a p	OH	13,47
f j	CN	8,35
b c d e k l m	Anéis aromáticos	6,70/7,37
n	-CH ₂	4,08
o	-CH ₃	1,5
g i h	diimina	3,72/2,02

Fonte: Autoria própria.

Figura 37. Espectro RMN ^1H para o ligante não-simétrico *Salen*-di-etóxi.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 ilustra o espectro de RMN ^1H do ligante simétrico *Salen*-di-etóxi. O sinal em 13,92 ppm, atribui-se aos hidrogênios pertencentes às hidroxilas. Em 8,37 ppm, os hidrogênios dos carbonos das azometinas ($\text{C}=\text{N}$). De 6,75 a 7,26 ppm, os hidrogênios dos anéis aromáticos. Em 4,13 ppm, os hidrogênios do segundo carbono dos substituintes etóxi ($-\text{CH}_2$), enquanto os hidrogênios do primeiro carbono dos substituintes ($-\text{CH}_3$) se encontram em 1,48 ppm, observa-se neste caso um aumento de intensidade em comparação com o ligante não-simétrico, indicando um aumento no número de prótons, corroborando com a formação do ligante. Por fim, o sinal em 3,74 ppm, é atribuído aos hidrogênios dos carbonos próximos aos nitrogênios e o sinal próximo de 2 ppm aos hidrogênios do carbono central, ambos pertencentes à diimina.

Tabela 11. Hidrogênios identificados por RMN ^1H para o ligante *Salen*-di-etóxi.

Grupo	Hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)
a q	OH	13,92
g k	CN	8,37
d e f l m n	Anéis aromáticos	6,70/7,37
b o	$-\text{CH}_2$	4,13
c p	$-\text{CH}_3$	1,48
h i j	diimina	3,74

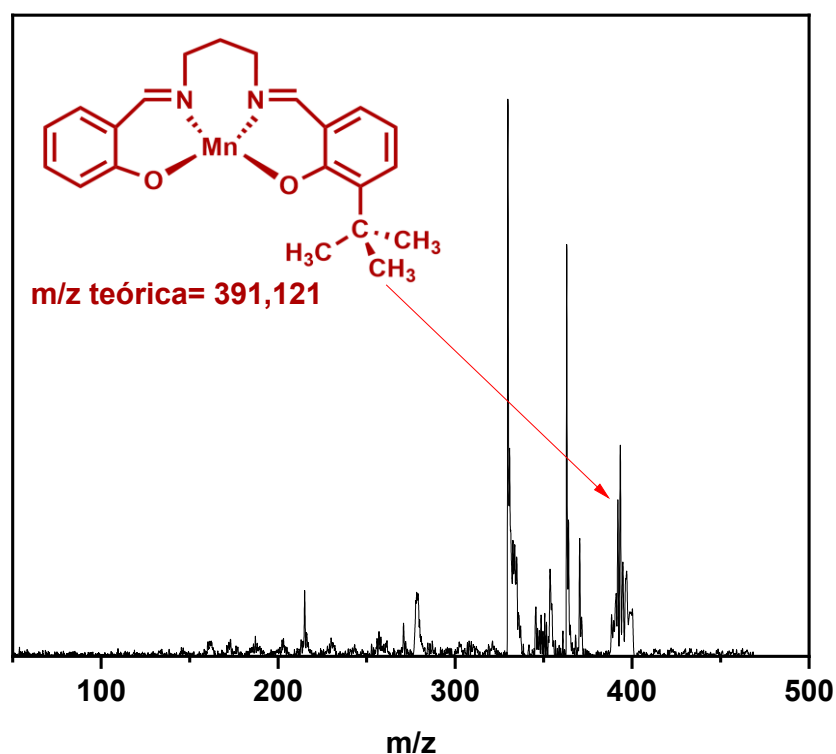
Fonte: Autoria própria.

4.2.4. Caracterização por espectrometria de massas MALDI-TOF

Os complexos 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). As amostras foram misturadas em matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (HCCA) (10mg/mL em 50% – Acetonitrila (ACN)+0,1% Ácido trifluoroacético (TFA) 1:1 (v/v) e depositadas na placa seguindo o método *dried droplet*.

Nas Figuras seguintes, observa-se os espectros obtidos para cada um dos quatro complexos.

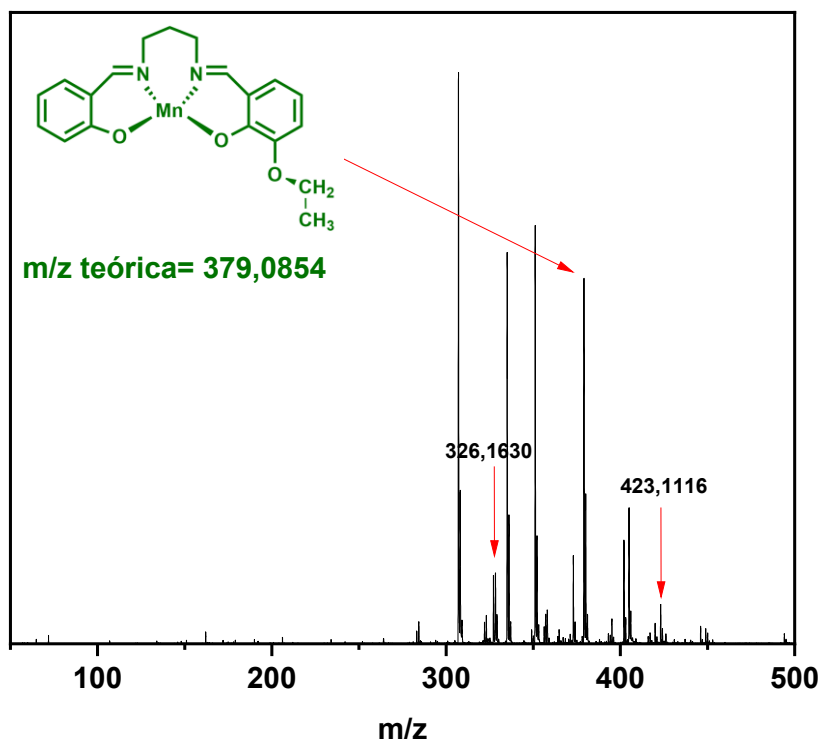
Figura 38. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).



Fonte: Autoria própria.

A razão entre massa e carga (m/z) preditas teoricamente para o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ era de 391,121 m/z , no espectro obtido e mostrado na Figura 38, se é possível observar um valor consideravelmente próximo, 391,886 m/z , corroborando com a evidência da obtenção do complexo.

Figura 39. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).

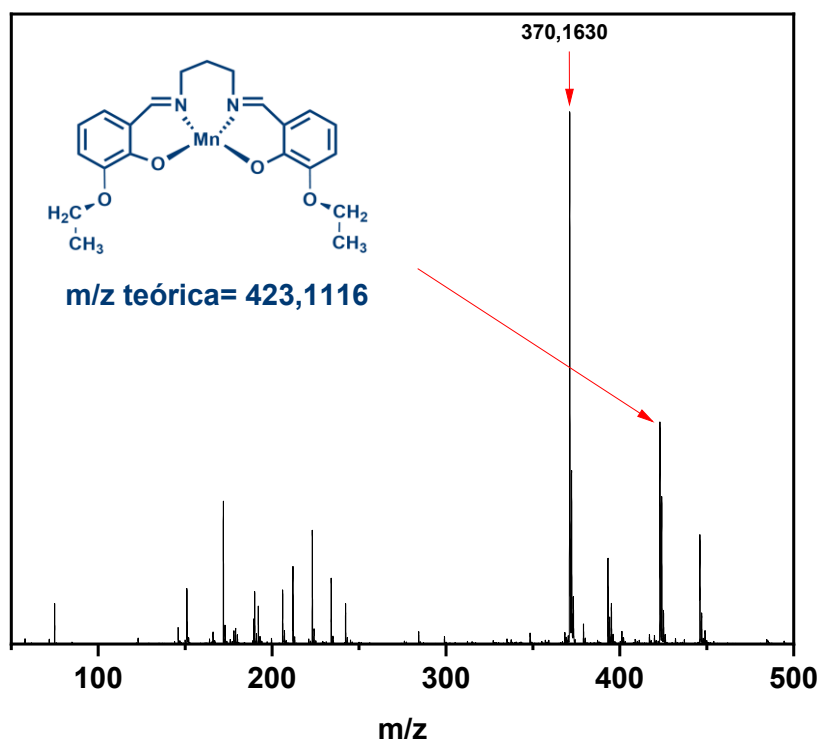


Fonte: Autoria própria.

A razão m/z predita para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ era de 379,085 m/z , valor bastante próximo de 379,117 m/z encontrado e destacado no espectro da Figura 39, sendo evidência da formação do complexo.

Além do complexo, destacam-se outros dois fragmentos, em 326,163 m/z e 424,111 m/z , que podem ser atribuídos ao ligante que deu origem ao complexo (*Salen-etóxi*) e ao ligante simétrico *Salen-di-etóxi*, respectivamente. A presença do ligante livre, pode indicar que pode não ter ocorrido a total desprotonação e complexação durante a reação, ou mesmo que tenha havido decomposição da amostra ou que ela tenha apenas se fragmentado durante a análise. Já a presença do ligante simétrico pode ser indício que mesmo com o cuidado para a obtenção apenas do ligante não-simétrico, não foi possível evitar a formação da espécie simétrica.

Figura 40. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).

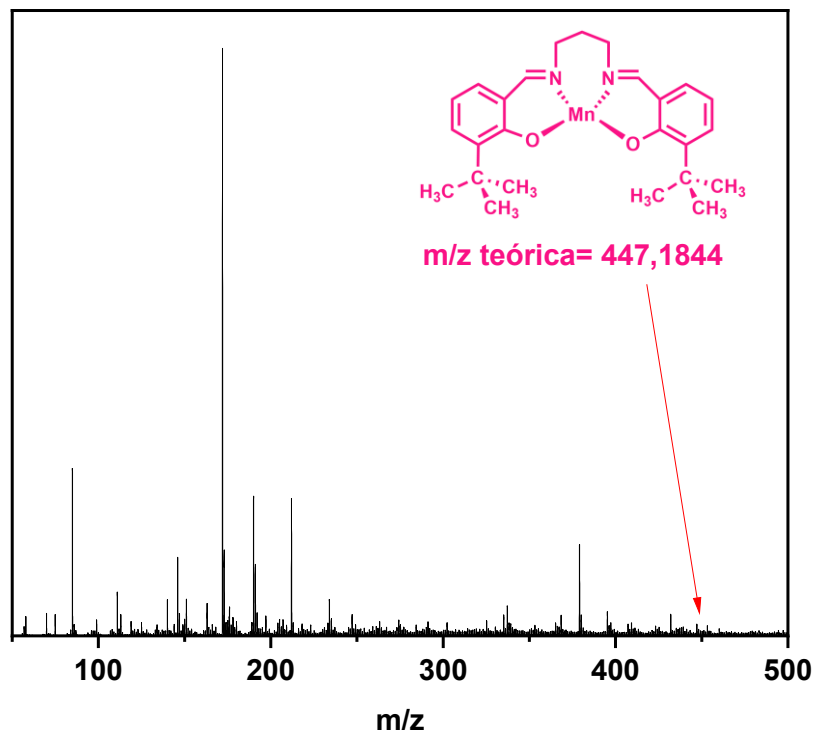


Fonte: Autoria própria.

Para o complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ a razão m/z esperada era de 423,111 m/z , bastante próxima da razão 423,085 m/z encontrada no espectro, evidenciando a formação do complexo desejado.

Encontra-se também no espectro, um pico intenso referente a razão m/z do ligante livre *Salen-di-etóxi*, em 370,163, mostrando que nem todo ele reagiu no momento da formação do complexo.

Figura 41. Espectro de massas MALDI-TOF do complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i\text{terc-butil})]$ em matriz HCCA (10mg/mL em 50% ACN+ 0,1% TFA) 1:1 (v/v).



Fonte: Autoria própria.

Para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-}i\text{terc-butil})]$ a relação m/z esperada era de 447,184 m/z, este valor pode ser observado no espectro, porém, em um pico muito pequeno. Isso sugere que a amostra pode ter sido degradada.

4.2.5. Caracterização por Voltametria Cíclica

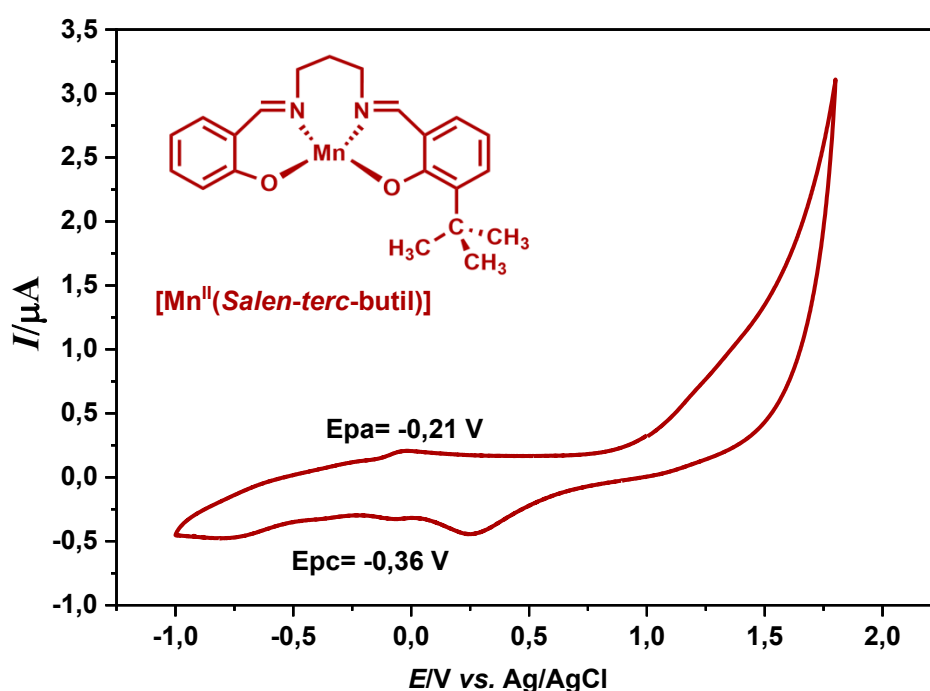
Nas reações de polimerização controlada necessita-se de um agente mediador, nos casos da OMRP, esse agente mediador trata-se de um complexo com centro metálico, capaz de se coordenar ao radical propagante, o que gera um complexo organometálico, justamente essa complexação reversível é o que propicia o controle da reação. No caso deste trabalho em específico, o centro metálico de manganês(II) se coordena ao radical propagante (transiente) formando o complexo organometálico de manganês(III), que é a espécie dormente, o equilíbrio entre esta espécie e a espécie ativa, ou seja, onde o radical propagante não está coordenado ao

complexo, ocorre durante toda a reação, proporcionando o controle. Ou seja, o controle da polimerização depende da reversibilidade do par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$, já que este equilíbrio é diretamente ligado ao equilíbrio das espécies radiculares dormentes ($[\text{Mn}^{\text{III}}]\text{-RPn}$) e ativas ($\text{RPn}^{\bullet}$).

Para se verificar a reversibilidade do par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ realizou-se o estudo por voltametria cíclica para todos os quatro complexos obtidos.

Os voltamogramas cíclicos foram comparados com os valores de voltametria cíclica do ferroceno nas mesmas condições.

Figura 42. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) como eletrólito suporte em atmosfera de N_2 a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .



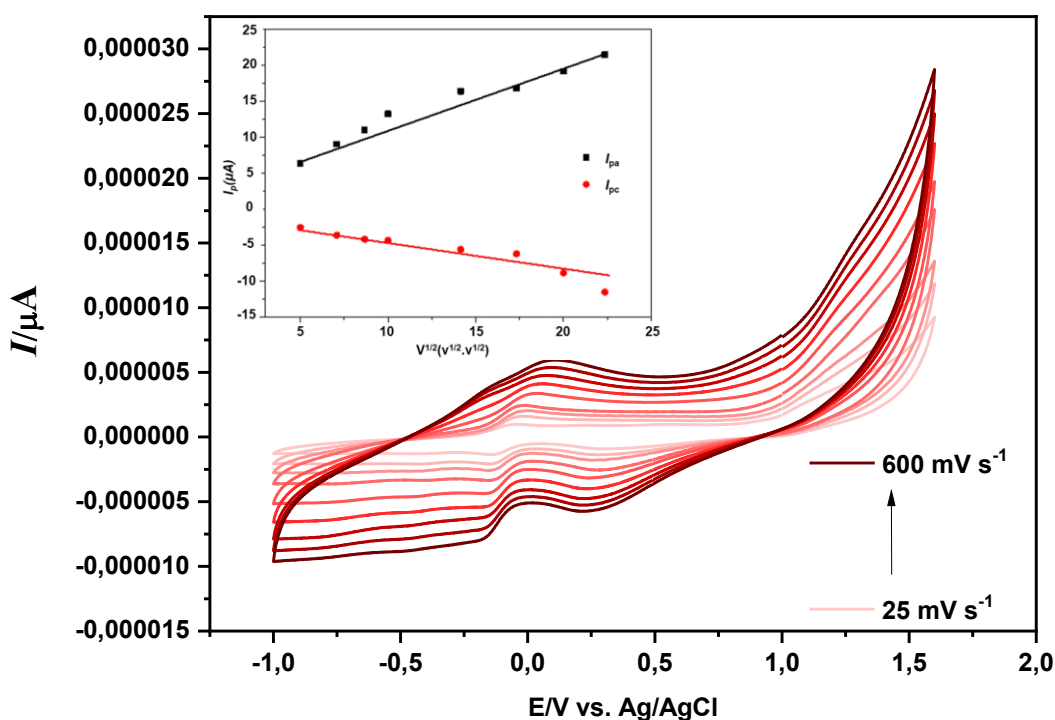
Fonte: Autoria própria.

No voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, observa-se a ocorrência de um pico no sentido anódico $E_{\text{pa}} = -0,21 \text{ V}$ referente à oxidação do par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$. Observa-se também, o pico referente à redução do par redox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$, no sentido catódico $E_{\text{pc}} = -0,36 \text{ V}$. A variação de potencial ΔE para este complexo foi de $-0,57 \text{ V}$. A razão da corrente de pico anódico e catódico $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0,37$, este valor, além do próprio perfil do espectro, indica que se trata de um processo de transferência eletrônica quasi-reversível, já que se fosse reversível a razão $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ seria

igual a 1, que é o valor encontrado para o ferroceno. [66] O potencial de meia onda para o sistema foi de $E_{1/2} = -0,28$ V.

Para a verificação do grau de reversibilidade do par redox para este complexo, realizou-se também um estudo variando a velocidade de varredura. O voltamograma obtido pode ser observado na Figura 43.

Figura 43. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, contendo 0,1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s⁻¹. Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.



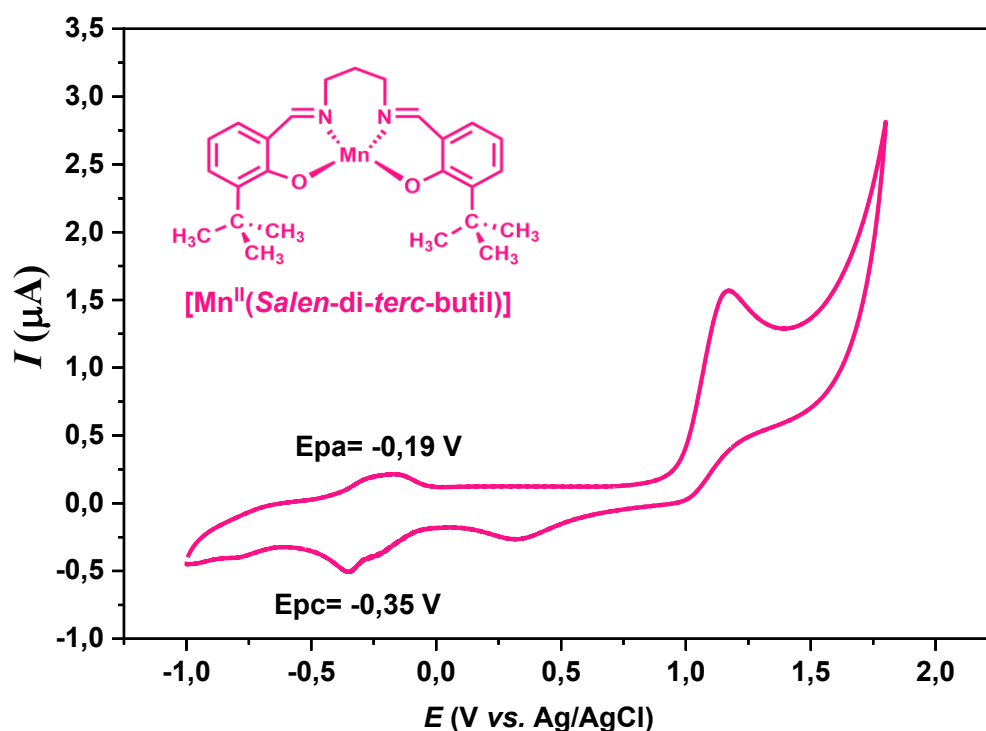
Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 43, que ocorre um aumento nos valores de corrente à medida que a velocidade de varredura é aumentada, comportamento esperado em reações quasi-reversíveis, e indica que mais espécies em solução estão sendo oxidadas e reduzidas.

Já no gráfico inserido, se tem os valores de corrente anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. O aumento da corrente

juntamente com o aumento da velocidade, indica um processo de transferência difusional de massa, onde as espécies migram do meio da solução para a superfície do eletrodo, onde sofrem a reação eletroquímica.

Figura 44. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .



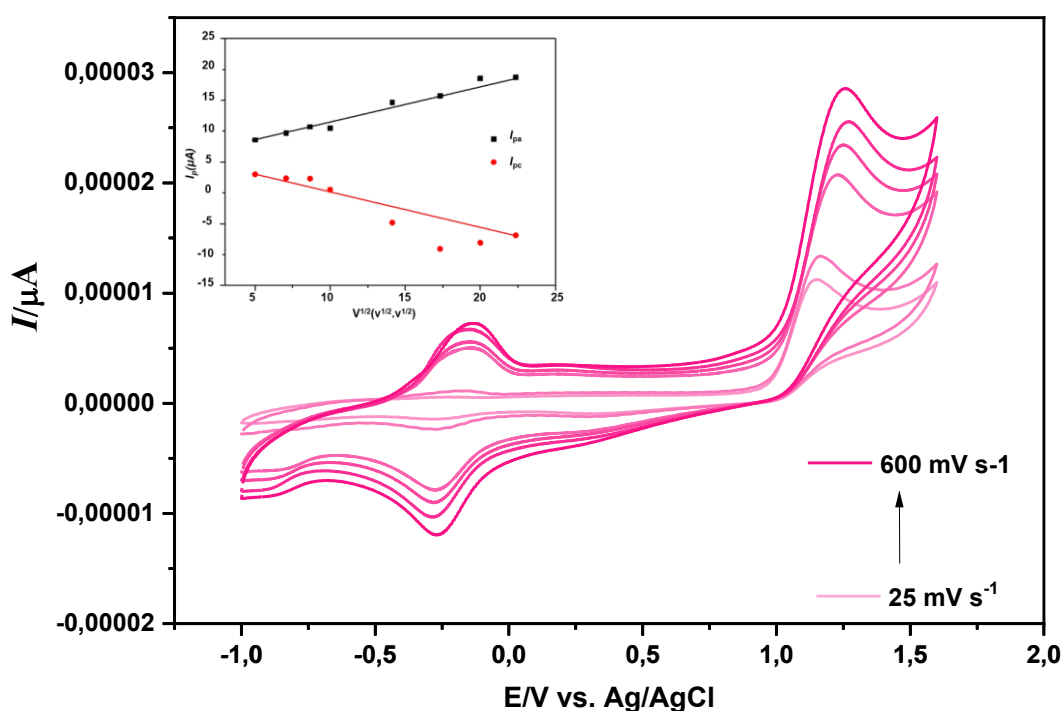
Fonte: Autoria própria.

No voltamograma cíclico para o complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ (Figura 44), observa-se a ocorrência do pico no sentido anódico de $E_{\text{pa}} = -0,19 \text{ V}$, referente à oxidação do par redox, enquanto no sentido catódico, referente à redução do par redox, o pico é observado em $E_{\text{pc}} = -0,35 \text{ V}$. A variação de potencial ΔE para este complexo foi de $0,40 \text{ V}$. A razão da corrente de pico anódico e catódico $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0,40$, este valor, assim como o perfil do espectro, indica que se trata de um processo de transferência eletrônica quasi-reversível. O potencial de meia onda para o sistema foi de $E_{1/2} = -0,20 \text{ V}$.

Nota-se também, um pico no sentido anódico de $E_{\text{pa}} = 1,25 \text{ V}$, que pode ser atribuído ao ligante *Salen-di-terc-butil*.

Realizou-se também um estudo se variando a velocidade de varredura que pode ser observado na Figura 45.

Figura 45. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s⁻¹. Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

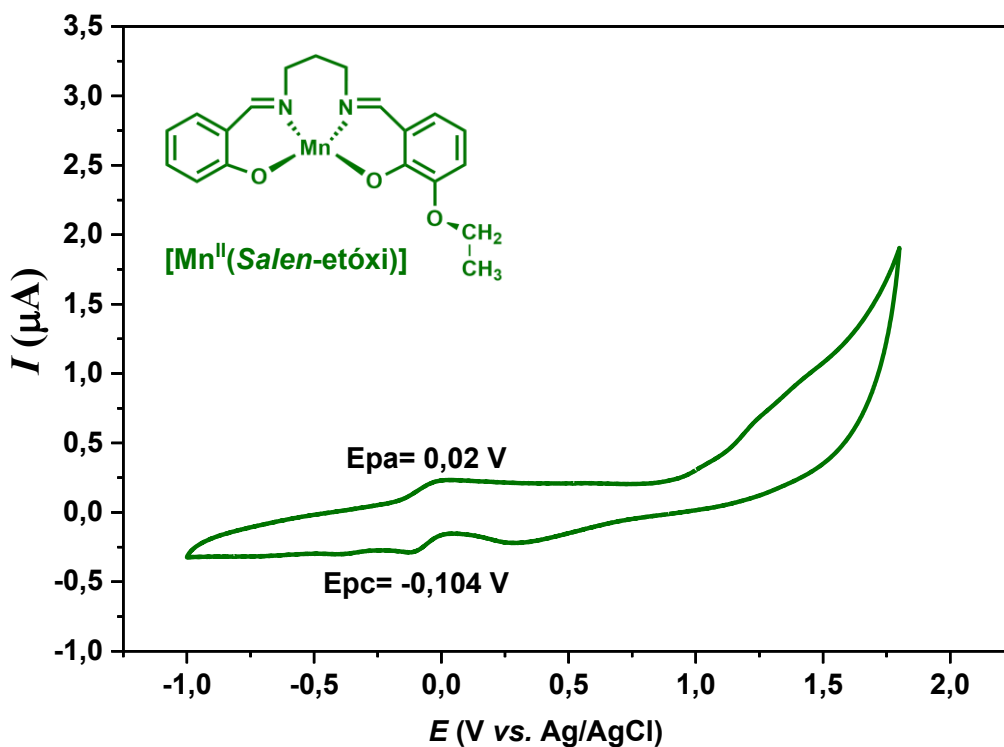


Fonte: Autoria própria.

O gráfico da Figura 45, nos permite perceber um aumento no valor da corrente, de acordo com o aumento da velocidade de varredura, comportamento esperado para uma reação quasi-reversível, indicando que mais espécies estão sendo oxidadas e reduzidas.

No gráfico inserido também na Figura 45, pode-se notar um aumento das correntes anódica e catódica, com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura. Indicando, deste modo que as espécies migram do meio da solução para a superfície do eletrodo, onde sofrem a reação eletroquímica, em um processo chamado de transferência difusional de massa.

Figura 46. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

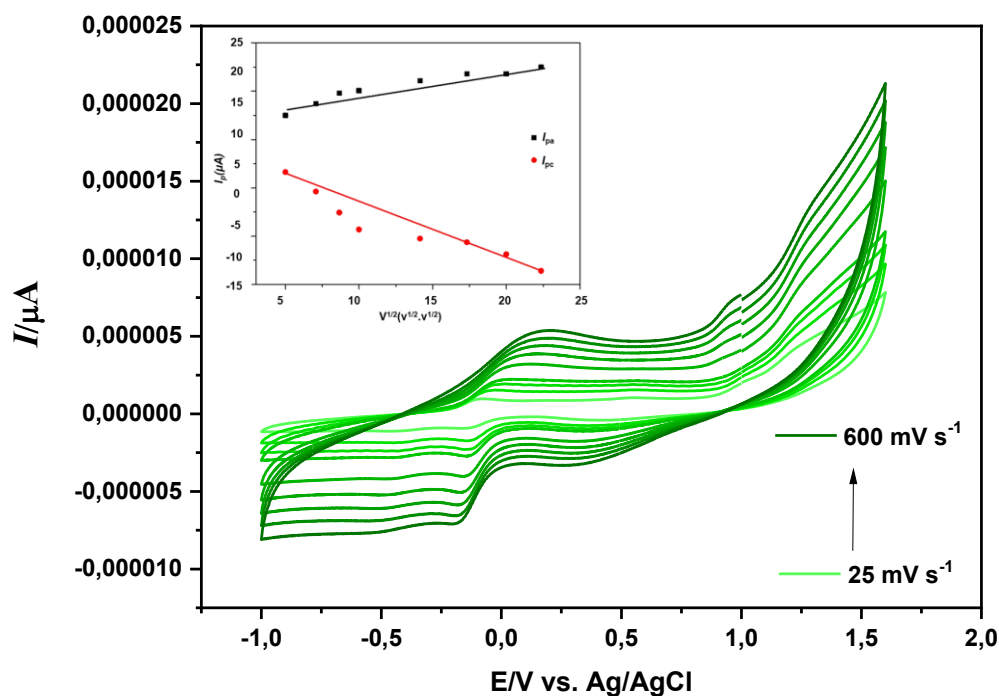


Fonte: Autoria própria.

No voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$, o pico referente ao potencial no sentido anódico se encontra em $E_{\text{pa}} = 0,02 \text{ V}$, já o pico referente ao potencial no sentido catódico, em $E_{\text{pc}} = -0,104 \text{ V}$. A variação de potencial para o complexo foi de $\Delta E = -0,12 \text{ V}$. Já a razão da corrente de pico anódico e catódico foi de $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$, indicando ser um processo de transferência eletrônica reversível. O potencial de meia onda para esse sistema é de $E_{1/2} = -0,06 \text{ V}$.

Realizou-se também um estudo se variando a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s^{-1} que pode ser observado na Figura 47.

Figura 47. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s^{-1} . Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

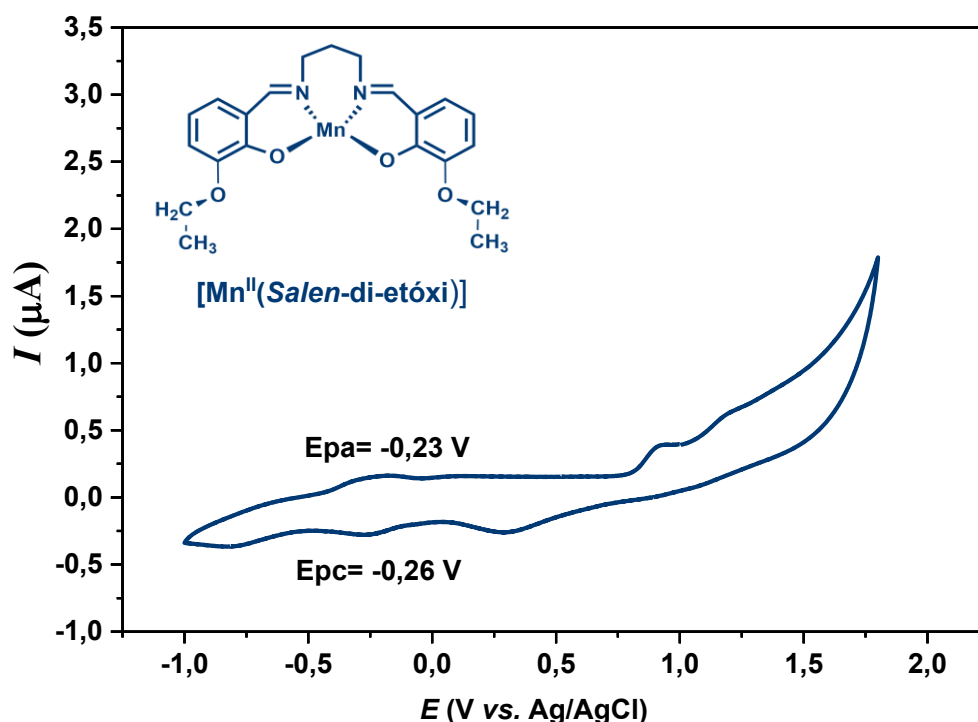


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 47, é possível observar o aumento dos valores de corrente com o aumento da velocidade de varredura, indicando o maior número de espécies sendo reduzidas e oxidadas.

No gráfico inserido, observa-se o aumento dos valores de corrente anódica e catódica de acordo com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura. De maneira similar aos demais complexos, ocorre um processo de transferência difusional de massa.

Figura 48. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} .

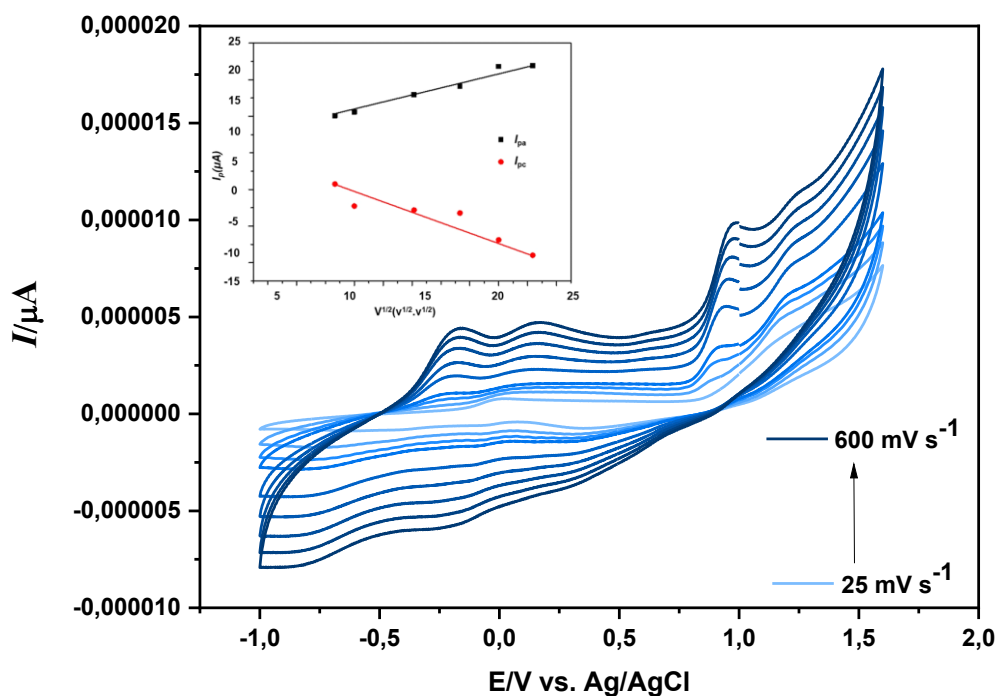


Fonte: Autoria própria.

No voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$, observa-se a ocorrência do pico potencial no sentido anódico de $E_{\text{pa}} = -0,23 \text{ V}$, referente à oxidação do par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$, enquanto no sentido catódico, referente à redução do par redox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$, o pico potencial é observado em $E_{\text{pc}} = -0,26 \text{ V}$. A variação de potencial ΔE para este complexo foi de $-0,49 \text{ V}$. A razão da corrente de pico anódico e catódico $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$, este valor indica que se trata de um processo de transferência eletrônica reversível. O potencial de meia onda para o sistema foi de $E_{1/2} = -0,24 \text{ V}$.

Na Figura 49 é possível se visualizar o estudo de variação de velocidade de varredura para este complexo.

Figura 49. Estudo do efeito da variação da velocidade de varredura para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C em um intervalo de potencial de -1 a 1,6 V vs Ag/AgCl variando-se a velocidade de varredura de 25 a 600 mV s^{-1} . Gráfico inserido: Variação da corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

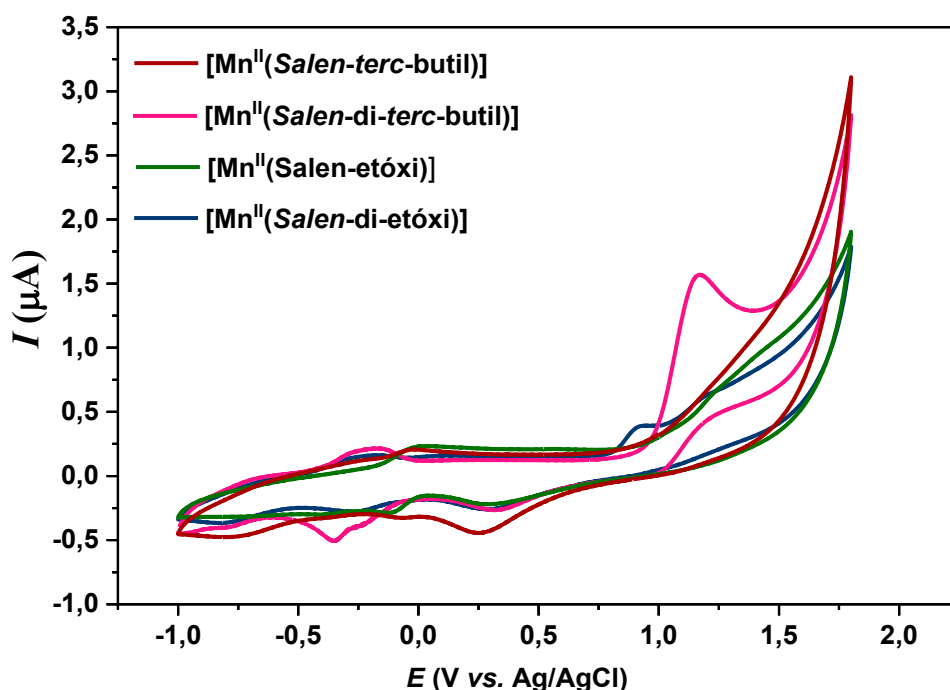


Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 49, o comportamento do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$, ao ser submetido à variação de velocidade de varredura, seu comportamento é similar aos demais, ocorrendo um aumento nos valores de corrente, indicando maior quantidade de espécies sendo oxidadas e reduzidas.

Já no gráfico inserido, também de maneira similar aos demais complexos, se observa o aumento dos valores de corrente de acordo com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando o processo de transferência difusional de massa.

Figura 50. Voltamograma cíclico dos complexos: $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ em solução de dimetilformamida (DMF), na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte em atmosfera de N₂ a 25°C.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 50 ilustra, para fins comparativos, os espectros de todos os quatro complexos obtidos. É possível que $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ apresentem um processo de oxidação/redução quasi-reversível, enquanto $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ apresentam um processo reversível.

Na Tabela 12, estão resumidos os valores de potencial anódico, catódico, além do potencial de meia onda, a variação de potencial e a razão entre as correntes anódica e catódica para todos os complexos, assim como os dados do ferroceno, que serviu de padrão de comparação.

Tabela 12. Valores de potencial anódico, catódico, potencial de meia onda, variação de potencial e razão entre as correntes anódica e catódica para os complexos de manganês.

Complexo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}^b$ (V)	ΔE_p^c (V)	I_{pa}/I_{pc}
[Mn ^{II} (<i>Salen-terc-butil</i>)]	-0.21	-0.36	-0.28	-0.57	0.37
[Mn ^{II} (<i>Salen-di-terc-butil</i>)]	-0.19	-0.35	-0.20	-0.40	0.40
[Mn ^{II} (<i>Salen-etóxi</i>)]	-0.02	-0.104	-0.06	-0.12	1.00
[Mn ^{II} (<i>Salen-di-etóxi</i>)]	-0.23	-0.26	-0.24	-0.49	1.00
Ferroceno	0.527	0.418	0.471	0.109	1.081

4.3. Reações de *foto*-OMRP

O mecanismo das reações de polimerização radicalar mediada por organometálicos é baseado na clivagem homolítica da ligação metal-carbono.

O iniciador sofre clivagem e dá origem às espécies reativas, essas espécies se ligam fracamente ao complexo de metal de transição, formando as chamadas espécies dormentes, como a ligação metal-carbono, ou seja, complexo-radical, é fácil de ser quebrada e refeita, a alternância entre as espécies livres e dormentes possibilita uma ativação/desativação constante da polimerização, fazendo com que haja um controle da reação. [67] [68]

Os complexos formados a partir de bases de Schiff vêm sendo estudados para servir como mediador nesse tipo de reação, já que a estrutura dos ligantes obtidos através da condensação de um aldeído e uma amina permitem a acomodação e estabilização de diferentes metais em diversos estados de oxidação, tornando possível a obtenção de uma grande diversidade de complexos. [69] [40]

4.4. Estudo das razões molares de Iniciador/ComplexoMn^{II}/Monômero para as reações de *foto*-OMRP

Baseando-se em experimentos reportados na literatura e executados no próprio grupo, foram definidas algumas razões a serem variadas, com a finalidade de encontrar a melhor delas para conduzir o estudo cinético, utilizando-se como base o tempo, os índices de conversão e o controle da polimerização. [68] [37] [40]

As Tabelas 13,14, 15 e 16 mostram as razões e os respectivos resultados para os quatro complexos sintetizados.

Tabela 13. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo não-simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]$ a 25°C.

TPO / $[Mn^{II}(\text{Salen-terc-butil})]/VAc$ 25°C			
Razão [TPO/ Mn^{II}/VAc]	Tempo de polimerização (min)	Conversão(%)	$\bar{D}$
1:1:900	186	58	1,7
0,8:1:900	281	13	1,9
0,6:1:900	368	64	1,8
0,4:1:900	480	17	1,8
0,6:1:600	618	Não polimerizou	-
0,6:1:300	563	Não polimerizou	-

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ a 25°C.

TPO / $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]/VAc$ 25°C			
Razão [TPO/ Mn^{II}/VAc]	Tempo de polimerização (min)	Conversão(%)	$\bar{D}$
1:1:900	70	73	1,8
0,8:1:900	90	64	1,7
0,6:1:900	90	67	1,4
0,4:1:900	160	18	1,8
0,6:1:600	156	69	1,3
0,6:1:300	156	58	1,6

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ a 25°C.

TPO / $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]/\text{VAc}$ 25°C			
Razão [TPO/ $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{VAc}$]	Tempo de polimerização (min)	Conversão(%)	$\bar{M}_n$
1:1:900	150	58	1,96
0,8:1:900	151	68	1,63
0,6:1:900	218	69	2,01
0,4:1:900	300	Não polimerizou	-
0,6:1:600	197	67	1,61
0,6:1:300	180	60	1,55

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16. Variação dos parâmetros na reação de foto-OMRP para o complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ a 25°C.

TPO / $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]/\text{VAc}$ 25°C			
Razão [TPO/ $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{VAc}$]	Tempo de polimerização (min)	Conversão(%)	$\bar{M}_n$
1:1:900	75	73	1,8
0,8:1:900	115	68	1,5
0,6:1:900	368	49	1,7
0,4:1:900	161	58	1,4
0,6:1:600	170	73	1,5
0,6:1:300	108	60	1,5

Fonte: Autoria própria.

As melhores condições para cada um dos complexos podem ser observadas na tabela 17.

Tabela 17. Melhores razões de [TPO/Mn^{II}/VAc] para cada complexo.

Complexo	Razão [TPO/Mn ^{II} /VAc]
[Mn ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]	1:1:900
[Mn ^{II} (Salen-di- <i>terc</i> -butil)]	0,6:1:600
[Mn ^{II} (Salen-etóxi)]	0,6:1:300
[Mn ^{II} (Salen-di-etóxi)]	0,6:1:600

Fonte: Autoria própria.

4.4.1 Acompanhamento cinético de foto-OMRP

Para as melhores razões de iniciador, monômero e complexo discutidas anteriormente, realizou-se um estudo cinético, com retiradas de alíquotas a cada 10 minutos até a geleificação. Os valores de conversão foram calculados com base no desaparecimento da ligação vinílica (1645 cm⁻¹) acompanhado por FTIR e os índices de polidispersidade ($\bar{D}$) foram obtidos a partir das análises de GPC.

4.4.1.1. Complexo não-simétrico [Mn^{II}(Salen-*terc*-butil)]

Para o complexo [Mn^{II}(Salen-*terc*-butil)], a razão utilizada foi de [TPO/Mn^{II}/VAc] de 1/1/900 a 25°C. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 10 minutos e analisadas por FTIR e Cromatografia de Permeação em Gel. Os valores obtidos podem ser visualizados na tabela 18.

Tabela 18. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico [Mn^{II}(Salen-*terc*-butil)] na razão molar TPO/[Mn^{II}(Salen-*terc*-butil)]/VAc de 1/1/900 a 25°C por 200 minutos.

TPO/[Mn ^{II} (Salen- <i>terc</i> -butil)]/VAc 1/1/900 a 25°C por 200 minutos				
Alíquota	Tempo(min)	Conversão(%)	$\bar{D}(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$	$\bar{M}_n (10^3)$
T ₀	0	0	-	-
t ₁	10	0,4	1,4	35
t ₂	20	0,9	1,3	37
t ₃	30	1,11	1,2	40

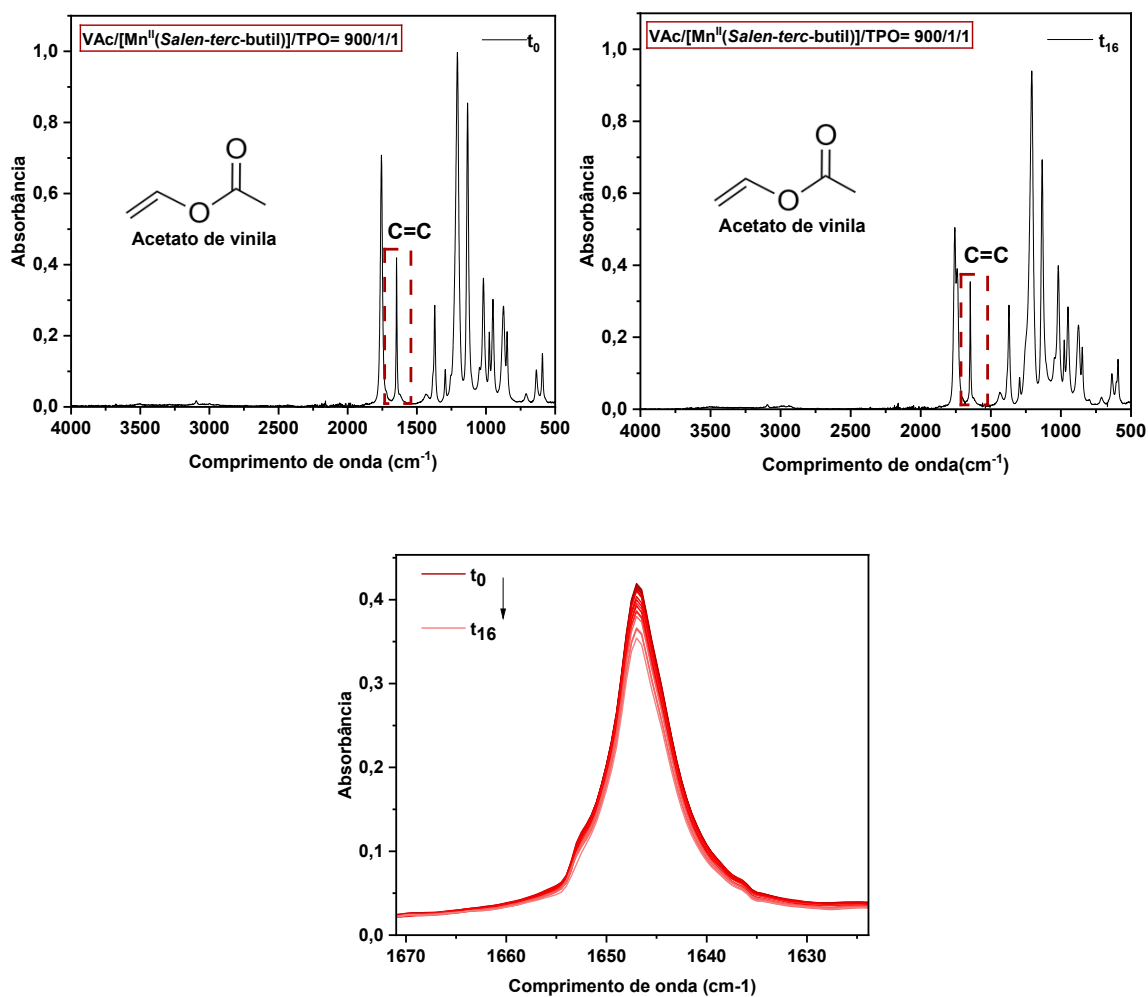
t₄	50	1,26	1,1	46
t₅	60	1,83	1,2	48
t₆	70	2,14	1,2	49
t₇	80	3,73	1,3	51
t₈	90	4,71	1,3	52
t₉	110	5,62	1,4	57
t₁₀	120	6,36	1,3	58
t₁₁	140	7,83	1,2	62
t₁₂	150	8,02	1,1	63
t₁₃	160	9,43	1,2	65
t₁₄	170	12,62	1,2	67
t₁₅	180	12,98	1,4	68
t₁₆	200	15,60	1,5	72

Fonte: Autoria própria.

Os cálculos de conversão foram realizados com base no consumo do monômero pelo tempo de reação. Em cerca de 3 horas e meia, observou-se 15,60 % de conversão, que apesar de se iniciar aos 10 minutos, somente após 160 minutos atingiu o valor de 10 %, indicando haver um período de indução razoavelmente longo. Ou seja, foram necessários mais de 160 minutos para que uma quantidade significativa do complexo de manganês(II) se convertesse na espécie organometálica de manganês(III). [36] [70] Apesar da baixa conversão, o índice de polidispersidade foi satisfatório em todo o percurso da reação, não passando de 1,5 em nenhum momento, o que indica certa efetividade do complexo na mediação. [37]

Os gráficos ilustrados na Figura 51, nos permitem visualizar de maneira mais clara a diminuição da concentração da ligação vinílica, que indica a formação do polímero em relação ao tempo de polimerização.

Figura 51. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico [Mn^{II}(*Salen-terc-butil*)] na razão de TPO/[Mn^{II}(*Salen-terc-butil*)] / VAc de 1/1/900 a 25°C: Alíquota inicial t₀ e alíquota final t₁₆ (Esquerda) e diminuição da concentração de monômero de t₀ a t₁₆ (Direita).

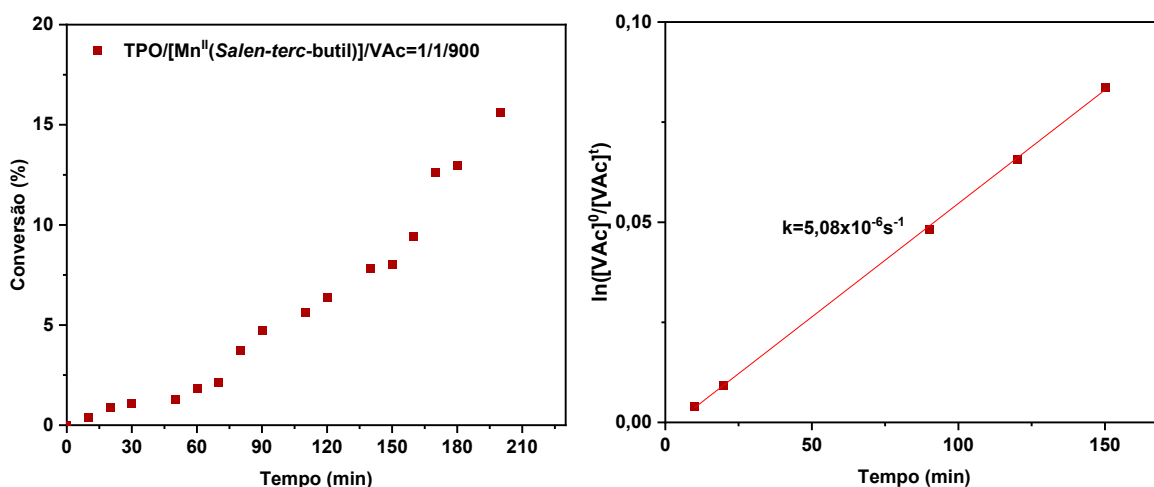


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 52, é possível observar a porcentagem de conversão do monômero em polímero em função do tempo (esquerda) e a dependência de $\ln([VAc]^0/[VAc]^t)$ com a variação do tempo (direita).

Figura 52. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ /VAc de 1/1/900 a

25°C por 200 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo (Direita).

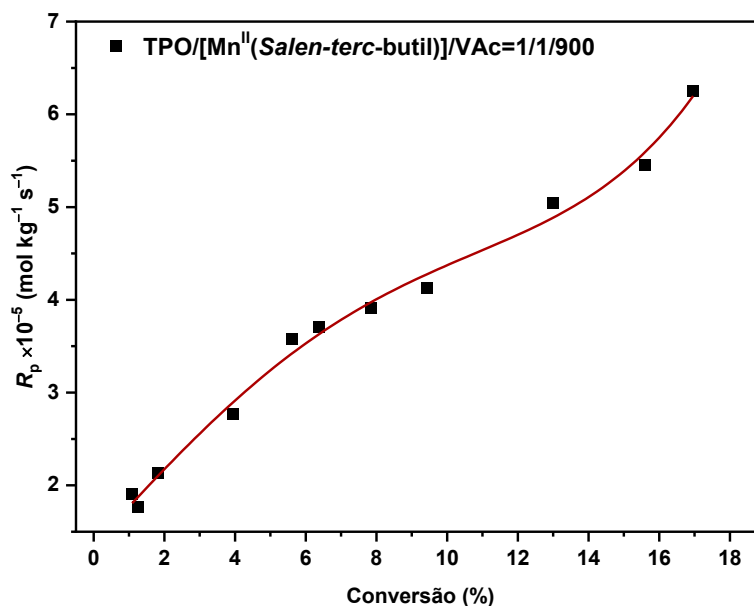


Fonte: Autoria própria.

O gráfico que relaciona $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo, permite perceber uma dependência linear, indicando que a reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Deste modo, pode-se considerar a concentração do monômero como sendo constante, assim, a velocidade da polimerização depende somente da concentração de radicais presentes no meio. A constante de polimerização obtida para este sistema é de $k_{obs} = 5,08 \times 10^{-6} s^{-1}$.

No gráfico da Figura 53, é possível se observar a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão do monômero.

Figura 53. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$ na razão de $TPO/[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]/VAc$ de 01/1/900 a 25°C por 200 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a conversão se inicia já nos minutos iniciais da reação, mas é só depois de 30 minutos que se nota uma pequena aceleração. Essa aceleração, chamada de autoaceleração, se deve ao aumento da concentração de radicais no meio. Neste sistema não se nota a autodesaceleração, ou seja, a velocidade de polimerização continua aumentando até os minutos finais, isso pode ocorrer devido à baixa viscosidade do meio, não impedindo a difusão dos radicais, já que a conversão para este complexo ficou abaixo de 20 %.

4.4.1.2. Complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$.

Para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, a razão utilizada foi de TPO/Complexo Mn^{II} /VAc de 0,6/1/600 a 25°C. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 10 minutos e analisadas por FTIR e Cromatografia de Permeação em Gel. Os valores obtidos podem ser visualizados na tabela 19.

Tabela 19. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão molar TPO / $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos.

TPO /$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$/VAc 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos

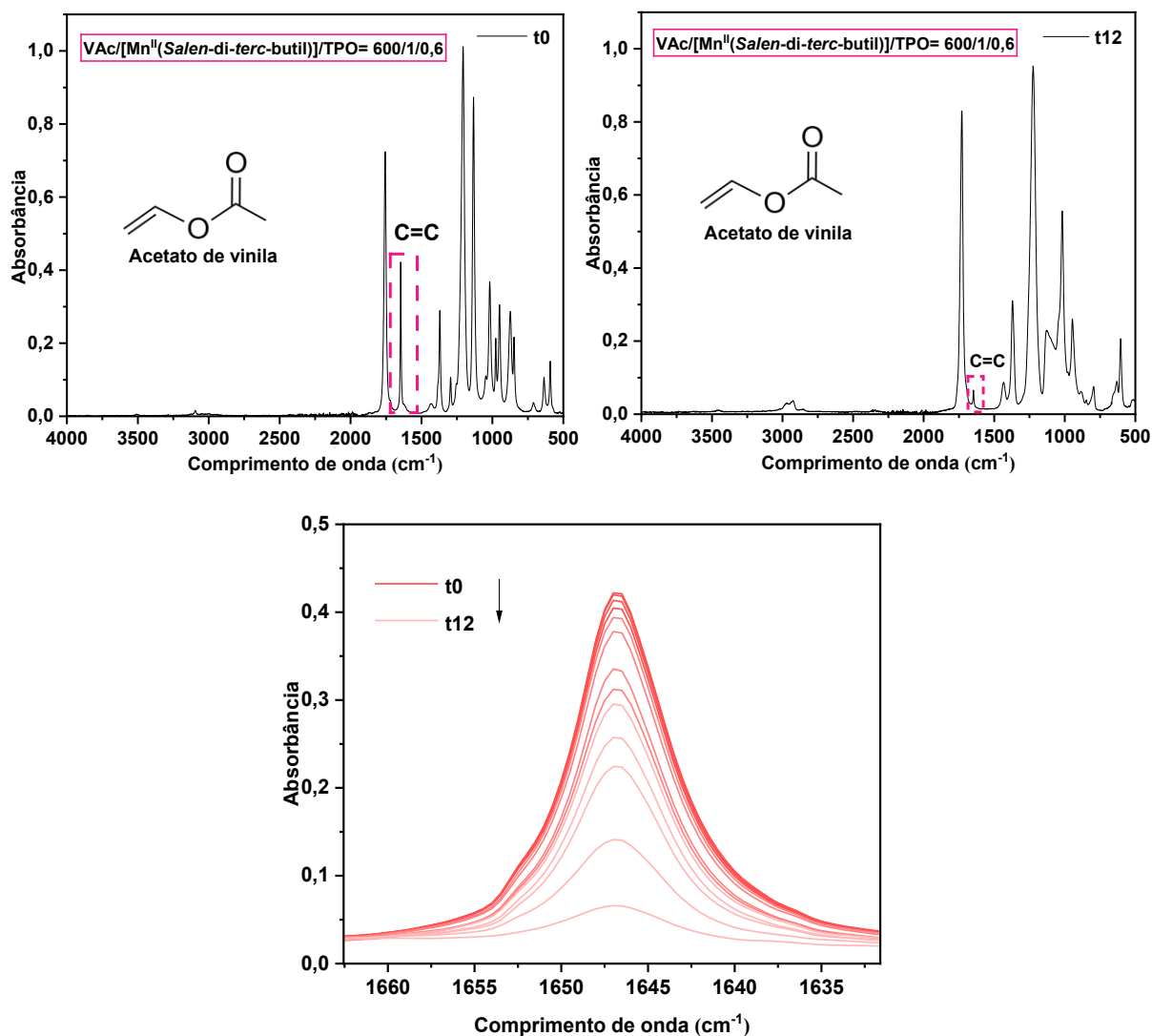
Alíquota	Tempo(min)	Conversão(%)	$\bar{D}(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$	$\bar{M}_n (10^3)$
t0	0	0	-	-
t1	10	0,6	1,4	82
t2	20	2,5	1,5	75
t3	30	4,6	1,6	72
t4	40	7,0	1,6	75
t5	50	10,5	1,7	76
t6	60	20,8	1,6	74
t7	90	26,4	1,7	84
t8	100	30,4	1,7	86
t9	110	39,3	1,6	91
t10	130	47,0	1,7	97
t11	140	66,8	1,7	104
t12	150	84,4	2,8	123

Fonte: Autoria própria.

O cálculo da conversão foi feito com base no consumo do monômero em função do tempo. Em cerca de 2 horas e meia observou-se 84% de conversão. Já aos 10 minutos observou-se uma pequena conversão, que foi aumentando lentamente e só atingiu um valor significativo após os 50 minutos, mostrando um período de indução. [70] Nota-se também um índice de polidispersidade com uma média de 1,7.

Na Figura 54, é possível observar o consumo do monômero, comparando o tamanho dos estiramentos na região de 1645 cm^{-1} em t_0 e t_{12} , e a diminuição da concentração do monômero em relação ao tempo.

Figura 54. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão de TPO/ $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C : Alíquota inicial t_0 e alíquota final t_{16} e diminuição da concentração de monômero de t_0 a t_{12} .



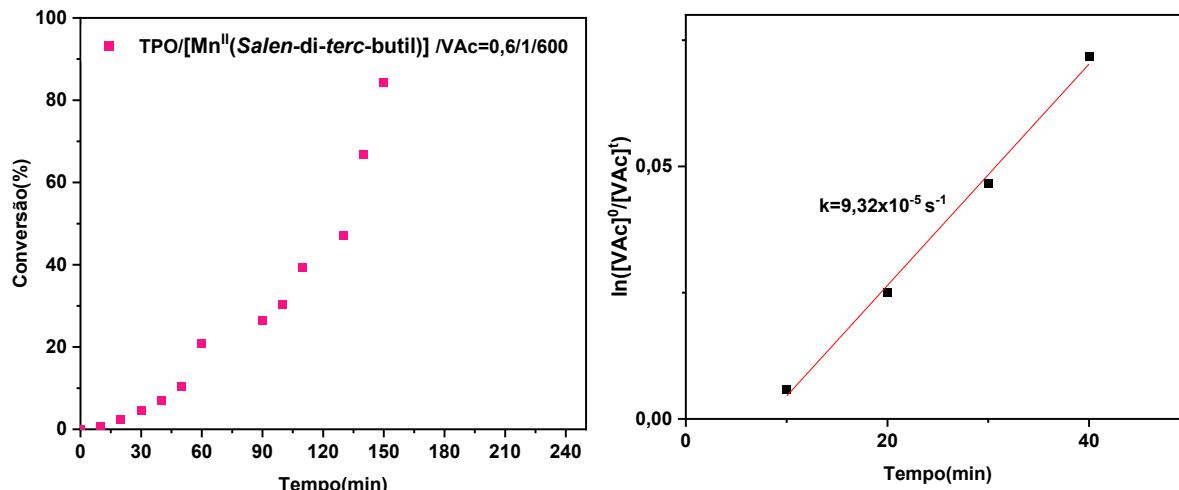
Fonte: Autoria própria.

A diminuição significativa da banda referente ao estiramento da ligação vinílica, quando se compara o tempo inicial e final consiste em um indício da formação do polímero, já que se percebe que houve um consumo do monômero.

Na Figura 55, pode-se observar a relação da porcentagem de conversão pelo tempo, que, por sua vez, nos permite estabelecer a ordem da reação.

Figura 55. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ na razão de $\text{TPO}/[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]/\text{VAc}$ de 0,6/1/600

a 25°C por 150 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ com a variação do tempo (Direita).

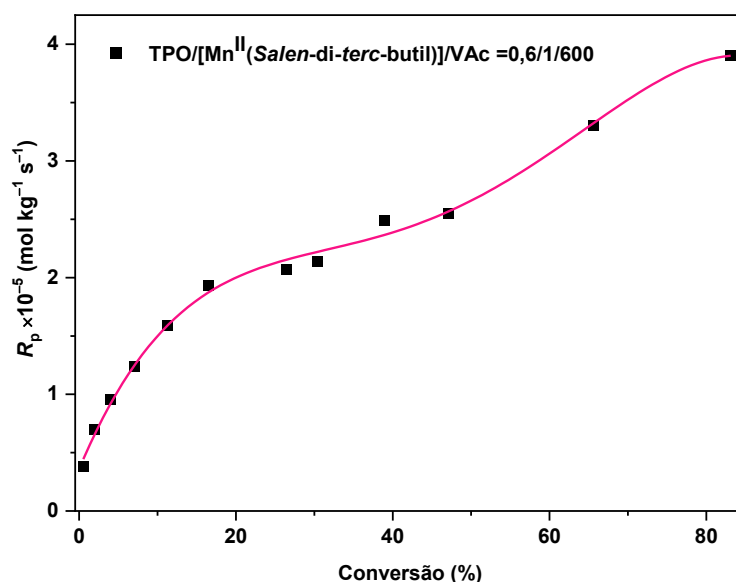


Fonte: Autoria própria.

Como visto no gráfico direito da Figura 55, há uma dependência linear de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ em função do tempo de irradiação. Assim, é possível inferir que esta reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Ou seja, pode-se considerar a concentração de monômero como constante e a velocidade da reação de polimerização depende somente da quantidade de radicais presente no meio reacional. A constante de polimerização obtida para este sistema é de $k_{obs} = 9,32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

No gráfico da Figura 56, observa-se a dependência da velocidade de polimerização (R_p) em função da conversão do monômero.

Figura 56. Dependência da velocidade de polimerização(R_p) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 150 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se já no início da reação um aumento rápido na velocidade de polimerização, esse efeito, chamado autoaceleração ocorre devido a dois motivos, o aumento da concentração de radicais e o aumento das cadeias poliméricas que impedem a difusão das cadeias de terminação, por isso a autoaceleração também pode ser chamada de efeito gel.

Como a etapa de terminação envolve dois macrorradicais, sua difusão se torna mais difícil com o avanço da reação e aumento na viscosidade do meio. No caso desta reação específica, a velocidade de polimerização só aumenta até o final, não se notando a etapa de autodesaceleração, este efeito pode ser explicado pelo fato do aumento da viscosidade do meio não ter atrapalhado a difusão dos radicais, apenas das cadeias de terminação e ainda haver monômero e radicais disponíveis no meio. [71] [72] [73]

4.4.1.3. Complexo não-simétrico [Mn^{II}(*Salen*-etóxi)] .

Para o complexo [Mn^{II}(*Salen*-etóxi)], a razão utilizada foi de TPO/ComplexoMn^{II}/VAc de 0,6/1/300 a 25°C. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 10 minutos e analisadas por FTIR e Cromatografia de Permeação em Gel.

Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo não-simétrico [Mn^{II}(*Salen*-etóxi)] na razão molar TPO / [Mn^{II}(*Salen*-etóxi)]/VAc 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos.

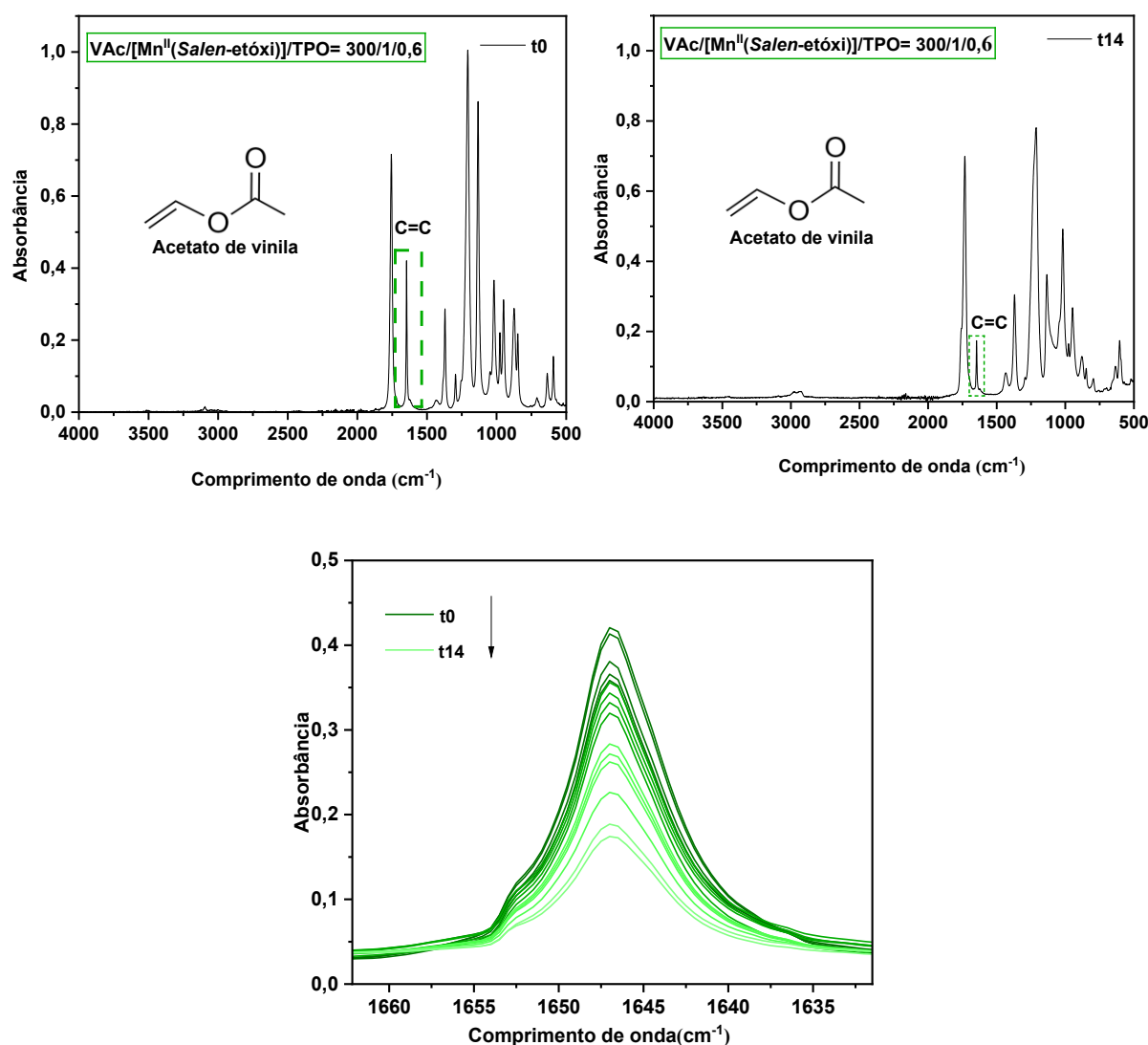
TPO / [Mn ^{II} (<i>Salen</i> -etóxi)]/VAc 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos				
Alíquota	Tempo(min)	Conversão(%)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_n (10^3)$
t0	0	0	-	0
t1	10	1,5	1,4	55
t2	20	5,5	1,5	50
t3	30	8,0	1,7	42
t4	50	9,0	1,5	46
t5	60	11,0	1,7	43
t6	70	13,0	1,6	44
t7	90	14,4	1,6	44
t8	110	17,2	1,7	43
t9	120	20,5	1,7	42
t10	140	22,6	1,7	46
t11	150	25,8	1,6	45
t12	160	27,8	1,8	37
t13	170	31,6	1,6	59
t14	190	40,4	1,8	40

Fonte: Autoria própria.

Em cerca de 3 horas e 10 minutos observou-se 40% de conversão. Aos 10 minutos de reação observou-se uma pequena conversão que só passou a ser significativa a partir dos 60 minutos, mostrando o período de indução. O índice de polidispersidade durante o percurso da reação foi em média de 1,6.

Na Figura 57, é possível observar o consumo do monômero, comparando o tamanho dos estiramentos na região de 1645 cm^{-1} em t_0 e t_{14} e a diminuição da concentração do monômero em relação ao tempo.

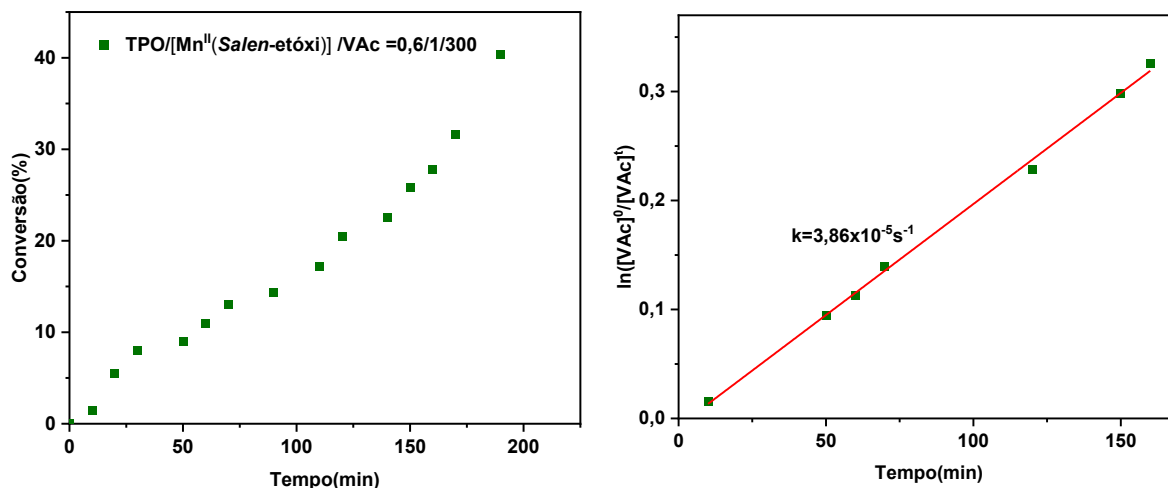
Figura 57. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ na razão de $\text{TPO}/[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]/\text{VAc}$ de $0,6/1/300$ a 25°C : Alíquota inicial t_0 e alíquota final t_{16} e diminuição da concentração de monômero de t_0 a t_{14} .



Fonte: Autoria própria.

A Figura 58 ilustra a porcentagem de conversão em relação ao tempo (esquerda) e a dependência de $\ln([\text{VAc}]^0/[\text{VAc}]^t)$ com a variação do tempo (direita).

Figura 58. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ na razão de $\text{TPO}/[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]/\text{VAc}$ de 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ com a variação do tempo (Direita).

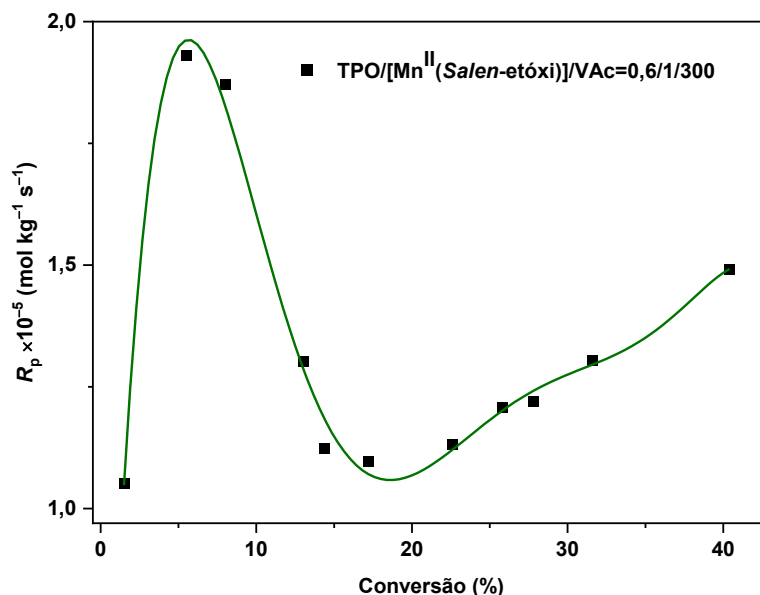


Fonte: Autoria própria.

Como visto no gráfico à direita na Figura 58, há uma dependência linear de $\ln([\text{VAc}]_0/[\text{VAc}]_t)$ em função do tempo de irradiação. Assim, é possível inferir que esta reação, assim como a anterior, obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Deste modo, pode-se considerar a concentração de monômero como constante e a velocidade da reação de polimerização depende somente da concentração de radicais presente no meio reacional. A constante de polimerização obtida para este sistema é de $k_{\text{obs}} = 3.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A Figura 59, ilustra a taxa de polimerização em relação a conversão.

Figura 59. Dependência da velocidade de polimerização(R_p) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$ /VAc de 0,6/1/300 a 25°C por 190 minutos.



Fonte: Autoria própria.

No início da reação observa-se um aumento significativo na velocidade, ou seja, a autoaceleração, que diminui em seguida, seja pela diminuição da concentração de monômero e radicais, bem como o aumento da viscosidade que impede a difusão das espécies reativas. Após esta queda, observa-se uma velocidade praticamente constante, com um ligeiro aumento no final, que pode ser atribuído a uma maior dificuldade de difusão das cadeias de terminação que dos radicais, por motivos cinéticos devido ao seu tamanho. Uma outra razão para essa diminuição na taxa de polimerização seria o efeito gel que é causado pela interação química entre as cadeias poliméricas, o que impede a difusão de espécies de terminação. [71] [72] [73]

4.4.1.4 Complexo simétrico $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$.

Para o complexo $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$, a razão utilizada foi de TPO/Complexo Mn^{II} /VAc de 0,6/1/600 a 25°C. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 10 minutos e analisadas por FTIR e Cromatografia de Permeação em Gel.

Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 21.

Tabela 21. Valores de conversão, massa molar e polidispersidade obtidos na foto-OMRP para o complexo simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ na razão molar TPO/ $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos.

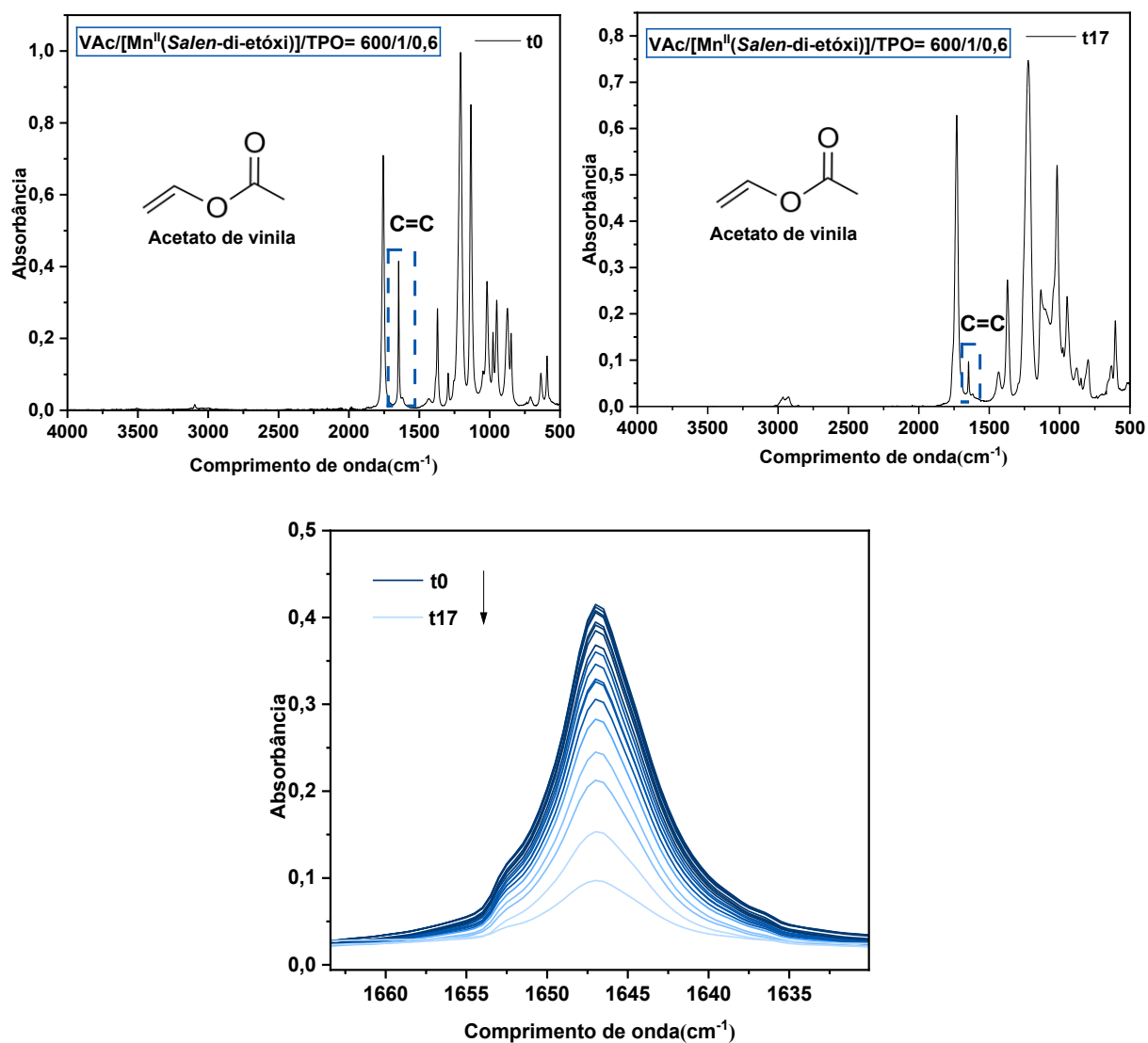
TPO /$[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$/VAc 0,6/1/300 a 25°C por 170 minutos				
Alíquota	Tempo(min)	Conversão(%)	$\bar{D}(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$	$\bar{M}_n (10^3)$
t0	0	0	0	0
t1	10	1,0	1,5	65
t2	20	1,8	1,5	96
t3	30	2,2	1,5	76
t4	40	4,8	1,5	83
t5	50	5,7	1,5	85
t6	60	7,4	1,5	87
t7	70	11,2	1,5	84
t8	80	13,4	1,5	82
t9	90	16,5	1,7	72
t10	100	20,7	1,6	77
t11	120	31,8	1,5	89
t12	130	40,9	1,6	78
t13	140	48,7	1,7	86
t14	150	48,8	1,7	82
t15	160	63,0	1,6	86
t16	170	76,6	1,6	105

Fonte: Autoria própria

Em cerca de 2 horas e 50 minutos observou-se 76,6% de conversão. Mesmo com uma pequena conversão sendo observada já nos primeiros 10 minutos, ela de fato só foi significativa após os 70 minutos, quando ultrapassou 10 %, indicando haver um período de indução. Os índices de polidispersidade ficaram próximos de 1,5 durante boa parte da reação.

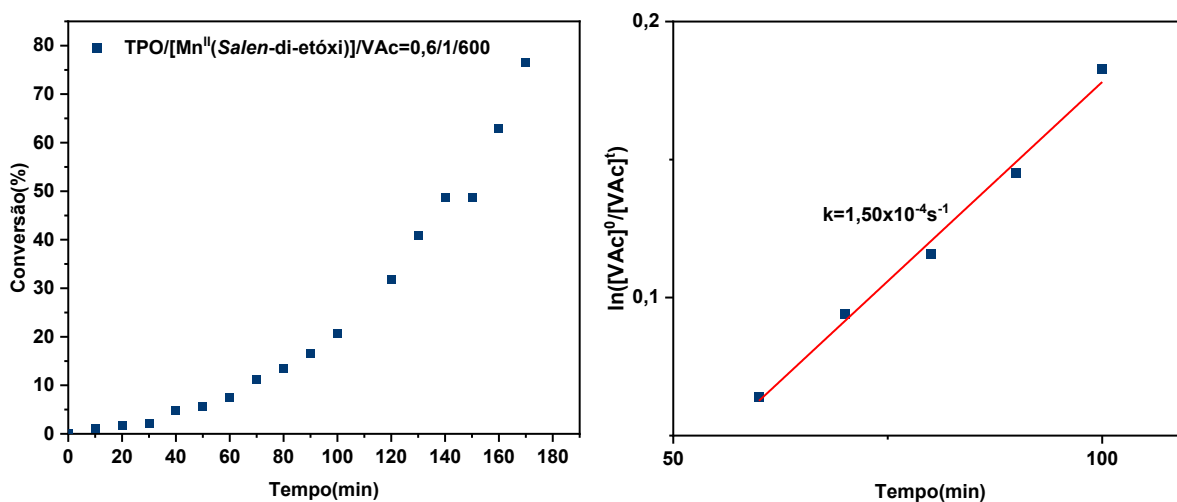
Na Figura 60, é possível observar o consumo do monômero, comparando o tamanho dos estiramentos na região de 1645 cm^{-1} em t_0 e t_{17} e a diminuição da concentração do monômero em relação ao tempo.

Figura 60. Espectro de FTIR para a reação de foto-OMRP do complexo não-simétrico $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ na razão de $TPO/[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]/VAc$ de 0,6/1/600 a 25°C: Alíquota inicial t_0 e alíquota final t_{17} e diminuição da concentração de monômero de t_0 a t_{17} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 61. Porcentagem de conversão em relação ao tempo para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$ na razão de $TPO/[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]/VAc$ de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos (Esquerda) e dependência de $\ln([VAc]^0/[VAc]^t)$ com a variação do tempo (Direita).

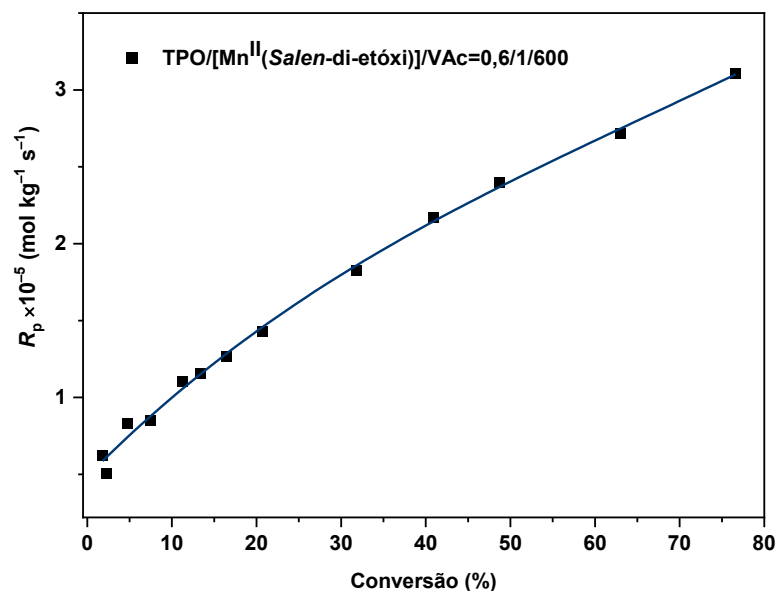


Fonte: Autoria própria.

Como é possível observar no gráfico direito da Figura 61, há uma dependência linear de $\ln([VAc]^0/[VAc]^t)$ em função do tempo de irradiação. Assim, percebe-se que esta reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Considera-se que a concentração do monômero permanece constante, assim, a velocidade da reação depende apenas da concentração dos radicais gerados no meio. A constante de polimerização obtida para este sistema é de $k_{obs} = 1,50 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Na Figura 62, observa-se o gráfico referente a dependência da velocidade de reação (R_p) em função da conversão do acetato de vinila.

Figura 62. Dependência da velocidade de polimerização(R_p) em função da conversão para a foto-OMRP do Acetato de vinila com o complexo $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ na razão de TPO/ $[Mn^{II}(\text{Salen-di-etóxi})]$ /VAc de 0,6/1/600 a 25°C por 170 minutos.



Fonte: Autoria própria.

De maneira análoga ao $[Mn^{II}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, observa-se um aumento na taxa de polimerização logo no começo da reação que persiste por todo o curso da reação.

Como já discutido anteriormente, este efeito chamado autoaceleração se deve ao aumento da disponibilidade de radicais no meio bem como a dificuldade de difusão das espécies de terminação. Como não ocorre uma autodesaceleração, conclui-se que ainda havia no meio uma alta concentração de monômero e radicais, bem como o aumento da viscosidade foi mais efetivo em impedir a difusão das cadeias de terminação que a de radicais. [71] [72] [73]

4.4.2. Análise comparativa dos complexos

Na Tabela 22 pode-se observar os valores médios para os complexos sintetizados.

Tabela 22. Razões e valores médios para os complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$.

Complexo	Razão [TPO/ Mn^{II} / VAc]	Tempo médio de polimerização (min)	Tempo de indução (min)	Conversão (%)	$\text{Đ}(\overline{M}_w / \overline{M}_n)$
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})]$	1/1/900	200	160	16	1,3
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$	0,6/1/600	150	50	84	1,7
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$	0,6/1/300	190	60	40	1,6
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$	0,6/1/600	170	70	77	1,6

Fonte: Autoria própria.

Os valores observados na tabela 22 permitem estabelecer um comparativo quanto à atividade mediadora destes complexos frente às reações de fotopolimerização.

De maneira geral, não houve grandes variações de razão molar ou tempo de reação, os quatro complexos mostraram um comportamento similar nestes quesitos.

Em termos de conversão, os melhores desempenhos, com uma maior porcentagem de conversão, foram dos complexos simétricos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$, 84 e 77% respectivamente.

No que diz respeito ao controle, avaliado através do índice de polidispersidade, considerando o melhor aquele cujo valor mais se aproxima de 1. O melhor complexo foi o $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$, com IPD de 1,3, seguido pelos complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$, ambos com IPD de 1,6. Apesar do índice de polidispersidade bastante satisfatório, a conversão da reação mediada pelo $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$ foi muito baixa.

Quanto ao período de indução, que é o tempo necessário para que o complexo de manganês(II) se converta na espécie organometálica de manganês(III), apenas o complexo $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-terc-butil})$ apresentou um valor bem diferente dos demais, passando dos 160 minutos. Os complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-terc-butil})]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ e $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$ apresentaram um período de indução de duração próxima, sendo de 50, 60 e 70 minutos respectivamente. [70]

Para se escolher o complexo com melhor desempenho, considerou-se a boa taxa de conversão aliada a um bom índice de polidispersidade (cadeias poliméricas mais uniformes).

Neste caso, o complexo com melhor desempenho foi o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$, por apresentar uma conversão final de mais de 70 %, com um índice de polidispersidade médio de 1,6. Apesar do índice de polidispersidade estar um pouco acima do aceitável, que seria 1,5, os resultados apontam para um bom desempenho, que pode ser otimizado com futuros estudos de variação de temperatura e intensidade da luz incidida.

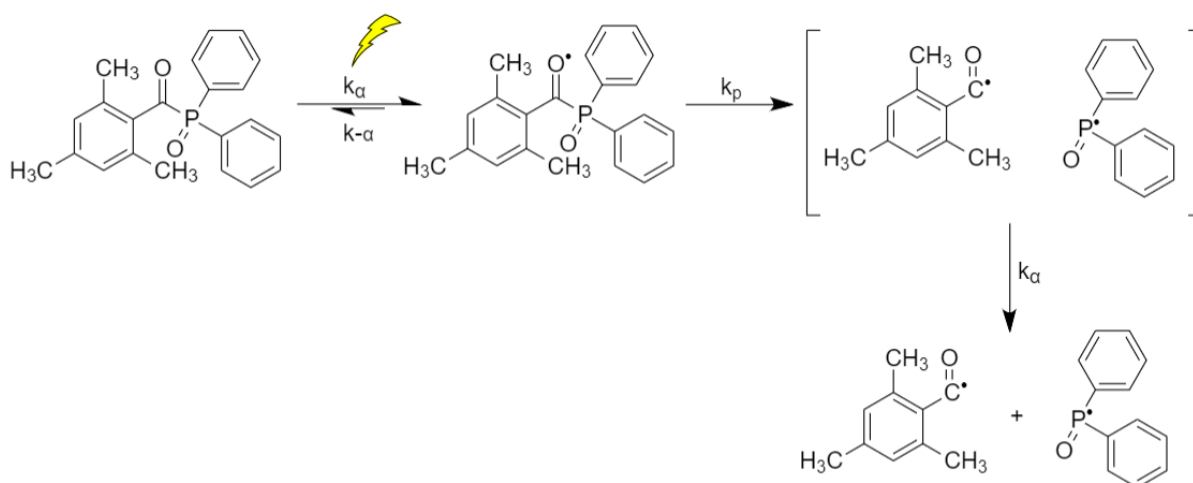
Ao se recordar os dados da caracterização por voltametria cíclica, nota-se que, justamente os dois complexos onde o par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ se mostrou mais reversível (onde $I_{pa}/I_{pc} = 1$) foram os que mostraram o melhor desempenho, ou seja, que aliaram taxa de conversão e o índice de polidispersidade mais satisfatórios, a saber, o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-etóxi})]$ e o $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen-di-etóxi})]$. Como visto, a mediação das reações de polimerização está diretamente ligada a este equilíbrio, já que o controle da reação é feito pela alternância da espécie dormente e da espécie ativa.

Se comparando os valores obtidos no presente trabalho aos de Oliveira et al. e Bignardi et al., ambos de nosso grupo, se pode observar certa semelhança. Seus estudos de fotopolimerização foram realizados com complexos de bases de Schiff coordenados ao $\text{Co}(\text{II})$ utilizando-se o monômero acrilato de butila. Mesmo com a variação do monômero e das estruturas dos complexos, nota-se valores de conversão e índices de polidispersidade próximos aos obtidos com os complexos de manganês. Dada a relevância e amplo estudo dos complexos de cobalto na área de polimerização controlada, a obtenção de resultados similares com o manganês são indicativos de sua eficiência e de uma boa perspectiva para estudos futuros. [36] [37]

4.5. Proposta de mecanismo de *foto-OMRP* com complexo de manganês como mediador

Sabe-se que o iniciador TPO (Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoíla)fosfina) sofre clivagem homolítica ao ser irradiado. Deste modo, após a irradiação, ele adquire um estado excitado que, logo em seguida, resulta na α -clivagem, resultando em dois radicais. Estes dois radicais, podem tanto se recombinar, regenerando o iniciador, quanto, se há monômero no meio, desencadear a reação de polimerização. [74] [75]

Figura 63. Ilustração da proposta de mecanismo de clivagem do iniciador TPO.

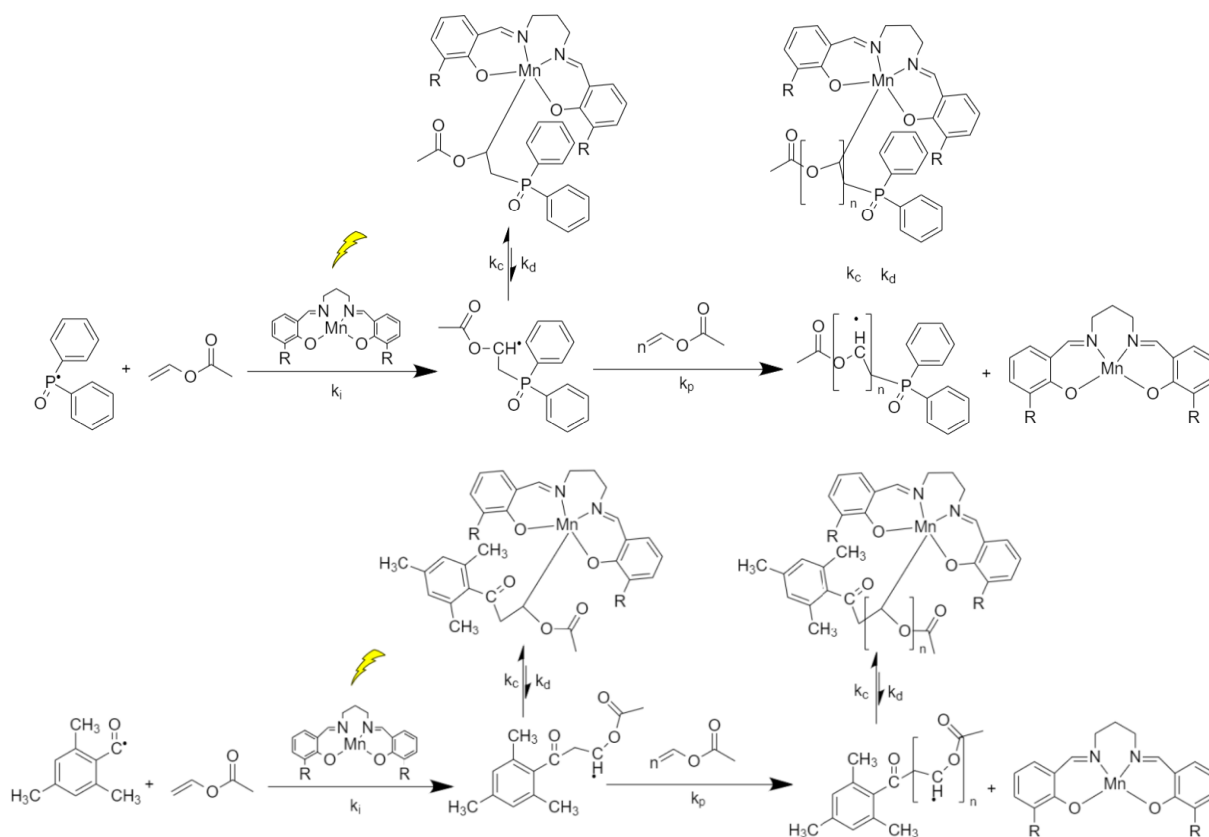


Fonte: Adaptado de RUHLAND, K.; HABIBOLLAHI, F.; HORNY, R. Quantification and elucidation of the UV-light triggered initiation kinetics of TPO and BAPO in liquid acrylate monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019.

Como ilustrado na Figura 63, o TPO gera duas espécies radicalares, a primeira com o radical centrado no átomo de fósforo e a segunda com o radical centrado no átomo de carbono. As duas espécies radicalares são capazes de dar início à *foto-OMRP*, mas a espécie com o radical no átomo de fósforo é mais reativa, e acaba reagindo de forma majoritária. [76] [77]

A partir disso, propõe-se dois mecanismos de *foto-OMRP*, cada um iniciado por um radical diferente.

Figura 64. Esquema ilustrativo das possíveis etapas da reação de *foto-OMRP* mediada pelos complexos de Manganês(II) utilizando-se o TPO como iniciador.



Fonte: Autoria própria.

Como ilustra a Figura 64, os radicais gerados pela clivagem do iniciador TPO, reagem com o monômero, dando origem aos radicais monoméricos. Em seguida, o radical monomérico se acopla ao complexo mediador pelo centro metálico, formando a espécie organometálica de manganês(III), também chamada de espécie dormente, em seguida, ocorre desacoplamento, gerando novamente a espécie ativa que dará continuidade a reação. Na etapa de propagação, os radicais poliméricos vão sendo formados pelas adições monoméricas às suas cadeias. A propagação dos radicais vai sendo controlada pelo acoplamento/desacoplamento dos radicais poliméricos ao complexo de manganês, sendo este o fundamento das reações poliméricas mediadas por organometálicos.

5. CONCLUSÃO

Os complexos a serem utilizados para mediação de reações de foto-OMRP, foram sintetizados, sendo dois deles não-simétricos e dois simétricos: $[Mn^{II}(Salen-terc-butil)]$, $[Mn^{II}(Salen-etóxi)]$, $[Mn^{II}(Salen-di-terc-butil)]$ e $[Mn^{II}(Salen-di-etóxi)]$.

Todos os complexos com seus respectivos ligantes foram caracterizados por FTIR, a comparação dos espectros indicou a obtenção dos produtos, já que se observa o surgimento das ligações Mn-N e Mn-O, além do deslocamento da ligação imínica, indícios da complexação.

Todos os complexos também foram caracterizados por UV-Vis, juntamente com sua base de Schiff de origem. A comparação mostrou a diminuição da intensidade da banda referente a transição eletrônica da ligação imínica, evidência da complexação do metal, já que este é estabilizado pelo nitrogênio, além do surgimento da banda característica das transições ligante-metal, chamada TCLM.

Os quatro ligantes precursores dos complexos foram caracterizados por RMN 1H .

Os complexos obtidos foram caracterizados por espectrometria de massas e a relação massa carga obtida para cada um deles foi próxima do calculada teoricamente.

Os quatro complexos também foram analisados por voltametria cíclica, onde todos apresentaram comportamento quase reversível do par redox.

Todos os complexos passaram por testes nas reações de foto-OMRP, variando-se as razões de iniciador e monômero para se encontrar a melhor condição em que cada um atua, a partir das taxas de conversão obtidas por FTIR, através da observação do desaparecimento da ligação vinila bem como pelo índice de polidispersidade, que mostra a uniformidade do polímero e é obtida por cromatografia de permeação em gel.

Realizou-se um estudo cinético dos complexos na melhor razão encontrada para cada um deles, o que permitiu observar a taxa de velocidade de polimerização bem como a constante cinética de cada um.

Estes estudos iniciais permitiram perceber que os complexos de manganês demonstraram certa eficiência na mediação das reações de *foto*-OMRP. Eles apresentaram boa taxa de conversão e índices de polidispersidade próximos do

desejável e que podem ser melhorados com futuros estudos de temperatura e intensidade da luz.

REFERÊNCIAS

1. YOUNG, R. J. A. L. P. A. **Introduction to Polymers**. [S.l.]: CRC Press, 2011.
2. VARSHNEY, S. K. et al. Anionic polymerization of acrylic monomers. 6. Synthesis, characterization, and modification of poly(methyl methacrylate)-poly(tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers. **Macromolecules**, v. 24, n. 18, p. 4997–5000, 1991.
3. KENNEDY, J. P.; IVAN, B. **Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering**. Munich, Vienna, New York, Barcelona: Hanser Publishers, 1992.
4. SZWARC, M. Shelftime of living polymers. Some comments on living cationic polymerization of vinyl monomers. **Makomol. Chem**, v. 13, p. 141, 1992.
5. MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: State of the art in 2002. In: _____ In: ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2003. p. 2-9.
6. HAWKER, C. J.; BOSMAN, A. W. A. H. E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. **Chemical reviews**, v. 101, n. 12, p. 3661–3688, 2001.
7. KLOK, H.-A. A. L. S. Supramolecular Materials via Block Copolymer Self-Assembly. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 13, n. 16, p. 1217, 2001.
8. LEE, M.; CHO, B. K. A. Z. W. C. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers. **Chemical reviews**, v. 101, n. 12, p. 3869–3892, 2001.
9. HAWKER, C. J. A. W. K. L. The convergence of synthetic organic and polymer chemistries. **Science (New York, N.Y.)**, v. 309, n. 5738, p. 1200–1205, 2005.
10. LUTZ, J.-F. A. N. F. L. S. R. G. 1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes: a universal ligation tool in polymer and materials science.. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 7, p. 1018–1025, 2007.
11. BRAUNECKER, W. A. A. M. K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in polymer science**, v. 32, n. 1, p. 93–146, 2007.

12. WANG, J.-S. A. M. K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 20, p. 5614–5615, 1995.
13. KATO, M. et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris- (triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization. **Macromolecules**, v. 28, n. 5, p. 1721–1723, 1995.
14. DESTARAC, M. Controlled radical polymerization: Industrial stakes, obstacles and achievements. **Macromolecular reaction engineering**, v. 4, n. 3-4, p. 165–179, 2010.
15. WAYLAND, B. B. et al. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 17, p. 7943–7944, 1994.
16. ARVANITOPOULOS, L. D.; GREUEL, M. P. A. H. H. J. Living free-radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators.. **Abstr. Pap. Am. Chem. Soc**, v. 208, p. 402, 1994.
17. CHARMOT, D. et al. Controlled radical polymerization in dispersed media.. **Macromolecular symposia**, v. 150, p. 23–32, 2000.
18. CHIEFARI, J. et al. Living free-radical polymerization by reversible Addition–Fragmentation chain transfer: The RAFT process. **Macromolecules**, v. 31, p. 5559–5562, 1998.
19. YAMAGO, S.; IIDA, K. A. Y. J. J.-I. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications.. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 2874–2875, 2002.
20. LACROIX-DESMAZES, P.; SEVERAC, R. A. B. B. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. **Macromolecules**, v. 38, p. 6299–6309, 2005.
21. MATYJASZEWSKI, K. Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations. In: _____ **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. p. 2–26.

22. BONILHA, J. et al. Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. **Polym. React. Eng.**, v. 10, p. 227–263, 2002.
23. CUNNINGHAM, M. F. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems.. **Progress in polymer science**, v. 33, p. 365–398, 2008.
24. SAVE, M.; GUILLANEUF, Y. A. G. R. G. Controlled radical polymerization in aqueous dispersed media. **Australian journal of chemistry**, v. 59, p. 693, 2006.
25. TSAREVSKY, N. V. A. M. K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials.. **Chemical reviews**, v. 107, p. 2270–2299, 2007.
26. WAYLAND, B. B.; POSZMIK, G.; FRYD, M. Metalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: reduction, coupling, and photopromoted polymerization. **Organometallics**, v. 11, n. 11, p. 3534–3542, 1992.
27. CLAVERIE, J. Controlled living radical polymerization of styrene with iron complexes. **Research disclosure**, p. 1595-1604, 1998.
28. DEBUIGNE, ; CAILLE, J.-R.; JÉRÔME,. Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 1101-1104, 2005.
29. RIGA, B. A.; NEVES, M. D.; MACHADO, A. E. H. Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, p. 620-629, 2018.
30. FISCHER, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. **Chemical reviews**, v. 101, p. 3581–3610, 2001.
31. STUDER, A. The persistent radical effect in organic synthesis. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 7, p. 1159–1164, 2001.
32. PATTENDEN, G. Simonsen Lecture. Cobalt-mediated radical reactions in organic synthesis. **Chemical Society reviews**, v. 17, p. 361, 1988.
33. FENTON, S. R. C. A. D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 148, p. 19-40, 1996.

34. RACZUK, E. et al. Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. **Molecules**, v. 27, p. 787, 2022.
35. CHAUDHARY, N. K.; MISHRA, P. Metal Complexes of a Novel Schiff Base Based on Penicillin: Characterization, Molecular Modeling, and Antibacterial Activity Study. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2017, p. 6927675, 2017.
36. LARISSA F. OLIVEIRA, C. B. N. M. P. B. A. R. Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type Coll complexes. **European Polymer Journal**, v. 159, p. 0014-3057, 2021.
37. BIGNARDI, C. et al. Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by Coll complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 423, n. 113595, p. 113595, 2022.
38. ROCHA, R. A.; AFONSO, J. C. MANGANÊS. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, v. 34, p. 103-105, 2012.
39. FUJISAWA, K. A. N. M. Development of new polymerization catalysts with manganese(II) complexes. **Coordination chemistry reviews**, v. 257, p. 119–129, 2013.
40. HASHIMOTO, P. K. et al. Manganese(ii) Schiff-base-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization of vinyl acetate. **New journal of chemistry**, v. 45, n. 22, p. 10109–10117, 2021.
41. ZHAO, Y. et al. well-defined, versatile photoinitiator (salen)Co–CO₂CH₃ for visible light-initiated living/controlled radical polymerization. **Chemical science (Royal Society of Chemistry: 2010)**, v. 6, p. 2979–2988, 2015.
42. YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S. A. T. N. J. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. **Macromolecules**, v. 43, p. 6245–6260, 2010.
43. YAMAGO, S. A. N. Y. Recent progress in the use of photoirradiation in living radical polymerization. **Polymer**, v. 54, p. Polymer, 2013.
44. DADASHI-SILAB, S.; DORAN, S. A. Y. Y. Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses. **Chemical reviews**, v. 116, p. 10212–10275, 2016.

45. CHEN, M.; ZHONG, M. A. J. J. A. Light-controlled radical polymerization: Mechanisms, methods, and applications. **Chemical reviews**, v. 116, p. 10167–10211, 2016.
46. HALLORAN, K. C. W. A. J. W. Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods. **J. Mater. Sci**, v. 40, n. 1, p. 71-76, 2005.
47. A. B. D. NANDIYANTO, R. O. A. R. R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. **Indones. J. Sci. Technol**, v. 4, n. 1, p. 97, 2019.
48. C. PEINADO, A. A. F. C. A. W. S. 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.
49. RANE, S. S.; CHOI, P. Polydispersity Index: How Accurately Does It Measure the Breadth of the Molecular Weight Distribution? **Chem. Mater.**, v. 17, p. 926, 2005.
50. THILAK MUDALIGE, H. Q. D. V. H. S. M. A. A. P. T. I. Chapter 11 - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. **Nanomaterials for Food Applications**, p. 313-353, 2019.
51. SINGH, M. K.; SINGH, A. **Characterization of Polymers and Fibres**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2021.
52. TUMA, R. S. MALDI-TOF mass spectrometry: Getting a feel for how it works. **Oncology times**, v. 25, n. 19, p. 26, 2003.
53. SINGHAL, N. et al. MALDI-TOF mass spectrometry: an emerging technology for microbial identification and diagnosis. **Frontiers in microbiology**, v. 6, p. 791, 2015.
54. HOFSLØKKEN, N. U.; SKATTEBØL, L. Convenient Method for the ortho-Formylation of Phenols. **Acta Chemica Scandinavica**, p. 258-262, 1999.
55. ADEOLA A. NEJO, G. A. K. A. R. O. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 3411–3424, 2009.
56. CAMILA BIGNARDI, L. F. O. N. M. P. B. A. R.-R. E. H. M. V. P. C.-J. B. E. G. Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates

mediated by Coll complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 423, p. 1010-6030, 2022.

57. SECO, J. M.; QUIRÓS, M. A. G. G. M. J. Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic, magnetic and EPR studies of copper(II) dimers with methoxy-di-(2-pyridyl)methoxide as bridging ligand. **Polyhedron**, v. 19, n. 8, p. 1005-1013, 2000.
58. DURAIRAJ et al. Synthesis and biological screening of some new Schiff base nickel (II) complexes. **International Research Journal on Advanced Science Hub**, v. 2, n. SpecialICAMET 10S, p. 62-70, 2020.
59. ABDEL-LATIF, S. A.; HASSIB, H. B. A. I. Y. M. Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II). **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 67, n. 3-4, p. 950-957, 2007.
60. TAI, X. et al. ynthesis of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligand derived from 2,2'-bis(p-methoxyphenylamine) and salicylcaldehyde. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 8, n. 5, p. 439-443, 2003.
61. COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry**, v. 12, p. 10815–10837, 2000.
62. ARANHA, P. E. et al. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, n. 7, p. 1373-1382, 2007.
63. GOLCU, A. et al. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. **Inorganica chimica acta**, v. 358, n. 22, p. 1785-1797, 2005.
64. CHEN, X. et al. Preparation and nonlinear optical studies of a novel thermal stable polymer containing azo chromophores in the side chain. **yes and pigments: an international journal**, v. 77, n. 1, p. 223-228, 2008.
65. RESTIANI ALIA PRATIWI, A. B. D. N. HOW TO READ AND INTERPRET UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC RESULTS IN DETERMINING THE STRUCTURE OF CHEMICAL COMPOUNDS. **Indonesian Journal of Educational Research and Technology**, v. 2, n. 1, 2021.

66. PEREIRA, C. M. P.; VENZKE, D.; TROSSINI, G. H. G. SÍNTESE DE HETEROCICLOS BIOATIVOS DERIVADOS DO FERROCENO. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 143-152, 2013.
67. ALLAN, L. E. N.; PERRY, M. R. A. S. M. P. Organometallic mediated radical polymerization. **Progress in polymer science**, v. 37, n. 1, p. 127-156, 2012.
68. XUE, Z. A. P. R. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate with Fe(acac)₃. **Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry**, v. 51, n. 16, p. 3494-3504, 2013.
69. COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society reviews**, v. 33, n. 7, p. 410–421, 2004.
70. DEMARTEAU, J. M.; DEBUIGNE, A.; DETREMBLEUR, C. Organocobalt Complexes as Sources of Carbon-Centered Radicals for Organic and Polymer Chemistries. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 6906-6955, 2019.
71. ZHU, S. et al. Radical concentrations in free radical copolymerization of MMA/EGDMA. **Polymer**, v. 31, n. 1, p. 154–159, 1990.
72. SCOTT, R. A. A. P. N. A. Kinetic study of acrylic acid solution polymerization. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 135–144, 1997.
73. SCRANTON, A. B. et al. Polymerization reaction dynamics of ethylene glycol methacrylates and dimethacrylates by calorimetry. **Polymer**, v. 33, n. 8, p. 1683–1689, 1992.
74. SVIDCHENKO, E. A.; SIGAN, A. L.; KUZNETSOV, A. A. Photoinitiated Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of the Coll(salen) Complex. **Dokl Chem**, v. 454, p. 32–35, 2014.
75. STEFFEN JOCKUSCH, I. V. K. P. F. M. G. W. S. A Steady-State and Picosecond Pump-Probe Investigation of the Photophysics of an Acyl and a Bis(acyl)phosphine Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 11495–11501, 1997.
76. T. SUMIYOSHI, W. S. A. H. P. L. On the photolysis of acylphosphine oxides: 1. Laser flash photolysis studies with 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide. **Polymer**, v. 26, n. 1, p. 141-146, 1985.

77. STEFFEN JOCKUSCH, I. V. K. P. F. M. G. W. S. A Steady-State and Picosecond Pump-Probe Investigation of the. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 11495-11501, 1997.
78. POLI, R. ChemInform abstract: New phenomena in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP) and perspectives for control of less active monomers. **ChemInform**, v. 46, n. 29, 2015.
79. PAN, X. et al. Photomediated controlled radical polymerization. **Progress in polymer science**, v. 62, p. 73-125, 2016.
80. DEBUIGNE, A.; JÉRÔME, C. A. D. C. Organometallic-mediated radical polymerization of 'less activated monomers': Fundamentals, challenges and opportunities. **Polymer**, v. 115, p. 285–307, 2017.
81. KUMAR, S.; N, D. D.; P.N., S. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 68, p. 181-187, 2009.
82. ORTHO-FORMYLATION OF PHENOLS; PREPARATION OF 3-BROMOSALICYLALDEHYDE. **Organic Syntheses**, v. 82, p. 64-68, 2005.
83. FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros**, v. 358, n. 6, p. 1785–1797, 2008.
84. LE GROGNEC, E.; CLAVERIE, J.; POLI, R. Radical Polymerization of Styrene Controlled by Half-Sandwich Mo(III)/Mo(IV) Couples: All Basic Mechanisms Are Possible. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, n. 39, p. 9513–9524, 2001.