

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos (OMRP) de diferentes monômeros usando complexos de níquel(II) derivados de bases de Schiff

TALITA TEIXEIRA DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. Nougá Cardoso Batista

Teresina – PI
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos (OMRP) de diferentes monômeros usando complexos de níquel(II) derivados de bases de Schiff

TALITA TEIXEIRA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química de materiais

Orientador: Prof. Dr. Nougá Cardoso Batista.

Teresina – PI

2018

*Aos meus pais por todo amor e apoio incondicional
em minha vida. A eles minha eterna gratidão,
admiração e respeito.*

AGRADECIMENTOS

À Deus que permitiu que eu continuasse minha caminhada com fé e coragem.

Aos meu pais Solange e Erismar por todo amor, esforços e sacrifícios, pela dedicação e por me proporcionarem oportunidades que não tiveram. Sou incondicionalmente grata a vocês por todo amor e suporte que recebo, toda minha vontade e coragem de continuar nessa jornada é por vocês e para vocês que são minha inspiração diária. Amo muito vocês obrigada POR TUDO.

Às minhas irmãs Thais e Érica, cada uma a seu modo, vocês sabem definir bem o que é companheirismo, cuidado e amor.

Ao Pitágoras pela motivação, apoio e por estar ao meu lado sempre que precisei principalmente durante a realização deste trabalho.

Aos meus familiares pelas orações, torcida e todo carinho, principalmente da minha madrinha Socorro, tia Naira e primas Dayane e Lara pela preocupação e carinho.

Ao professor Dr. Nougá Cardoso Batista pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados, profissionalismo e confiança mas principalmente pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho a sua ajuda foi com toda certeza primordial meu muito obrigada.

Ao Professor Dr. José Luiz Silva Sá pela co-orientação, pelos ensinamentos disponíveis ao me conduzir no decorrer deste percurso, amizade, paciência e pela incansável dedicação estabelecida para que pudéssemos desenvolver um trabalho produtivo. Foi uma honra ter trabalhado com você, lhe parabênizo por ser um excelente profissional e um ser humano incrível, obrigada por tudo.

Ao Professor Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e Professora Dra. Beatriz Eleutério Goi por me concederem liberdade e uma ótima receptividade para trabalhar em seu laboratório de pesquisa, por compartilharem seus conhecimentos profissionais e pessoais. A experiência que obtive com vocês foi memorável, muito obrigada.

Ao Professor Dr. Reginaldo da Silva Santos e Professor Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao grupo do GERATEC que nos últimos meses foram como uma família para mim, um local de muito aprendizado, estudos, aperreios mas também um lugar que ganhei muitas amizades, troca de conhecimentos, brincadeiras e até mesmo meu primeiro aniversário quaaase surpresa rsrs. Vocês amigos do GERATEC fizeram do mestrado um período tão difícil se tornar um momento agradável e mais fácil de superar! Vou sentir falta das várias festas “surpresas”, almoços, grupos de estudos e principalmente das amizades.

Ao grupo de pesquisa do professor Dr. José Luiz um lugar onde aprendi o real significado de trabalho em grupo, cada um da sua maneira, de alguma forma fez parte desse trabalho. Agradeço a TODOS que passaram ou que continuam no grupo, em especial a Sâmia, Aline, Vanessa, Denise, Cristina e ao meu IC Manoel pelo aprendizado de orientá-lo.

Aos colegas do LaCOM obrigada pela cooperação, respeito, pela oportunidade de aprender e contribuir, pela ajuda em minhas sínteses e análises e pelo suporte através das discussões em grupo durante minha estadia em Presidente Prudente. Em especial ao Yan um menino incrível, que me ensinou e auxiliou em tudo durante a realização deste trabalho. Obrigada pela transmissão (tão paciente) da sua experiência laboratorial que permitiu o avanço contínuo deste trabalho, pela troca de ideias, impressões, conhecimentos e principalmente pela amizade, um amigo que levo pra vida. À Pati, que somou a esta pesquisa pelo companheirismo no meu dia-dia, uma parceira de laboratório e amiga sincera (muito rs), obrigada por ser você. Ao Patrik obrigada pelo companheirismo no laboratório e paciência em sempre me ajudar quando precisava, principalmente quando precisava de um guia pela cidade de Prudente.

Ao professor Dr. Benedito S. Lima-Neto do Instituto de Química de São Carlos pelas análises de RMN, voltametria cíclica e análise elementar, principalmente aos alunos do grupo João Clécio e Carlos.

Ao professor Dr. Antonio E. H. Machado do Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia pelos cálculos teóricos.

Ao professor Dr. Pedro Ivo S. Maia do Departamento de Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro pelas análises de DRX.

Aos colegas da moradia estudantil da UNESP o “C3”, a moradia com vocês foi uma experiência única obrigada pela receptividade. Em especial à Júlia, com toda sua doçura e simpatia me fez gostar de gatos com seu gato Antônio kkk. À Silmara pela amizade mesmo não nos vendo todos os dias aprendi muito com você uma mulher cheia de garra e determinação com coração lindo, ah! obrigada por me deixar dormir na sua cama kkk. À Shirley minha companheira de quarto, apesar do pouco tempo sei que fiz uma verdadeira amiga, você esteve comigo quando eu estava sozinha e foi uma das melhores companhias que eu tive nesses 5 meses uma pessoa incrível! Obrigada pelas risadas, filmes, muita comida, aprendizado, companheirismo e amizade que levarei pra vida.

Aos amigos de perto, de longe, àqueles antigos ou recentes, obrigada por acreditarem em mim, por torcerem e mandarem boas energias sempre.

À Universidade Estadual do Piauí e ao Programa de Pós Graduação em Química pela infraestrutura oferecida e pelo dedicado trabalho docente.

*“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais
inteligente, mas o que melhor se adapta às
mudanças.”*

(Leon C. Megginson)

RESUMO

Os complexos de níquel(II) das bases de Schiff derivados de cicloalquilaminas (cicloalquil = ciclopentil **1a**, ciclohexil **1b**, cicloheptil **1c** e ciclooctilo **1d**) foram sintetizados: $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicilideno-ciclopentilamina})_2]$ **2a**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicilideno-cicloexilamina})_2]$ **2b**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicilideno-cicloheptilamina})_2]$ **2c**, e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicilideno-ciclooctilamina})_2]$ **2d**. As bases de Schiff **1a-d** foram caracterizadas por FTIR, UV-Vis índice de refração e ^1H -RMN, e complexos **2a-d** foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, análise elementar, ponto de fusão, voltametria cíclica e métodos computacionais. O complexo **2b** foi estudado em maior profundidade por cristalografia de raios X de cristal único, que mostra que a geometria ao redor do átomo metálico é quadrado planar, confirmando os dados espectroscópicos. Por modular a esfera de coordenação desses complexos e modificar os efeitos estéricos e eletrônicos oferecidos pelas bases de Schiff, procuramos avaliar se esses efeitos podem alterar o controle e capacidade dos complexos **2a-d** para polimerização de acetato de vinila (VAc) e metacrilato de metila (MMA) via OMRP. As polimerizações foram iniciadas por azobisisobutironitrila (AIBN) a 55 °C e as melhores conversões foram obtidas usando a razão molar de $[\text{Monômero}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3/1$. Em ambas as polimerizações, o aumento linear de massas moleculares com a conversão, polímeros com baixas polidispersibilidades e a correlação linear de $\ln([M]_0/[M]_t)$ ao longo do tempo indicaram que a concentração de radicais permaneceu constante durante a polimerização mediada por **2a-d**.

Palavras-chave: Base de Schiff; Complexos de Níquel; Acetato de Vinila; Metacrilato de Metila; OMRP.

ABSTRACT

The nickel(II) complexes of Schiff bases derived from cycloalkylamines (cycloalkyl = cyclopentyl **1a**, cyclohexyl **1b**, cycloheptyl **1c** and cyclooctyl **1d**, were synthesized: $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cyclopentylamine})_2]$ **2a**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cyclohexylamine})_2]$ **2b**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cycloheptylamine})_2]$ **2c** and $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cyclooctylamine})_2]$ **2d**. The Schiff bases **1a–d** were characterized by FTIR, UV–Vis, and ^1H -NMR, and complexes **2a–d** were characterized by FTIR, UV–Vis, elemental analysis, cyclic voltammetry and computational methods, while complex **2b** was studied in greater depth by single crystal X-ray crystallography. The X-ray structure analysis of complex **2b** shows that the geometry around the metal atom is square planar, confirming the spectroscopic data. By modulating the coordination sphere of these complexes and modifying the steric and electronic effects offered by the Schiff bases, we sought to assess whether these effects can alter the controlling capacity of complexes **2a–d**. The radical polymerization of vinyl acetate (VAc) or methyl methacrylate (MMA) initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN) at 55°C was conducted. The best conversions were obtained using a ratio of $[\text{Monomer}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3/1$. In both polymerizations, the linear increase of molecular weights with the conversion, polymers with low polydispersities, and the linear correlation of $\ln ([\text{M}]_0/[\text{M}]_t)$ over time indicated that the concentration of radicals remained constant during polymerization as mediated by **2a–d**.

Keywords: Schiff base; nickel complexes; vinyl acetate; methyl methacrylate; OMRP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura geral das bases de Schiff.....	19
Figura 1.2. Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).....	23
Figura 1.3. Representação da: (A) evolução de $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo para casos diferentes de polimerização (— - “viva”; - controlada por eliminação; ----- - iniciação lenta), e; (B) evolução do grau médio de polimerização em função da conversão para casos diferentes de polimerização (— - “viva”; - iniciação lenta; - ---- - controlado por transferência de cadeia).....	26
Figura 2.1. Ilustração do procedimento experimental para síntese das bases de Schiff.....	34
Figura 2.2. Ilustração do procedimento para desprotonação das bases de Schiff.....	35
Figura 2.3. Ilustração do procedimentos realizados para a síntese dos complexos $[Ni^II(N\text{-Salicilidenocicloaquil})_2]$	36
Figura 2.4. Ilustração do procedimento experimental empregado em reações de OMRP.....	37
Figura 3.1. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a , ciclopentilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.....	45
Figura 3.2. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1b , ciclohexilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.....	45
Figura 3.3. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1c , cicloheptilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.....	46
Figura 3.4. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1d , ciclooctilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.....	46
Figura 3.5. Espectro de RMN de 1H do ligante 1a em $CDCl_3$	48
Figura 3.6. Espectro de RMN de 1H do ligante 1b em $CDCl_3$	48
Figura 3.7. Espectro de RMN de 1H do ligante 1c em $CDCl_3$	49
Figura 3.8. Espectro de RMN de 1H do ligante 1d em $CDCl_3$	49
Figura 3.9. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a e complexo 2a diluído em pastilha de KBr 1:100.....	53
Figura 3.10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1b e complexo 2b diluído em pastilha de KBr 1:100.....	53

Figura 3.11. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1c e complexo 2c diluído em pastilha de KBr 1:100.....	54
Figura 3.12. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1d e complexo 2d diluído em pastilha de KBr 1:100.....	54
Figura 3.13. Representação ORTEP do complexo 2b com elipsóides térmicos a 50% de probabilidade, incluindo o esquema de numeração.....	57
Figura 3.14. Vista lateral do complexo 2b	57
Figura 3.15. Célula unitária do complexo 2b	58
Figura 3.16. (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos 2a-d em CHCl ₃ a 25°C; [Ni] = 1 × 10 ⁻⁵ M; (b) Sobreposição entre os espectros de absorção teóricos e experimentais para o complexo 2b.....	60
Figura 3.17. Configurações principais relativas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 256,85 nm, mostrando um IL forte e uma característica LMCT discreta.....	61
Figura 3.18. Configurações principais relativas às transições na escala entre 300 e 350 nm.....	61
Figura 3.19 Configurações principais/orbitais relativas às transições na escala espectral entre 390 e 620 nm, mostrando caráter $n \rightarrow \pi^*$	62
Figura 3.20. Orbitais HOMO e LUMO relativos a uma transição intensa em 1331 nm, relativos à transição de S ₀ →S ₁ LMCT com forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$	62
Figura 3.21. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1a e complexo 2a em CHCl ₃ a 25 °C; [Ni] = 1x 10 ⁻⁵ M.....	64
Figura 3.22. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1b e complexo 2b em CHCl ₃ a 25 °C; [Ni] = 1x 10 ⁻⁵ M.....	65
Figura 3.23. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1c e complexo 2c em CHCl ₃ a 25 °C; [Ni] = 1x 10 ⁻⁵ M.....	65
Figura 3.24. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1d e complexo 2d em CHCl ₃ a 25 °C; [Ni] = 1x 10 ⁻⁵ M.....	66
Figura 3.25. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis entre os complexos 2a (verde), 2b (vermelho), 2c (azul) e 2d (roso) em CHCl ₃ a 25 °C; [Ni] = 1x 10 ⁻⁵ M.....	67

Figura 3.26. Voltamogramas cíclicos dos complexos 2a-d em CH ₂ Cl ₂ a 25 °C. [Ni] = 10 mM; [n-Bu ₄ NPF ₆] = 0,1 M. Varredura anódica de -0,5 a 1,6 V e taxa de varredura de 100 mV s ⁻¹	69
Figura 3.27. Gráfico de conversão pelo tempo de polimerização OMRP de VAc com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	71
Figura 3.28. Gráfico de dependência do ln([VAc] ₀ /[VAc] _t) pelo tempo de polimerização OMRP de VAc com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	72
Figura 3.29. Dependência de Mn com a conversão, cromatogramas de GPC, e IPDs da reação para OMRP de VAc com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	73
Figura 3.30. Gráfico de conversão pelo tempo de polimerização OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	74
Figura 3.31. Gráfico de dependência do ln([MMA] ₀ /[MMA] _t) pelo tempo de polimerização OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	75
Figura 3.32. Dependência de Mn com a conversão, cromatogramas de GPC, e IPDs da reação para OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); [MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1 com complexo in bulk a 55 °C.....	76

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Exemplo de mecanismo para formação de Bases de Schiff.....	20
Esquema 1.2. Reações elementares para a polimerização radicalar convencional.....	22
Esquema 1.3. Equilíbrio entre espécies dormentes e ativas.....	24
Esquema 1.4. Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada.....	24
Esquema 1.5. Mecanismos que podem ocorrer em OMRP: Terminação Reversível e Transferência Degenerativa.....	28
Esquema 1.6. Mecanismo de transferência de cadeia catalítica (CCT).....	29
Esquema 3.1. Reação de formação das bases de Schiff 1a-d	41
Esquema 3.2. Reação de formação dos complexos $[Ni^{II}(N\text{-Salicilideno-Cicloaquil})_2]$	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Colorações, rendimentos e pontos de fusão apresentados pelos ligantes e complexos sintetizados.....	42
Tabela 3.2. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os reagentes e ligantes 1a-d . Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).....	47
Tabela 3.3. Valores dos deslocamentos químicos para RMN de ^1H representados para os ligantes 1a-d	50
Tabela 3.4. Valores experimentais e teóricos para a análise elementar (CHN) dos complexos 2a-d	51
Tabela 3.5. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos 2a-d	55
Tabela 3.6. Dados cristalinos e refinamento da estrutura para o complexo 2b	55
Tabela 3.7. Comprimentos de ligação ($\text{\AA}$) experimentais e teóricos e ângulos ($^\circ$) selecionados para o complexo 2b	59
Tabela 3.8. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os ligantes 1a-d e os complexos 2a-d	63
Tabela 3.9. Resultados de voltametria cíclica ^a para os complexos 2a-d	66
Tabela 3.10. Mn(th), Mn(exp) e IPD no tempo de reação para a OMRP de VAc com os complexos 2a-d; $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3,25/1$ com complexo in bulk a 55°C	74
Tabela 3.11. Mn(th), Mn(exp) e IPD no tempo de reação para a OMRP de MMA com os complexos 2a-d; $[\text{MMA}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3,25/1$ com complexo in bulk a 55°C	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMRP – Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos
RP – Polimerização radicalar
CRP – Polimerização radicalar controlada
LRP – Polimerização radicalar viva
CMRP – Polimerização radicalar mediada por cobalto
AIBN – Azobisisobutironitrila
MMA – Metacrilato de Metila
VAc – Acetato de Vinila
MeOH – Metanol
***n*-Bu₄NPF₆** – hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
THF – Tetraidrofurano
CDCl₃ – Clorofórmio deuterado
RX – Haleto de alquila
RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
CV – Voltametria cíclica
CG – Cromatografia gasosa
MLCT – Transferência de carga metal-ligante
E_p_a – Potencial de Pico Anódico
E_p_c – Potencial de Pico Catódico
E_{1/2} – Potencial de meia-onda
ΔE_p – Variação de Potencial
M_n – Massa molecular numérica média
M_{n,th} – Massa molecular numérica média teórica
IPD – Índice de polidispersidade
DT – Transferência degenerativa
RT – Terminação reversível
DP_n – Grau de polimerização médio
k_a – Constante de ativação

k_d – Constante de desativação

k_p – Constante de propagação

$[VAc]_0$ – Concentração de acetato de vinila no tempo zero

$[VAc]_t$ – Concentração de acetato de vinila em um dado tempo

$[MMA]_0$ – Concentração de metacrilato de metila no tempo zero

$[MMA]_t$ – Concentração de metacrilato de metila em um dado tempo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	19
1.1 Bases de Schiff	19
1.2 Complexos Metálicos de Bases de Schiff	20
1.3 Polimerização Radicalar Convencional versus Polimerização Radicalar Controlada/viva	21
1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)	27
1.5 Níquel	30
1.6 Objetivos	32
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
2.1 Procedimentos Gerais	33
2.2 Sínteses	34
2.2.1 Sínteses das bases de Schiff	34
2.2.2 Síntese dos complexos 2a-d	34
2.3 Reações de polimerização	36
2.3.1 Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos – OMRP via acompanhamento cinético	36
2.4 Instrumentação e Análises	37
2.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada Fourier - (FTIR)	37
2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)	37
2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível - (UV-Vis)	38
2.4.4 Voltametria cíclica	38
2.4.5 Cromatografia gasosa (CG)	38
2.4.6 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)	39
2.4.7 Difratometria de Raio-X (DRX)	39
2.4.8 Detalhes Computacionais	40
2.4.9 Ponto de Fusão	40
2.4.10 Análise Elementar – CHN	40
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
3.1 Síntese e Caracterização	41

3.2 Caracterização dos ligantes <i>N</i> -Salicilideno-Ciclopentilamina 1a, <i>N</i> -Salicilideno-Ciclohexilamina 1b, <i>N</i> -Salicilideno-Cicloheptilamina 1c e <i>N</i> -Salicilideno-Ciclooctilamina 1d	43
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR)	43
3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)	47
3.3 Caracterização dos complexos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ 2a, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ 2b, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ 2c e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ 2d	51
3.3.1 Análise Elementar – CHN	51
3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR)	51
3.3.3 Difratomia de Raio-X (DRX)	55
3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis).....	63
3.3.5 Voltametria Cíclica – (VC)	67
3.4 Avaliação da atividade catalítica dos complexos na reação de OMRP	70
3.4.1 Caracterização por GPC e CG de acetato de vinila (VAc)	70
3.4.2 Caracterização por GPC e CG de metacrilato de metila (MMA)	74
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Bases de Schiff

As bases de Schiff também conhecidas como iminas ou azometinas pertencem a uma classe de compostos orgânicos muito alterável e que possui uma variedade de substituintes [1-6]. Essas bases e outras iminas tiveram esse nome de origem em 1864 pelo químico alemão Hugo Schiff [3-6]. As bases de Schiff possuem fórmula geral $R_1R_2C = NR_3$ (Figura 1.1) [7,8], sendo R_3 um grupo alquil ou aril, R_2 um átomo de hidrogênio e R_1 um grupo aril [3,6,8,9]. Entretanto, também são considerados bases de Schiff compostos que possuem em R_2 um grupo alquil ou aromático [3,8,9].

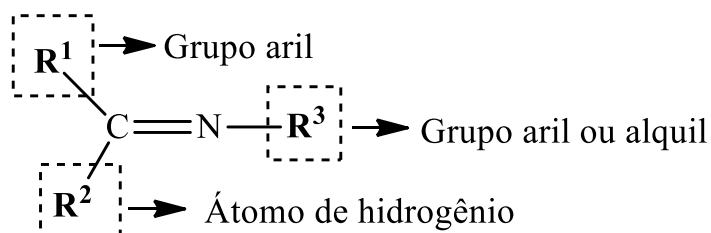
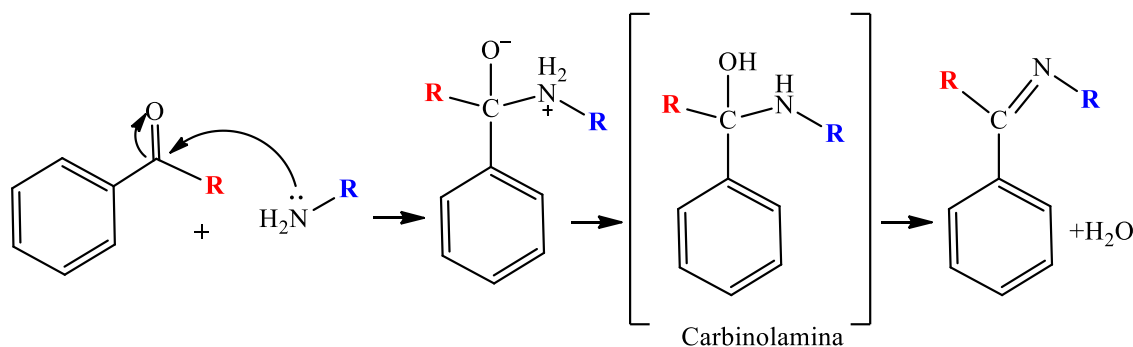


Figura 1.1. Estrutura geral das bases de Schiff.

Fonte: Adaptado de SILVA, C. M. et al., 2011; MATSUMOTO, M. Y., 2013.

As sínteses mais comuns das bases de *Schiff* envolvem a adição nucleofílica de aminas a um grupo carbonila de aldeído ou cetona sobre condições de refluxo [6]. A reação da síntese forma um intermediário carbinolamina, e a eliminação de moléculas de água, como representado no Esquema 1.1[8,10]:



Esquema 1.1. Exemplo de mecanismo para formação de Bases de Schiff.

Fonte: Adaptado de RAGAINI, F.; CENINI, S., 1999.

Estas bases podem ser moderadamente instáveis e facilmente polimerizáveis quando derivadas de aldeídos alifáticos, ou serem ainda mais estáveis quando derivadas de aldeídos aromáticos por possuírem um sistema de conjugação eficaz [8,10]. Com isso as bases de Schiff têm ganhado espaço e importância na química de coordenação [12-16], pois estão sendo cada vez mais utilizadas como ligantes para a formação de complexos com íons metálicos, principalmente metais de transição [2,17,18].

1.2 Complexos Metálicos de Bases de Schiff

Usualmente, os compostos de *Schiff* são classificados como ligantes do tipo NO, N₂O₂ (centro de coordenação), onde os átomos de oxigênio podem ser substituídos por átomos de enxofre ou nitrogênio [6]. Ao inserir no centro de coordenação um íon metálico, podem ser formados diferentes tipos de complexos metálicos, complexos do tipo mono, bi, tri, tetra, pentadentado, dentre outros [19,20].

Sabe-se que na coordenação com metais os átomos N, O e S são fundamentais [8,21]. Nas bases de Schiff, a presença do átomo N, mais precisamente do grupo azometina (C=N), torna essas bases ligantes versáteis capazes de formar complexos muito estáveis e de estabilizá-los em diferentes estados de oxidação [22,23]. Entretanto, o grupo C=N sozinho é insuficiente para formar complexos estáveis com um íon metálico através do par de elétrons livres. Dessa forma é necessário que na estrutura do composto possua outro grupo funcional além do grupo azometina. É preferível que este grupo seja uma hidroxila (OH), e que esteja suficientemente próxima ao sítio de complexação (C=N), de tal

modo que possa ser formado um anel de cinco ou seis membros quando reage com um íon metálico [8,23].

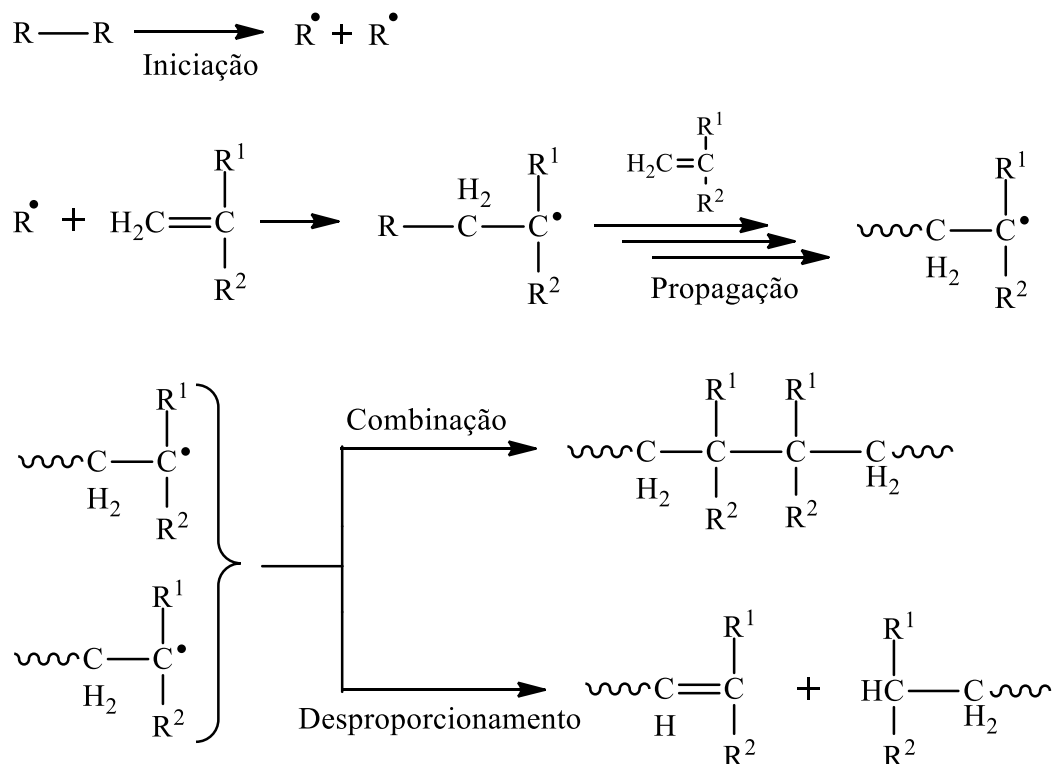
Em geral os complexos metálicos de bases de *Schiff* se destacam por possuírem uma rota sintética simples, estabilidade na presença de oxigênio, elétrons π conjugados e maleabilidade estérica [6,24,25]. Assim as bases de Schiff oferecem condições para uma melhora da estabilidade de catalisadores, homogêneos ou heterogêneos [12,26]. Desse modo as bases de Schiff e seus compostos de coordenação têm sido tema de grande interesse no campo da catálise, e no caso da catálise homogênea esses complexos estão sendo muito utilizados em reações de polimerização [12,15,27].

1.3 Polimerização Radicalar Convencional versus Polimerização Radicalar Controlada/viva

O processo de polimerização radicalar convencional é o mais usado mundialmente na síntese de materiais poliméricos, especialmente a nível industrial. Na atualidade este mecanismo é usado para produzir cerca de 100 milhões de toneladas de polímeros [28,29]. O método de polimerização radicalar pode ser adotado a vários monômeros vinílicos, com estrutura do tipo $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ (R_1 , R_2 vários grupos funcionais) [30,31] permitindo a produção de polímeros com uma variedade de propriedades [32]. Além disso, esse processo tem várias vantagens tais como: solicita condições experimentais simples; larga faixa de temperatura; não exige pressões elevadas; velocidade de reação rápida; obtenção de polímeros de alto peso molecular.

A polimerização radicalar convencional é caracterizado por três processos simultâneos (Esquema 1.2) [33]: iniciação, propagação e terminação. A iniciação requer um iniciador, geralmente um composto orgânico com ligação sigma fraca que se decompõe por fotoquímica ou de forma térmica, gerando radicais primários. A etapa de propagação é mais rápida que a de iniciação e pode acontecer por adição, por recombinação ou por transferência de cadeia. A etapa de terminação pode ocorrer por combinação e desproporcionamento ou por uma série de reações de transferência de cadeia [34,35]. A reação de propagação acontece rapidamente por que nesse processo, em média, uma unidade monomérica é adicionada a cada milissegundo. As cadeias em crescimento como foi citado anteriormente podem sofrer reações de transferência de cadeia ou ainda sofrer reações de terminação

bimolecular (combinação e desproporcionalidade) que também são reações rápidas. No entanto, sob condições de estado estacionário, a taxa de terminação é ~1000 vezes mais lenta que a de propagação, possibilitando o crescimento de cadeias longas [36].



Esquema 1.2. Reações elementares para a polimerização radicalar convencional.

Fonte: Adaptado de KAMIGAITO, M. et al., 2001.

Apesar das vantagens, a polimerização radicalar convencional apresenta uma limitação quanto a arquitetura de polímeros. Por obterem uma elevada concentração de espécies radiculares reativas, não há um controle efetivo da massa molecular e polidispersidade (IPD), parâmetros-chaves das estruturas das macromoléculas[28,37]. Diante disso o campo da pesquisa tem avançado no desenvolvimento de novas técnicas para o controle da polimerização radicalar controlada/ “viva” (CRP/LRP *Controlled/Living Radical Polymerization*) que permitem um processo de síntese controlada e assim a definição de algumas características do polímero, tais como distribuição do peso e estrutura molecular, topologia, composição e funcionalidade[38,39]. Além disso a polimerização radicalar controlada pode ser alcançada em condições brandas e é moderadamente tolerante à presença de pequenas impurezas e contaminantes[40].

Desse modo a polimerização radicalar controlada (CRP) ganhou importância a nível industrial, pois por meio da minimização das reações laterais[41], permitiu a concepção de novos polímeros (Figura 1.2) [42,43] com uma maior controle das propriedades macroscópicas permitindo a aplicação em diversas áreas, por exemplo, da nanotecnologia, tecnologia de materiais e biomateriais [43-47].

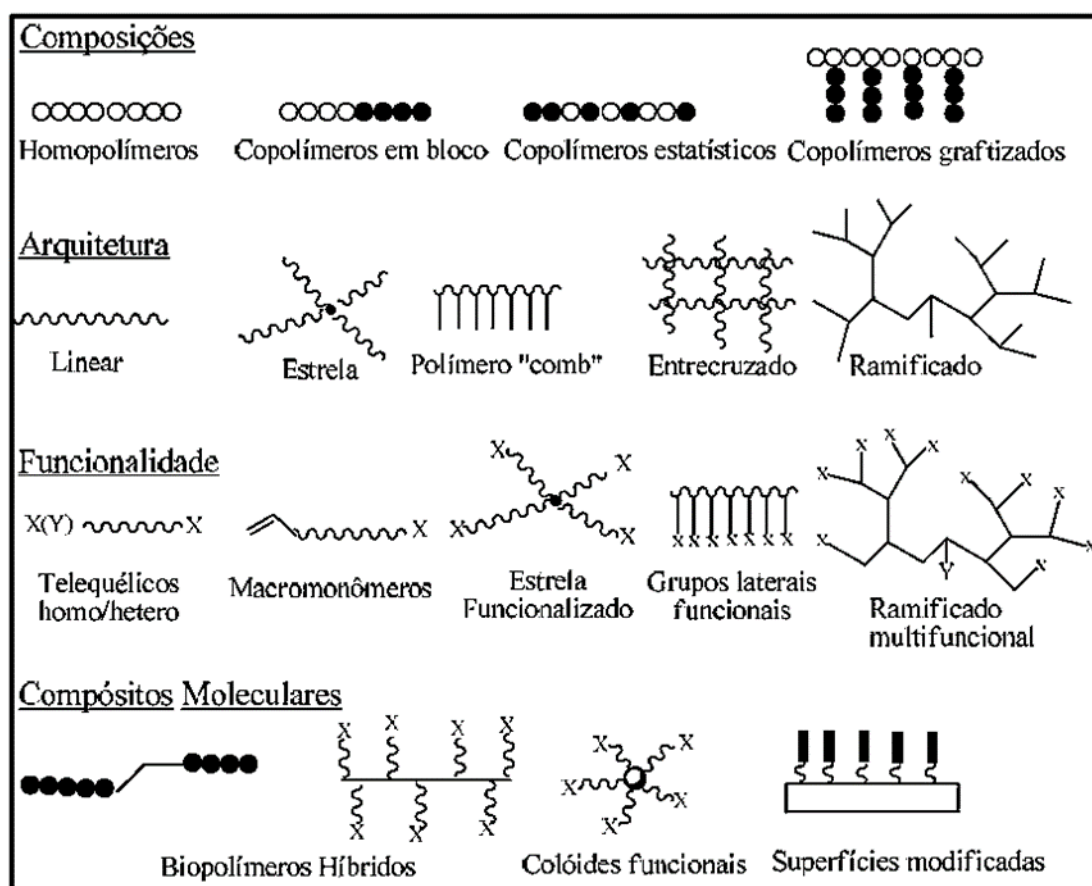


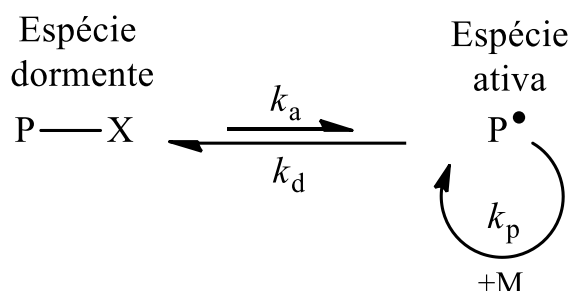
Figura 1.2. Exemplos de estruturas moleculares obtidas pela técnica de polimerização radicalar controlada (CRP).

Fonte: Adaptado de MATYJASZEWSKI, K., 2002; RIGA ROCHA, B. A., 2017.

Inicialmente para transformar a polimerização convencional em um processo de polimerização controlada os seguintes condições devem ser cumpridas: (I) taxa de iniciação mais rápida que a de propagação, de forma que as cadeias se formem e cresçam concomitantemente; (II) baixa concentração de radicais ativos, para diminuição das reações terminação; (III) alta concentração de cadeias de propagação, assim somente uma pequena fração delas é terminada; (IV) sistema de polimerização suficientemente homogêneo com centros ativos disponíveis [36]. A ideia oposta de ter, ao mesmo tempo, uma baixa concentração de radicais em

crescimento e uma alta concentração de cadeias de propagação aparentemente entra em conflito, porém esse problema foi resolvido com um equilíbrio dinâmico e rápido envolvendo cadeias radicalares crescentes e espécies dormentes [36,48,49].

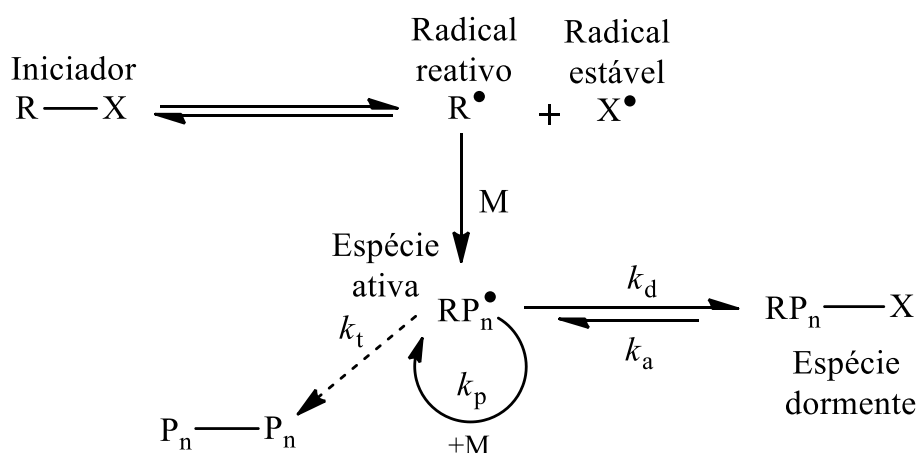
Esse equilíbrio (Esquema 1.3) é usado para reduzir as reações de quebra de cadeia e garantir uma iniciação quantitativa, sucedendo em um melhor controle da massa molecular, polidispersidade e funcionalidades finais do polímero formado [41].



Esquema 1.3. Equilíbrio entre espécies dormentes e ativas.

Fonte: Adaptado de ALLAN, L. E. N. et al., 2012.

O controle da reação de polimerização radicalar controlada se baseia no rápido consumo do iniciador no início da reação e no equilíbrio dinâmico entre as espécies radicalares que podem oscilar entre o estado ativo/dormente que permitem manter a baixa concentração de espécies ativas (esquema 1.4) [37,48-51]. Desse modo o radical ativo possui um tempo de vida curto e assim todas as cadeias começam a crescer ao mesmo tempo com velocidade semelhante [52].



Esquema 1.4. Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada.

Fonte: Adaptado de MACHADO, P. M. M., 2015.

Com a cisão homolítica do iniciador formam-se dois radicais, um reativo e outro estável. No início da polimerização, a concentração desses radicais é igual, no entanto ao longo da reação há um aumento da concentração de radicais estáveis na

forma de espécie dormente, pois o equilíbrio é desviado na direção da formação de espécies dormentes. Em razão disso, o radical estável denominado também de *radical persistente*, atua como agente de controle ou mediador, pois é bastante reativo para reagir rapidamente com as cadeias em propagação e converter as mesmas reversivelmente em espécie dormente, evitando dessa forma a terminação ou transferência das cadeias[37,52]. Este efeito é chamado de efeito do radical persistente, uma característica cinética particular que fornece um mecanismo de autorregulação nas reações radicais [36]. Esse fenômeno foi descrito por Ingold e por Fischer e é frequentemente referido como o efeito Ingold-Fischer [37].

Idealmente, o processo de polimerização controlada, obtém polímeros com grau de polimerização pré-determinado pela razão de concentrações de monômero consumido e concentração inicial de iniciador (Equação (1.1), variação de monômero é representada pela Equação (1.2) [37,43], com polidispersidades próximas à distribuição de Poisson ($DP_w/DP_n \approx 1 + 1/DP_n$) e com funcionalização final completa [37].

$$DP_n = \Delta [M] / [I]_0 \quad \text{Equação 1.1}$$

$$\Delta [M] = [M]_0 - [M] = [M]_0 \times \alpha \quad \text{Equação 1.2}$$

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

Experimentalmente, a melhor maneira de analisar esses sistemas de polimerização é acompanhando a cinética de polimerização, evolução dos pesos moleculares, polidispersidade e funcionalidades com conversão. A figura 1.3 apresenta gráficos que representam situações típicas de polimerização radicalar controlada [37,51].

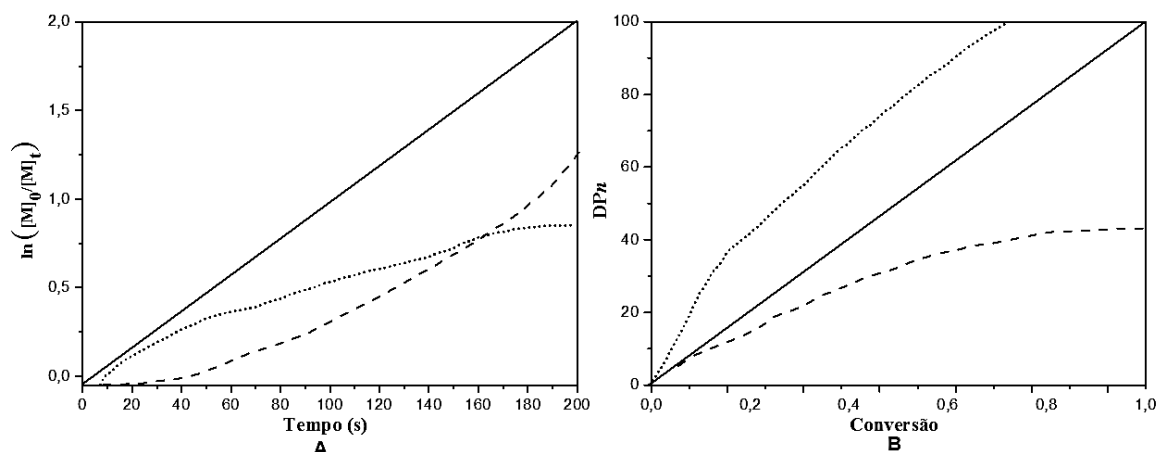


Figura 1.3. Representação da: (A) evolução de $\ln([M]_0/[M]_t)$ em função do tempo para casos diferentes de polimerização (— - “viva”; - controlada por eliminação; ----- - iniciação lenta), e; (B) evolução do grau médio de polimerização em função da conversão para casos diferentes de polimerização (— - “viva”; - iniciação lenta; ----- - controlado por transferência de cadeia).

Fonte: Adaptado de MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P., 2002.

Para que uma polimerização seja controlada é necessário apresentar os seguintes critérios: 1) apresentar cinética de primeira ordem; 2) um bom ajuste ao grau de polimerização predefinido DP_n ; 3) distribuição estreita de massas moleculares ($1,0 < Mn/Mw < 1,5$) e 4) cadeias poliméricas ativas a partir das quais se pode continuar a polimerização com o mesmo ou com outro monômero [37,43].

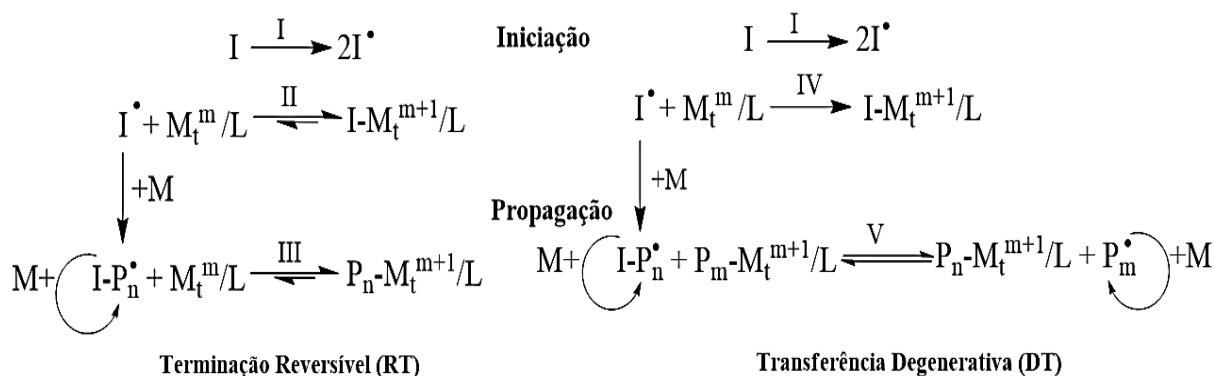
A viabilidade de aplicação deste processo levou ao desenvolvimento de várias polimerizações diferentes para CRP, algumas delas são: polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)[36,37,53,54], polimerização mediada por nitroxídeos (NMP)[34,55], polimerização radicalar mediada por organometálicos (OMRP), [36,41,56,57], polimerização controlada por reações reversíveis de adição-fragmentação de agentes de transferência (RAFT) [50,51]. O que todos esses processos de polimerização, e outros que não foram citados, tem em comum é o equilíbrio dinâmico entre os radicais livres em crescimento e vários tipos de espécies dormentes. Assim as diferenças entre eles se dão no mecanismo e na química dos processos de equilíbrio/troca [43,58].

1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Organometálicos (OMRP)

Este trabalho se concentrou na OMRP, uma polimerização que permite o controle das reações com base na clivagem homolítica reversível da ligação fraca entre um grupo alquilo e um catalisador de metal de transição [36,41,59-61]. Vale destacar que nesses sistemas é preciso uma quantidade estequiométrica das espécies mediadoras pois todas as cadeias de propagação demandam um grupo final [41,62].

Em 1992 foi relatado o primeiro exemplo de OMRP por Wayland, usando complexos porfirínicos de ródio (II) [63], desde então a OMRP tem chamado atenção dos pesquisadores, principalmente quando são catalisadas por complexos de coordenação de Co existindo até uma polimerização específica para esse metal a Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP). Além do cobalto, sistemas baseados em titânio, rutênio, ferro, vanádio, cromo, molibdênio e níquel também foram relatados [59,64,65], até mesmo como alternativa de catalisadores mais baratos para OMRP, apresentando também bons resultados, pois suas características eletrônicas e estéricas podem ser moldadas através da substituição dos ligantes na esfera de coordenação [66-68].

Na OMRP ocorre o processo de troca radicalar que permite um equilíbrio dinâmico entre os radicais livres em crescimento e as espécies dormentes (Esquema 3), porém no caso dessa polimerização o complexo metálico é que atua como agente dormiente no equilíbrio de ativação/desativação [51]. Dependendo do tipo de iniciação, monômero e combinação de metal/ligante utilizado na OMRP pode ocorrer através de dois tipos distintos de mecanismo (Esquema 1.5): mecanismo de terminação reversível (RT), o radical que se propaga é protegido e desativado reversivelmente pelo complexo metálico e o mecanismo de transferência degenerativa (DT), onde o complexo metálico é transferido de uma cadeia dormiente, desprotegendo-a, para outra em propagação, protegendo-a [51,62,69].



Esquema 1.5. Mecanismos que podem ocorrer em OMRP: Terminação Reversível e Transferência Degenerativa.

Fonte: Adaptado de MACHADO, P. M. M., 2015.

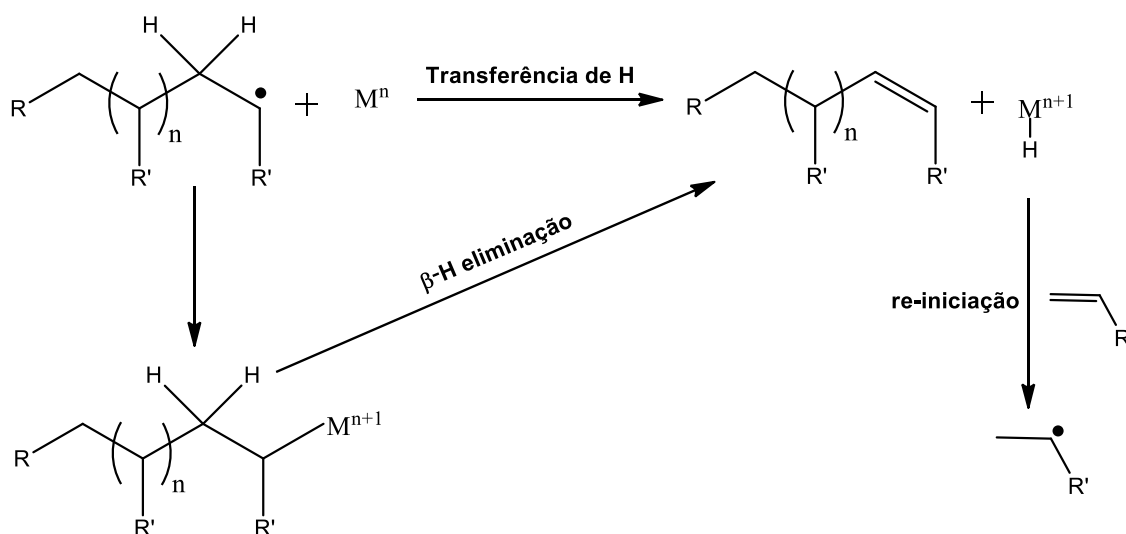
Primeiramente em ambos os mecanismos os iniciadores são radicais convencionais, ou seja a iniciação (I) acontece com a formação de radicais primários originados pelo iniciador que sofre uma cisão homolítica por decomposição térmica ou fotocatalítica [51,59].

Quando a polimerização segue o mecanismo de *Terminação Reversível*, após a etapa de iniciação com a decomposição do iniciador, o radical gerado pode reagir reversivelmente com o complexo metálico para formar uma espécie adormecida com uma ligação metal-carbono fraca (II), ou entrar no estágio de propagação (III) reagindo com o monômero e dando início à polimerização. Na propagação deve existir um equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes, a espécie ativa ($I-P_n^\bullet$) vai se propagar atacando outras unidades monoméricas e ela é desativada reversivelmente ao reagir com o complexo metálico (M_t^m/L), formando a espécie dormente ($P_n-M_t^{m+1}/L$) (III). A espécie dormente é o próprio complexo metálico, no seu estado de oxidação mais elevado, e este mesmo mantém o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes. Desse modo para haver um controle da reação é necessário uma baixa concentração de radicais em propagação, assim o equilíbrio deve ser favorecido no sentido da formação da ligação metal-carbono, que desativa reversivelmente e protege a espécie em propagação/ativa [41,51,59,64].

Quando a polimerização segue o mecanismo de *Transferência Degenerativa*, a velocidade de polimerização é desprezível até a concentração de radicais exceder a concentração inicial do complexo metálico. O radical gerado na iniciação (I) pode reagir irreversivelmente com o complexo metálico para formar a espécie dormente (IV), ou dar início à propagação da cadeia reagindo com o monômero. Em seguida, ocorre uma troca, um radical ativo substitui o radical ligado ao metal das espécies

adormecidas (V). Desse modo o controle da reação se dá pela troca do complexo metálico, no estado de oxidação mais alto, atuando como agente de transferência entre uma espécie dormente ($Pm-M_t^{m+1}/L$) e um radical em propagação ($P^\bullet_n$) [41,51,59,64,70].

Nos sistemas OMRP pode acontecer uma reação lateral chamada de transferência de cadeia catalítica (CCT), acontece após a formação do composto organometálico e pode interferir no crescimento da cadeia nas polymerizações [36,51,59]. A polymerização CCT (CCTP) (Esquema 1.6) resulta da transferência intermolecular de um hidreto entre o radical propagante e o complexo metálico [59]. Sabe-se que o mecanismo envolve uma transferência convencional de hidrogênio, no entanto acredita-se na possibilidade da formação de ligação seguida de eliminação de β -H [41,71]. A abstração de hidrogênio a partir do radical polimérico em crescimento e a transferência para outra molécula do monômero inicia uma nova cadeia radicalar de propagação [41,72].



Esquema 1.6. Mecanismo de transferência de cadeia catalítica (CCT).

Fonte: Adaptado de ALLAN, L.E.N. et al.,2012.

São formados como produtos dessa reação um metal-hidreto, um oligômero ou um polímero com extremidade insaturada. Dessa forma ao contrário das polymerizações radiculares controladas, o número de cadeias poliméricas em crescimento não depende da quantidade de iniciador [36,51]. Na OMRP, uma baixa energia de dissociação da ligação M-C ocasiona um aumento relativo da concentração de radicais, assim a concentração de catalisador também será alta, o que favorece a reação de abstração de β -hidrogênio [41,73].

1.5 Níquel

O Níquel pertence ao grupo 10 da tabela periódica, é um metal de transição com número atômico 28 e possui configuração eletrônica ([Ar] 3d⁸ 4s²). O elemento Ni é mais estável em sua forma iônica bivalente, mas pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-I) a (+IV) [74].

A configuração d⁸ do níquel é ideal para formação de complexos com geometria quadrado planar de spin baixo com forte campo ligante e complexo tetraédrico de spin alto (coordenação com quatro ligantes), além disso o níquel pode formar também complexos bipiramidal trigonal, piramidal quadrada (os dois de coordenação com cinco ligantes) e octaédricos (coordenação com seis ligantes), no entanto vai depender da força do ligante envolvido. Esses complexos em geral, são verdes na forma tetraédrica e marrom na forma de quadrado planar mas, em solução possuem um equilíbrio entre essas formas geométricas [6,75].

Essas características do níquel possibilitaram a formação de uma diversidade de complexos metálicos com bases de Schiff com grande variedade de ligantes de coordenação, oportunizando o desenvolvimento não somente desta pesquisa mas de várias possibilidades de aplicação desses materiais nos campos inorgânicos, orgânicos e biológicos. Complexos de metais de transição derivados de bases de Schiff são muito conhecidos, entretanto foi em 1931 com Pfeiffer et al.[76] que se obteve um dos primeiros trabalhos de melhor compreensão sobre uma série de complexos de bases de Schiff derivados de salicilaldeído.

Alguns sistemas biológicos apresentam propriedades estruturais análogas às bases de Schiff [77] por possuírem grupos imina ou azometina que estão presentes em compostos naturais, derivados naturais e também em compostos não-naturais [7]. Com isso complexos derivados de bases de Schiff oferecem notáveis propriedades herbicidas, pesticidas, [78,79] antitérmica [7,80], antifúngicas[81], antibacterianas[82] e antiviral[83].

Ammar et al. [84] utilizou complexo de Ni (II), e outros metais de transição, derivado de base de Schiff para atividades antimicrobianas contra diferentes tipos de cepas fúngicas e bacterianas, atividades antioxidantes e atividades antitumorais para células de carcinoma hepático humano, obtendo dados resultantes positivos e promissores para estas atividades pelos complexos e ligantes. IMRAM et al.[85] também sintetizou complexo de Ni(II) a base de schiff para atividade antibacteriana,

porém em seus resultados o complexo apresentou melhor atividade quando comparado ao ligante. Complexos de Ni (II) contendo ligantes de base de Schiff apresentam bons resultados para atividade inibitória contra a uréase [16,21]. Outros trabalhos com atividades biológicas semelhantes usando complexo de Ni(II) também são encontrados na literatura [8,86-88].

Estudos do comportamento eletroquímico de complexos de níquel derivados de base de Schiff [6,89-93] demonstram a possibilidade de estabilização de Ni(III) e Ni(I) em solução a partir de complexos contendo Ni(II). Essa propriedade viabiliza a aplicação de complexos de Ni(II) em catálises como também nos processos de polimerização com mecanismos relacionados a um equilíbrio redox do complexo.

Complexos de base de Schiff com Ni foram aplicados também para produção de hidrogênio a partir da reação de hidrólise de NaBH_4 [2], polimerização de olefinas em meio homogêneo e heterogêneo [94], polimerização eletroquímica oxidativa [95], polimerização de monômeros como etileno, estireno e metacrilato de metila [96-99], polimerização por inserção migratória [100-103], esse processo permite a formação seletiva e controlada de ligações C-C ou C-X(onde X é um heteroátomo) para formação de moléculas lineares ou cíclicas, aqui complexos de níquel apresentaram boa atividade, controle do peso molecular e da microestrutura do polímero.

O estudo da decomposição térmica (ou estabilidade térmica) de complexos de níquel mostraram que os mesmos foram convertidos em nanopartículas de óxidos metálicos [18,104,105]. A análise térmica é importante pois devido os diferentes tipos de aplicações de complexos metálicos, ela permite determinar o limite superior de temperatura em que o complexo pode existir sem considerável degradação.

A atividade dos complexos em reações homogêneas e heterogêneas varia com o tipo de ligante, dessa maneira podem ter suas estruturas modificadas de diferentes maneiras para adquirir uma melhor compreensão sobre o funcionamento dos sistemas de mediação e para o desenvolvimento de agentes de controle mais versáteis e eficientes para OMRP.

Em contraste com uma extensa pesquisa feita com complexos metálicos de base de Schiff tetradentados com N_2O_2 como mediadores na OMRP, relatamos a síntese e caracterização de uma série de complexos Ni (II) bidentados de NO derivados de diferentes cicloalquilaminas e sua aplicação na polimerização de VAc e MMA via mecanismo OMRP.

1.6 Objetivos

Objetivo geral

Realizar estudos catalíticos da aplicação de diferentes complexos de níquel via OMRP em diferentes monômeros.

Objetivos específicos

1. Sintetizar e caracterizar bases de Schiff derivadas de diferentes cicloalquilaminas: ciclopentil (CyPen-Salen) **1a**, cicloexil (CyHex-Salen) **1b**, cicloheptil (CyHep-Salen) **1c** e ciclooctil (CyOct-Salen) **1d**.
2. Sintetizar e caracterizar os complexos: $[\text{NiII}(\text{N-salicilideno-ciclopentilamina})_2]$ **2a**, $[\text{NiII}(\text{N-salicilideno-cicloexilamina})_2]$ **2b**, $[\text{NiII}(\text{N-salicilideno-cicloheptilamina})_2]$ **2c**, e $[\text{NiII}(\text{N-salicilideno-ciclooctilamina})_2]$ **2d**.
3. Realizar a OMRP de metacrilato de metila e acetato de vinila utilizando mediadores de Ni em presença do iniciador AIBN;
4. Acompanhar a conversão dos monômeros por cromatografia gasosa (GC) e obter dados de distribuição de massa molecular por cromatografia por permeação em gel (GPC);
5. Discutir os resultados baseados nas características eletrônicas e estéricas dos complexos.

Capítulo 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Procedimentos Gerais

As sínteses das bases de Schiff, dos complexos e polimerizações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, após vácuo do reator, com técnicas padrão de Schlenk para a exclusão de oxigênio e umidade. Os reagentes cloreto de níquel (II) hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), salicilaldeído ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, hidróxido de sódio (NaOH), metanol (MeOH), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) e tolueno (C_7H_8) foram adquiridos da Aldrich. Utilizou-se clorofórmio deuterado de procedência Aldrich nas análises de RMN de ^1H e ^{13}C . Utilizou-se tetraidrofurano (THF) de grau HPLC de procedência Aldrich para diluição das amostras e análise por cromatografia por permeação em gel e cromatografia gasosa. O metacrilato de metila (MMA) e acetato de vinila (VAc) também obtidos da Aldrich foram lavados três vezes em solução de NaOH 3%, três vezes com água destilada, deixados com sulfato de magnésio anidro sob agitação por 24 horas para secagem e destilados a vácuo com hidreto de cálcio após agitação prévia de 48 horas. Após a destilação foram armazenados sob nitrogênio há -18°C .

Utilizou-se as seguintes técnicas para caracterização dos ligantes e dos complexos: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear RMN de ^1H , voltametria cíclica (CV), análise elementar-CHN e difratometria de raio-X (DRX). A conversão dos monômeros foi acompanhada por cromatografia gasosa (GC) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos por cromatografia por permeação em gel (GPC).

2.2 Sínteses

2.2.1 Sínteses das bases de Schiff

Para a síntese das bases de Schiff **1a-d** (Esquema 3.1), adicionou-se lentamente ao balão uma solução metanólica (10 mL) da respectiva cicloamina (ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloheptilamina e ciclooctilamina) (4 mmol) à uma solução de salicilaldeído (4mmol) e metanol (5 mL), em seguida a mistura foi mantida à temperatura ambiente sob agitação durante 15 h [12,106-108]. Após o tempo de reação formou-se um líquido oleoso de coloração amarelada (Figura 2.1), em seguida reduziu-se volume sob vácuo. Todos os outros ligantes foram sintetizados do mesmo modo utilizando a cicloamina apropriada.

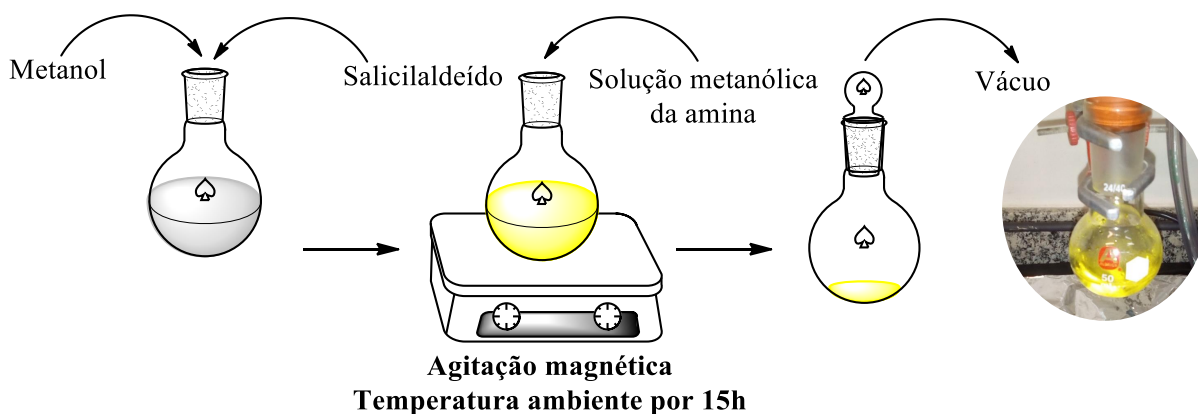


Figura 2.1. Ilustração do procedimento experimental para síntese das bases de Schiff.

Fonte: Elaborada pela autora

2.2.2 Síntese dos complexos 2a-d

1ª Etapa: Desprotonação do ligante

Em um balão de uma boca de 50 mL foram adicionados NaOH (0,16 mmol) e 15 mL de metanol, a mistura foi agitada até que todo NaOH fosse solubilizado e, em seguida foi adicionado o ligante (0,30 mmol). A solução foi mantida sob agitação magnética e reduziu-se o volume por 2 h (Figura 2.2).

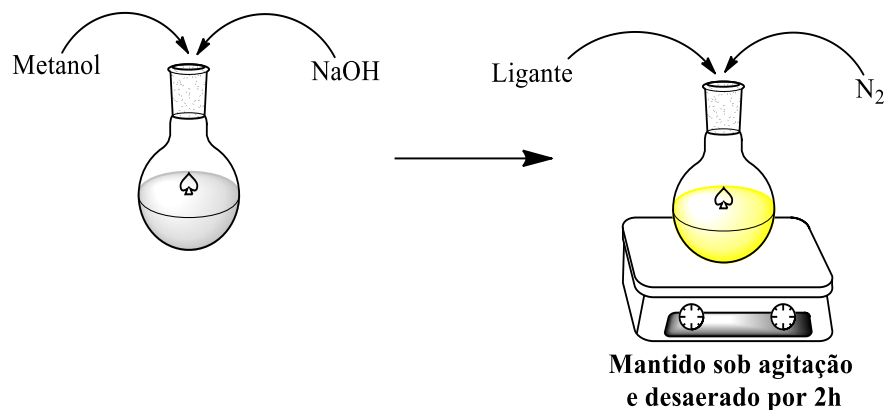


Figura 2.2. Ilustração do procedimento para desprotonação das bases de Schiff.

Fonte: Elaborada pela autora.

2ª Etapa: Síntese do complexo

Após a obtenção dos ligantes desprotonados, os complexos **2a-d** foram sintetizados pela reação do ligante (N-Salicilidene-cicloaquil), hidróxido de sódio e cloreto de níquel(II) (NiCl₂) (Esquema 3.2). Inicialmente realizou-se três ciclos de vácuo e gás em um balão de duas bocas de 50 mL acoplado a um sistema de refluxo para que todo oxigênio fosse eliminado do sistema. Em seguida, sob fluxo de N₂(g), foi adicionado o cloreto de níquel (0,20mmol). O ligante foi transferido para o balão com sistema de refluxo via cânula. A solução foi deixada sob agitação a 65°C durante 12 horas [24]. Após o tempo de reação sob fluxo de N₂ o composto foi filtrado. Em seguida o precipitado obtido foi lavado com metanol (3x) e seco sob vácuo por 2 horas (Figura 2.3). Todos os outros complexos foram sintetizados utilizando o mesmo procedimento. Os complexos foram obtidos como sólidos com coloração de aspecto verde claro a verde escuro, resultando em um rendimento médio de 71-92%.

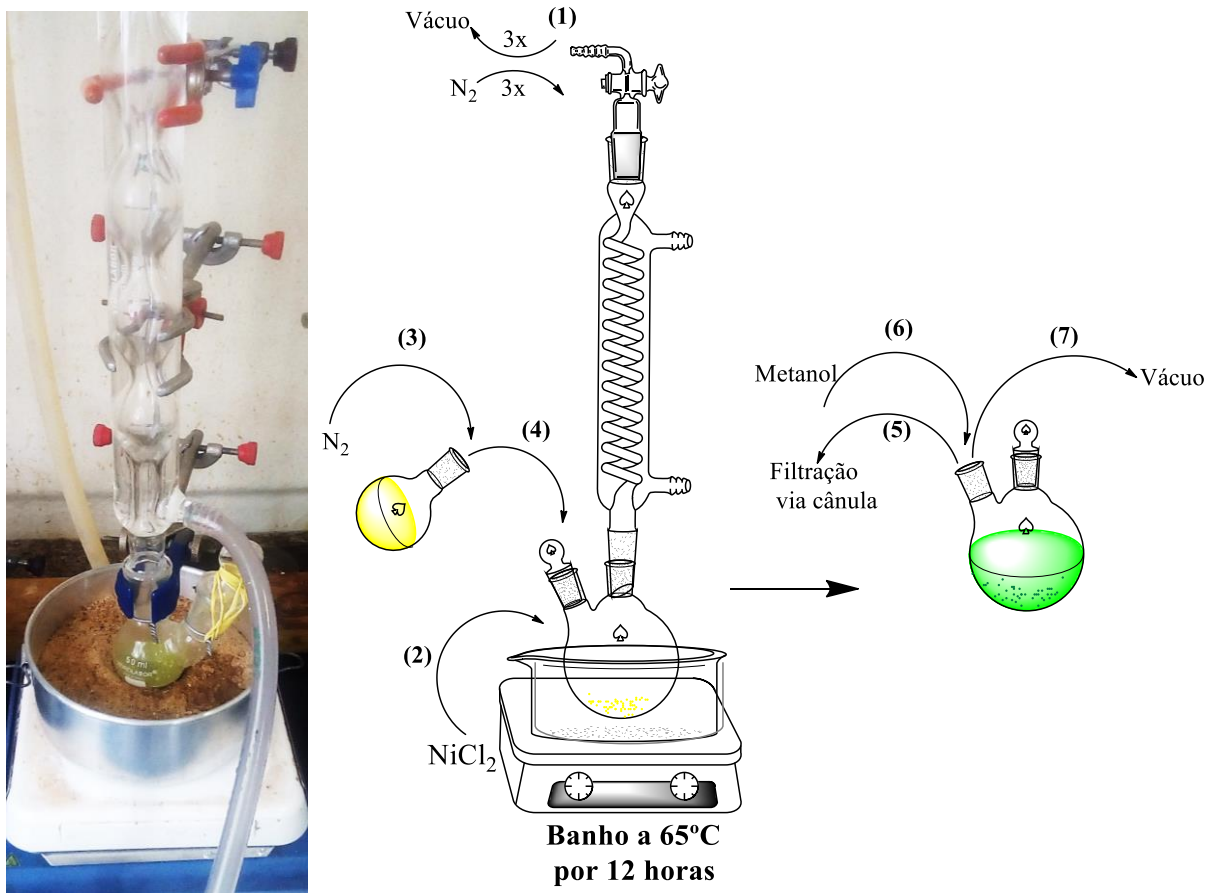


Figura 2.3. Ilustração dos procedimentos realizados para a síntese dos complexos $[\text{Ni}(\text{N-Salicilideno-Cicloaquil})_2]$.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Reações de polimerização

2.3.1 Polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos – OMRP via acompanhamento cinético

Inicialmente em um balão de Schlenk, o iniciador AIBN (diluído em 0,2 de tolueno) foi secado sob vácuo. Em seguida o complexo foi adicionado ao balão, o mesmo foi vedado com um septo e foram feitos três ciclos de vácuo e gás para eliminação de oxigênio do sistema. Posteriormente, adicionou-se 0,5 mL de anisol e 10 mL de monômero previamente degaseados (Figura 2.7). As reações foram realizadas a 55 °C durante 12 horas para o VAc e 6 horas para o MMA. As alíquotas foram retiradas sistematicamente da reação após certos intervalos de tempo e diluídas em THF. A conversão do monômero foi acompanhada por cromatografia

gasosa (CG) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos através da cromatografia por permeação em gel (GPC).

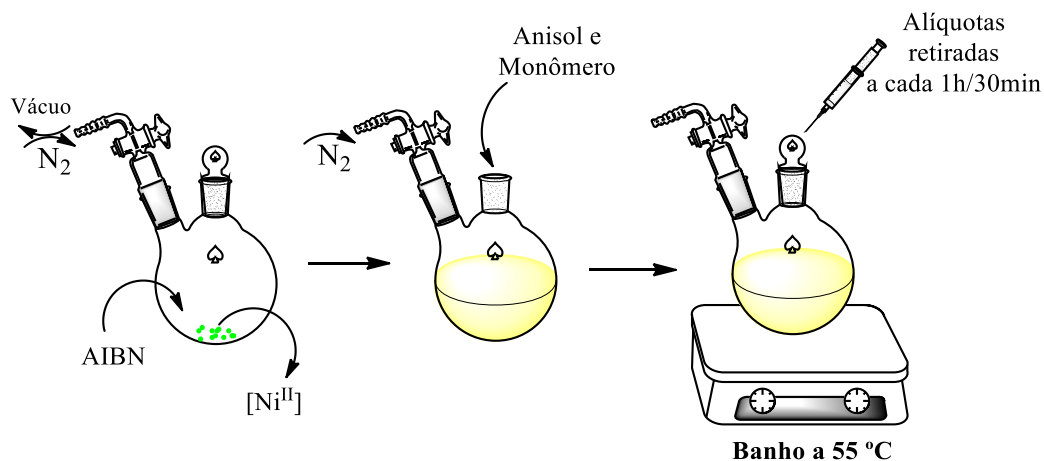


Figura 2.4. Ilustração do procedimento experimental empregado em reações de OMRP.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.4 Instrumentação e Análises

2.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada Fourier - (FTIR)

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas feitas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e 120 scans. Para todas as análises, as amostras foram preparadas sob forma de pastilha de brometo de potássio (KBr) na razão 1:100 de complexo/KBr - disponível na central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP.

2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN (^1H) foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) a $25 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um espectrofotômetro Bruker DRX-400[®]. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm com relação ao padrão

trimetilsilano (TMS). Este equipamento pertence a central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

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

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir de soluções de concentrações 1×10^{-4} mM e 1×10^{-5} mM dos compostos em clorofórmio (CHCl_3). Foram utilizados cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na região espectral de 200 a 700 nm, pelo espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25 UV/Vis®, pertencente à central de laboratórios didáticos da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT/UNESP.

2.4.4 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204®. O eletrodo de trabalho consiste em um disco estacionário de platina, sendo o contra-eletrodo de fio de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3 mol L^{-1} de cloreto de potássio (KCl). O equipamento foi operado pelo *software* Nova 1.10. As medidas dos complexos foram realizadas a uma temperatura de 25°C , sob atmosfera de nitrogênio. Os analitos estavam a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de diclorometano (CH_2Cl_2), com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) como eletrólito suporte. Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico e catódico ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$). Os cálculos foram realizados manualmente. Este equipamento pertence a central analítica do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

2.4.5 Cromatografia gasosa (CG)

As medidas de conversões do monômeros nas reações de polimerização no acompanhamento cinético de OMRP foram determinadas a partir da concentração de monômero residual medida por cromatografia gasosa (CG) utilizando um cromatógrafo de gás Shimadzu GC-2010 equipado com um detector de ionização de chama e uma espuma de 30 m (0.53 mm ID, espessura de filme de $0,5 \mu\text{m}$) Supelco fundido Coluna capilar de sílica. Injetou-se $10 \mu\text{L}$ de amostra e utilizou-se tolueno como padrão interno. Condições de análise: temperatura do injetor e do detector,

250 °C; Temperatura ambiente, 40 °C (4 min), 20 °C min⁻¹ até 200 °C, 200 °C (2 min). Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

2.4.6 Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

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

2.4.7 Difractometria de Raio-X (DRX)

Foram realizadas medidas de difração de Raio-X em um cristal obtido do complexo 2b por recristalização a partir de uma solução de MeOH à temperatura ambiente. A coleta de dados foi realizada com o uso de radiação Mo-K α (λ = 71,073 pm) em um difratômetro BRUKER APEX II Duo. Procedimentos padrão foram aplicados para redução de dados e correção de absorção. Solução de estrutura e refinamento foram realizados com SHELXS97 [109] e SHELXL2014 [110]. Todos os átomos de não hidrogênio foram refinados com parâmetros de deslocamento anisotrópico com SHELXL2014 [110]. Os átomos de hidrogênio foram calculados em posições idealizadas usando a opção de modelo de equitação do SHELXL2014 [110]. Este equipamento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM.

2.4.8 Detalhes Computacionais

A estrutura do complexo **2b** foi otimizada usando a estrutura resolvida por DRX. A otimização foi seguida pelo cálculo das frequências vibracionais, que validaram a otimização, desde que todas as frequências geradas eram positivas. Estes cálculos foram executados usando a teoria funcional da densidade (DFT) a nível do M06 funcional [111], executado no software 09 Gaussian [112], usando o jogo da base de DGDZVP [113]. Adicionalmente, a mesma estrutura, solvatada em clorofórmio, foi aperfeiçoada com a aplicação do modelo dielétrico da série contínua de IEFPCM [114]. Esta estrutura foi aplicada na predição do espectro eletrônico, usando um cálculo que emprega a aproximação time-dependent da mesma teoria (TD-DFT). Para este cálculo foram considerados os primeiros trinta singletos no estado excitado. Foram usados também a mesma combinação de base funcional e atômica.

2.4.9 Ponto de Fusão

Os complexos foram submetidos à medida de ponto de fusão em um Aparelho (Instrutherm) pelo método capilar com objetivo de determinar a pureza dos mesmos. Cada amostra foi analisada em triplicata, inserindo o capilar contendo a respectiva amostra no aparelho que foi aquecido até a fusão da amostra. Verificou-se a temperatura de fusão, através do termômetro (Incoterm) com escala interna de -10 a +310°C. Este equipamento pertence ao Departamento de Química e Bioquímica/ DQB da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

2.4.10 Análise Elementar – CHN

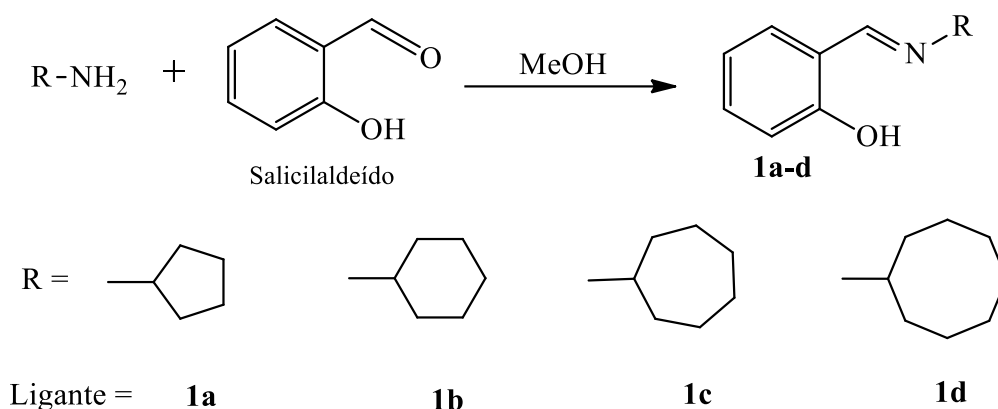
Os dados de análise elementar foram obtidos usando um Analisador Elementar – Perkin Elmer 2400 séries ii® pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQ/USP. Foram realizadas análises para os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, dos complexos.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Síntese e Caracterização

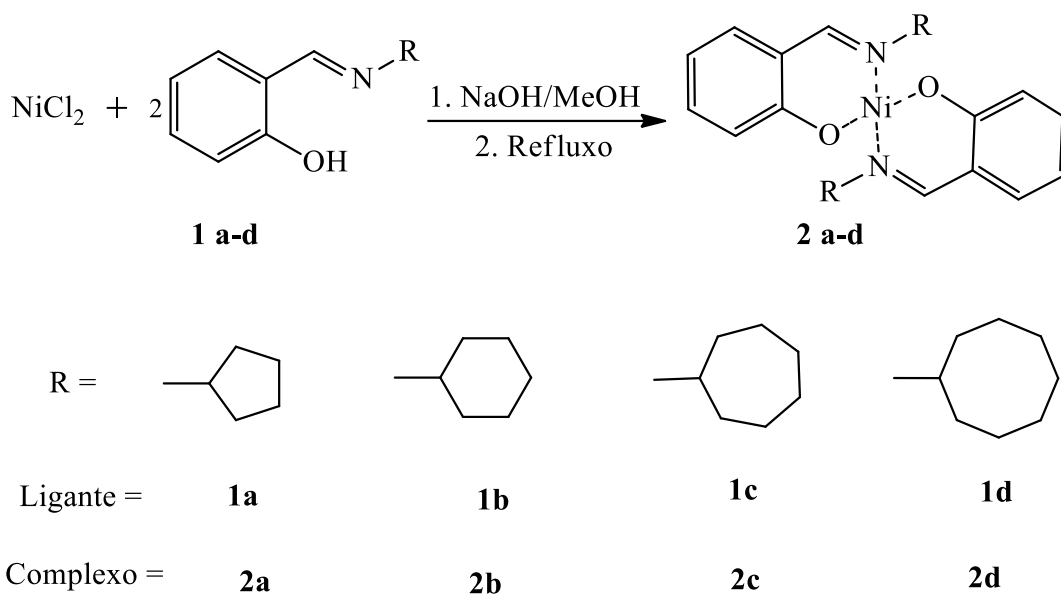
Os ligantes foram obtidos por uma rota clássica de síntese de compostos imínicos, através de uma reação de adição nucleofílica entre uma cicloamina primária e um aldeído (Esquema 3.1) [12,108].



Esquema 3.1. Reação de formação das bases de Schiff **1a-d**.

Fonte: AFONSO, M.B.A. et al., 2017.

As α -diiminas foram formadas com facilidade fornecendo compostos de cor amarelada. Os complexos de níquel inéditos foram sintetizados a partir da reação de complexação entre o cloreto de níquel (NiCl_2) e as respectivas aminas desprotonadas, numa proporção $[\text{Ni}]/[\text{L}] = 1:2$ (Esquema 3.2). Os complexos apresentaram bons rendimentos. O ponto de fusão (complexos), índice de refração (ligantes) cores e rendimento dos ligantes e complexos são apresentadas na Tabela 3.1 a seguir.



Esquema 3.2. Reação de formação dos complexos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Cicloaquil})_2]$.

Fonte: Adaptado de AFONSO, M.B.A. et al., 2017.

Tabela 3.1. Colorações, rendimentos e pontos de fusão apresentados pelos ligantes e complexos sintetizados.

Complexo	Cor	Rendimento	Índice de refração/
			Ponto de fusão
<i>N</i> -Salicilideno-Ciclopentilamina	Amarelo	62,24%	1.5626
<i>N</i> -Salicilideno-Ciclohexilamina	Amarelo	74,24%	1.5652
<i>N</i> -Salicilideno-Cicloheptilamina	Amarelo	78,31%	1.5678
<i>N</i> -Salicilideno-Ciclooctilamina	Amarelo	72,56%	1.5697
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$	Verde escuro	71,14%	163,75 °C
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclohexilamina})_2]$	Verde claro	88,26%	217,60 °C
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Cicloheptilamina})_2]$	Verde claro	92,24%	228,35 °C

[Ni^{II}(N-Salicilideno-Ciclooctilamina)₂]	Verde escuro	86,93%	237,50 °C
--	--------------	--------	-----------

Todos os ligantes dos respectivos complexos apresentaram coloração amarelada e ao entrar em contato com níquel e após todos processo de síntese do complexo houve a mudança de coloração de amarelo para verde em tons claro e escuro. O ponto de fusão em conjunto com a mudança de coloração fornecem os primeiros indícios da formação do complexo.

3.2 Caracterização dos ligantes *N*-Salicilideno-Ciclopentilamina 1a, *N*-Salicilideno-Ciclohexilamina 1b, *N*-Salicilideno-Cicloheptilamina 1c e *N*-Salicilideno-Ciclooctilamina 1d

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR)

Os espectros dos ligantes, e dos reagentes salicilaldeído e respectiva amina foram plotados juntamente com o objetivo de comparar e correlacionar as principais bandas presentes nos reagentes e nos ligantes, investigando assim se a estrutura planejada foi obtida. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes **1a-d** estão representados nas **Figuras 3.1 a 3.4** juntamente com os espectros do salicilaldeído e respectiva amina. A **Tabela 3.2** apresenta as principais bandas atribuídas.

Bases de Schiff apresentam bandas muito características, as principais podem ser observadas nas regiões de 3400-3300 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação O-H; 1300-1000 cm⁻¹ que corresponde à ligação C-O e bandas na região de 1600 cm⁻¹ atribuídas aos grupos funcionais C=N e C=C. Portanto ligantes pertencentes a essa classe apresentam em seus espectros de absorção no infravermelho bandas muito semelhantes [8].

As bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho são derivadas de aminas que apresentam em seus espectros FTIR duas bandas de absorção características correspondentes ao estiramento N-H, uma banda de absorção fraca referente a deformação axial assimétrica e simétrica nas regiões entre 3350 e 3273 cm⁻¹, e uma banda de absorção larga com intensidade forte referente à deformação angular simétrica no plano entre 1517 e 1643 cm⁻¹ [12,85,93,115]. Essas bandas estão

presentes nos espectros das aminas primárias e desaparecem nos espectros dos ligantes **1a-d**, indicando assim a ausência do grupo amina na estrutura dos ligantes.

As aminas também apresentam em seus espectros bandas características da deformação axial de C-H que compõe a amina cíclica, geralmente são observadas entre 2875 e 2952 cm^{-1} [12,115]. Essas bandas foram mantidas nos espectros dos ligantes **1a-d** e apresentam-se em regiões semelhantes das aminas, entre 2916 e 2961 cm^{-1} comprovando que o anel foi preservado e a estrutura do ligante foi alcançada.

Outro forte indício da formação dos ligantes **1a-d** é a ausência da banda C=O que está presente no espectro do salicilaldeído em 1663 cm^{-1} , indicando assim a ausência do grupo aldeído nos ligantes [12,85,93,115]. Esse estiramento nessa região é atribuído as vibrações de deformação, devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular [115].

No espectro do salicilaldeído, além do estiramento C=O destaca-se também uma banda de absorção alargada em 2852 cm^{-1} , muito característica correspondente ao estiramento O-H. Observa-se que, nos espectros dos ligantes **1a-d** essa banda (entre 2654 e 2743 cm^{-1}) possui um menor valor de número de onda quando comparada a banda O-H do salicilaldeído [12,116]. A causa desse deslocamento é a interação que ocorre entre o hidrogênio presente na ligação O-H e o nitrogênio presente na ligação C=N do ligante livre, formando assim uma ligação de hidrogênio com o grupamento imina do ligante, ocasionando o deslocamento da banda para menor energia [12,115].

Esse deslocamento é outro forte indício de que os ligantes obtiveram a estrutura desejada pois de acordo com a literatura, para compostos imínicos, o estiramento da ligação do grupo azometina (C=N) é a vibração que fornece maior indicativo para a formação desses ligantes [12,84,117,118]. Todos os ligantes **1a-d** apresentaram em seu espectro essa banda aproximadamente na mesma região.

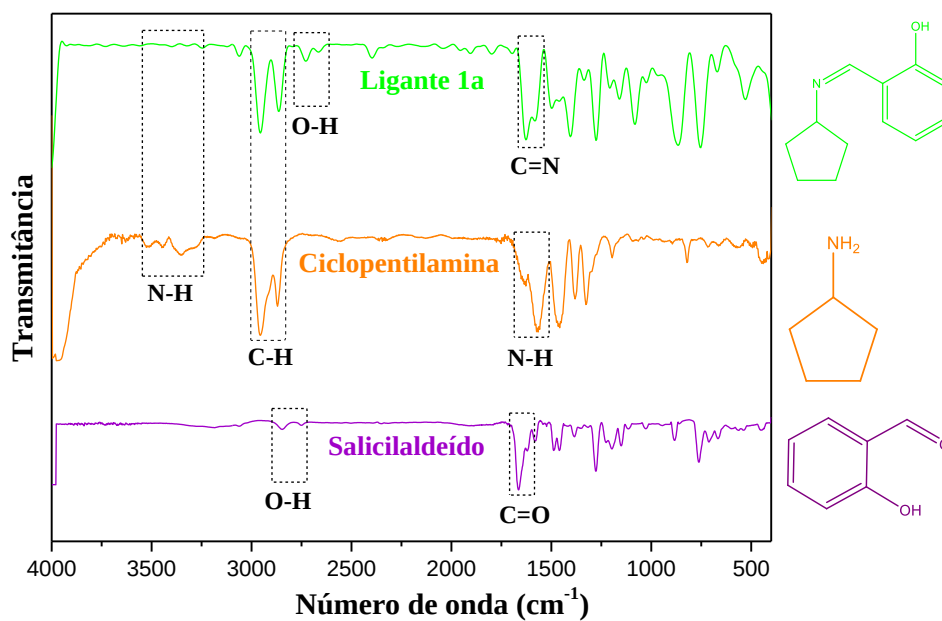


Figura 3.1. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a, ciclopentilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

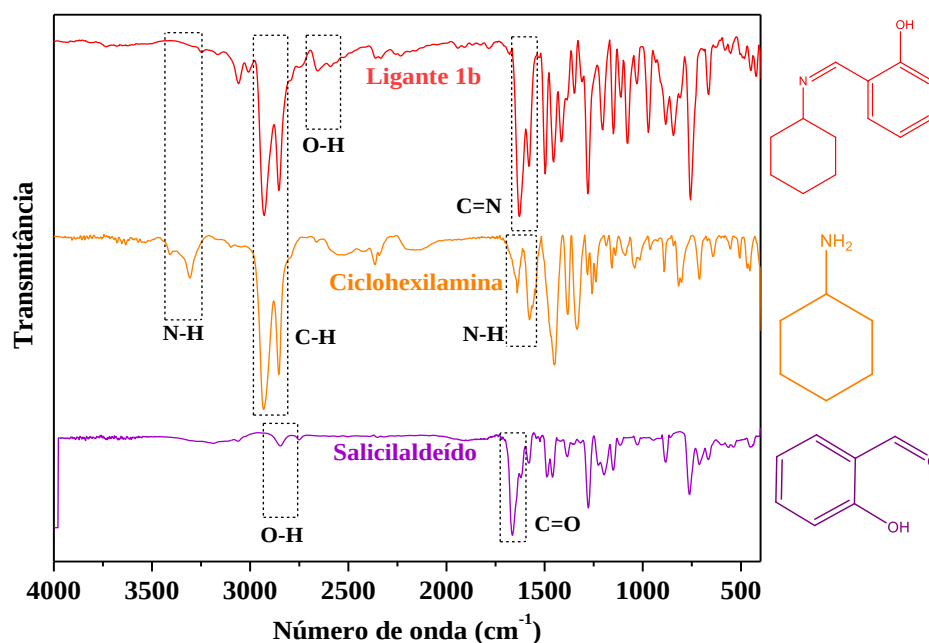


Figura 3.2. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1b, ciclohexilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

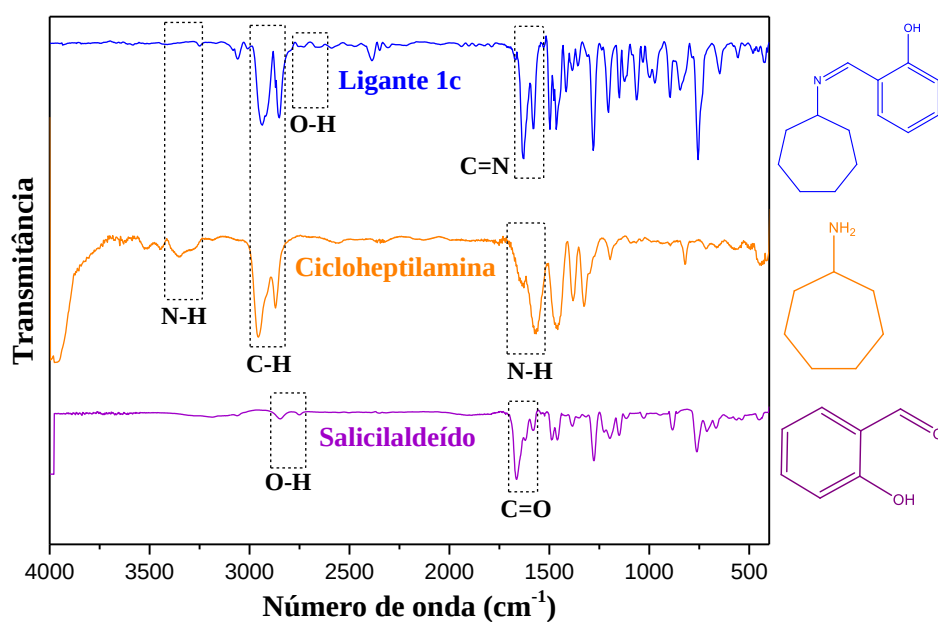


Figura 3.3. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1c, cicloheptilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

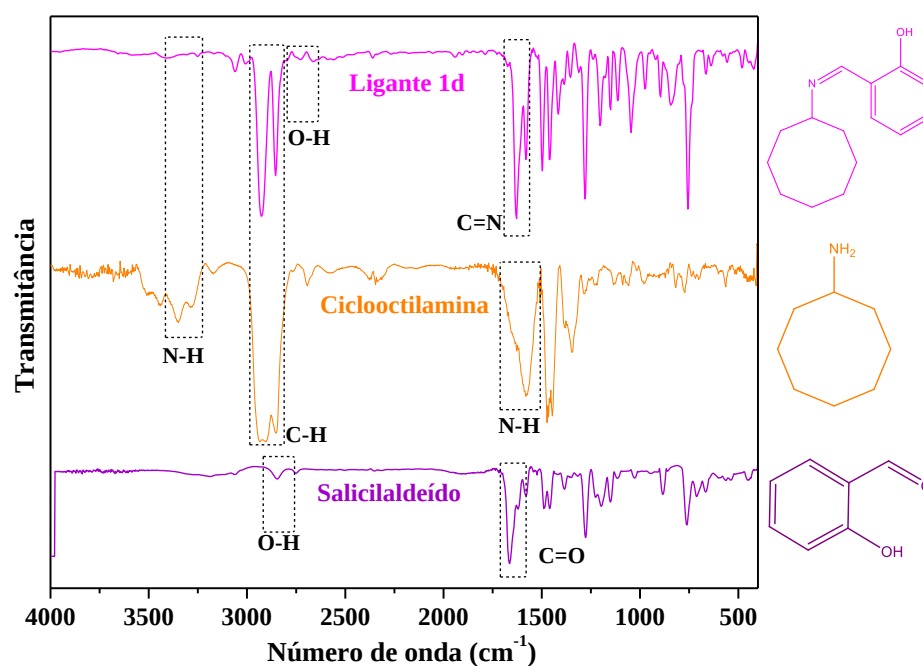


Figura 3.4. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1d, ciclooctilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

Tabela 3.2. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os reagentes e ligantes 1a-d. Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).

Composto	$\nu(\text{N-H})_a$	$\nu(\text{N-H})_s$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$
salicilaldeído	-	-	1663	-	-	2852
ciclopentilamina	3355	1573	-	2951	-	-
ciclohexilamina	3302	1635	-	2929	-	-
cicloheptilamina	3356	1567	-	2953	-	-
ciclooctilamina	3350	1579	-	2916	-	-
1a	-	-	-	2961	1628	2734
1b	-	-	-	2933	1625	2654
1c	-	-	-	2936	1630	2743
1d	-	-	-	2925	1627	2726

3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – (RMN)

Foram realizados estudos de RMN de ^1H das bases de Schiff em CDCl_3 , com o objetivo de confirmar a estrutura dos ligantes. As **Figuras 3.5 a 3.8** mostram os espectros de RMN de ^1H dos ligantes **1a-d** e na **Tabela 3.3** estão sumarizados os valores de deslocamentos químicos obtidos dos espectros com suas respectivas atribuições.

Em campo baixo a 13,8 ppm, observa-se um singlete que tem uma ressonância distinta característica para o próton ácido envolvido em uma forte ligação intramolecular de hidrogênio para OH. Foram observados deslocamentos químicos em torno de 8,3 ppm como singletos, atribuídos ao próton da azometina ($-\text{N}=\text{CH}-$). O hidrogênio do carbono ligado diretamente ao átomo de N, aparece entre 3,22 – 3,82 ppm. Os sinais como multipletos entre 1,27 - 2,0 ppm, são atribuídos aos grupos hidrogênios CH_2 a partir do substituinte *N*-cicloalquila, como esperado, observa-se que aparecem mais sinais de hidrogênios à medida que o número de carbonos no ciclo é aumentado. Os sinais entre de 6,84 - 7,32 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos $-\text{CH}$ aromáticos do salicilaldeído [12,119].

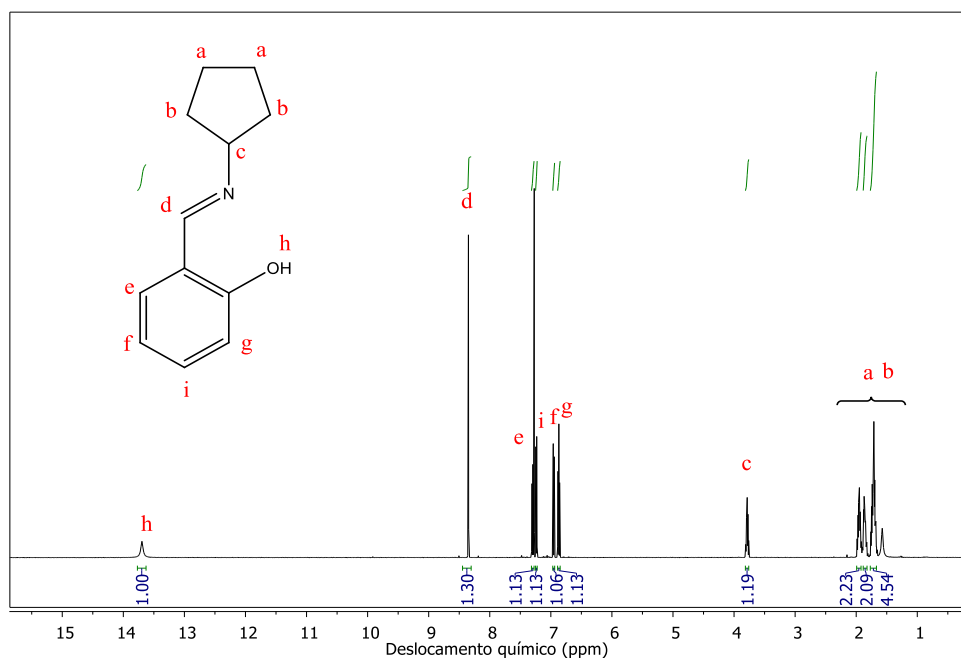


Figura 3.5. Espectro de RMN de ¹H do ligante 1a em CDCl₃.

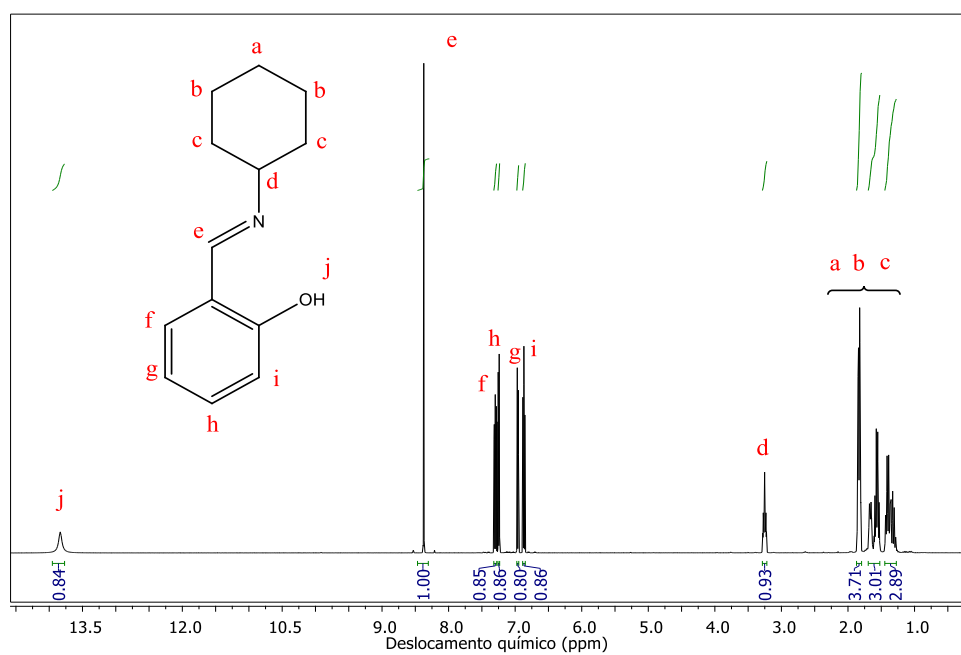


Figura 3.6. Espectro de RMN de ¹H do ligante 1b em CDCl₃.

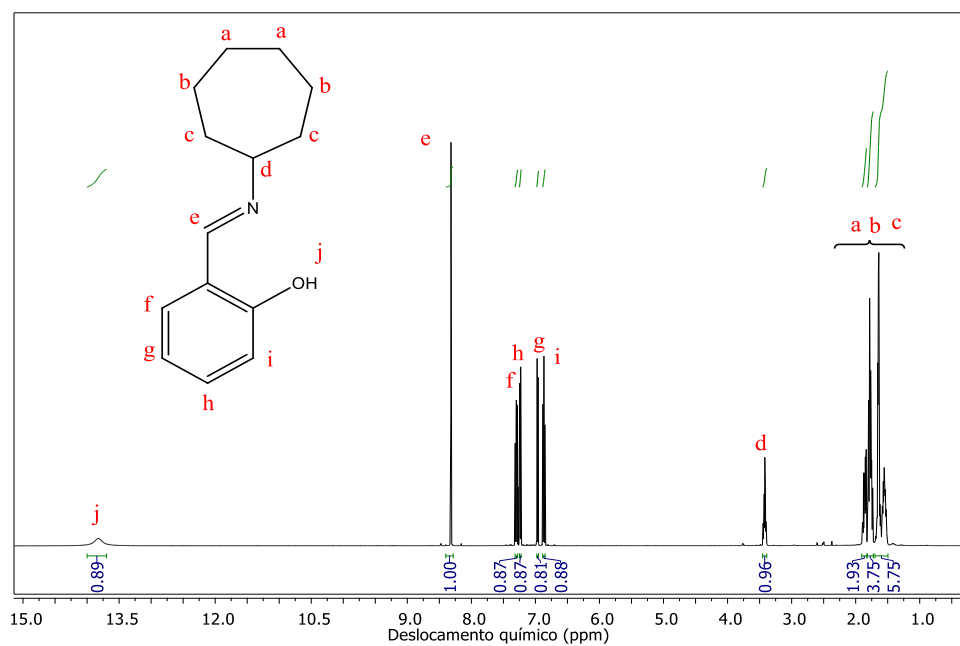


Figura 3.7. Espectro de RMN de ¹H do ligante 1c em CDCl₃.

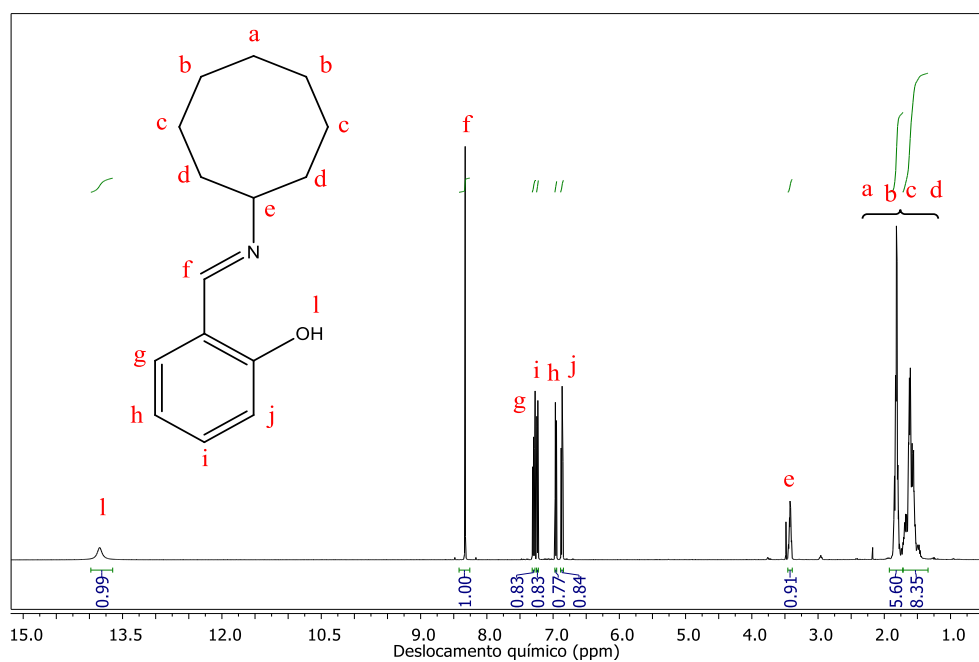


Figura 3.8. Espectro de RMN de ¹H do ligante 1d em CDCl₃.

Tabela 3.3. Valores dos deslocamentos químicos para RMN de ^1H representados para os ligantes **1a-d**.

Ligante	Grupo	δ ^1H (ppm)/ (átomo)
1a	$\text{CH}_2^{\text{Pentil}}$	1,65 - 1,99 (a-b) (8 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Pentil}}$	3,75 - 3,82 (c) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,31 (g-f-i-e) (4 H)
	CH=N	8,3 (d) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,8 (h) (1 H)
1b	$\text{CH}_2^{\text{Hexil}}$	1,27 - 1,87 (a-b-c) (10 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Hexil}}$	3,22 - 3,30 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,27 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,37 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,83 (j) (1 H)
1c	$\text{CH}_2^{\text{Heptil}}$	1,50 - 1,90 (a-b-c) (12 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Heptil}}$	3,37 - 3,46 (d) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,85 - 7,32 (i-g-h-f) (4 H)
	CH=N	8,3 (e) (1 H)
	$\text{OH}^{\text{Salicil}}$	13,85 (j) (1 H)
1d	$\text{CH}_2^{\text{Octil}}$	1,45 - 1,90 (a-b-c-d) (14 H)
	$\text{CH-N}^{\text{Octil}}$	3,40 - 3,45 (e) (1 H)
	$\text{CH}^{\text{Salicil}}$	6,84 - 7,32 (j-h-i-g) (4 H)
	CH=N	8,3 (f) (1H)
	$\text{O-H}^{\text{Salicil}}$	13,85 (l) (1H)

3.3 Caracterização dos complexos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ **2a**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ **2b**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ **2c** e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-Salicilideno-Ciclopentilamina})_2]$ **2d**

3.3.1 Análise Elementar – CHN

A determinação das porcentagens dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos complexos **2a-d** foi realizada via análise elementar. As porcentagens experimentais e teóricas obtidas estão apresentadas na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Valores experimentais e teóricos para a análise elementar (CHN) dos complexos **2a-d**.

Complexo	Fórmula			
	Molecular	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio
2a	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_2$	56,57 (66,24)*	5,77 (6,49)	5,22 (6,44)
2b	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NiO}_2$	58,70 (67,41)	6,31 (6,96)	5,07 (6,05)
2c	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiO}_2$	62,47 (68,45)	6,79 (7,39)	5,22 (5,70)
2d	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NiO}_2$	62,62 (69,38)	7,00 (7,76)	4,57 (5,39)

*Os valores entre parênteses são as porcentagens teóricas.

Os resultados da análise elementar permitem dizer que os valores experimentais estão próximos dos valores teóricos, confirmando a fórmula molecular apresentada e indicando que ocorreu a coordenação das bases de Schiff ao Ni.

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR)

Como foi reportado na caracterização dos ligantes, a classe de compostos orgânicos bases de Schiff apresentam bandas muito características. Essas bandas foram identificadas nos ligantes e devem estar presentes nos espectros dos complexos para confirmação da estrutura. Deste modo, realizaram-se medidas de FTIR dos ligantes isolados e dos complexos. Os espectros foram plotados juntamente para comparação e correlação das principais bandas presentes nos ligantes e complexos, investigando assim a efetividade da reação de complexação entre os ligantes e o íon metálico. As **Figuras 3.9 a 3.12** mostram os espectros

vibracionais na região do infravermelho dos complexos **2a-d** e a **Tabela 3.5** sumariza as principais bandas atribuídas.

Para compostos imínicos, uma das vibrações que fornece maior indicativo, tanto da formação dos ligantes quanto da possível coordenação dos nitrogênios ao centro metálico, é o estiramento da ligação do grupo azometina (C=N) [84,93,117,118,]. Nos espectros dos complexos **2a-d** constatou-se o deslocamento da banda (C=N) de aproximadamente 13 cm^{-1} para um número de onda inferior, evidenciando a coordenação do átomo de nitrogênio com o íon metálico. Este deslocamento para menores valores de número de onda da banda referente a ligação imínica ocorreu devido a um fenômeno denominado retrodoação, onde há uma interação entre os orbitais $p\pi^*$ do ligante e os orbitais $d\pi$ do metal, diminuindo a ordem de ligação e a energia envolvida na vibração C=N [120].

O estiramento N-C devido à coordenação do nitrogênio ao centro metálico também sofre deslocamento mas, para maiores energias (aproximadamente 45 cm^{-1}) [87]. As bandas características da deformação axial de C-H dos substituintes cicloalquilas nas bases de Schiff livres também se encontram nos complexos na região entre 2916 e 2961 cm^{-1} , comprovando que o anel foi preservado.

Outro forte indício da formação do complexo foi o desaparecimento da banda de O-H, remetendo a total desprotanação do ligante fazendo com que o oxigênio se coordenasse completamente ao centro metálico. A coordenação do oxigênio fenólico das bases de Schiff ainda é suportada por um aumento na frequência de absorção da banda C-O que é observada na região de 1270 - 1280 cm^{-1} para os ligantes, enquanto nos complexos encontra-se deslocado para regiões de maiores frequências aparecendo entre 1325 - 1340 cm^{-1} indicando a coordenação através do átomo de oxigênio fenólico ao níquel [105,118,121].

Outra resposta que pode corroborar com as observações feitas anteriormente e fornecer indícios mais consistentes sobre a complexação do grupo azometina e oxigênio fenólico ao centro metálico níquel, é o aparecimento de bandas Ni—N e Ni—O que aparecem em regiões do espectro abaixo de 605 cm^{-1} , cumpre ressaltar que estas bandas não são observadas nos espectros dos ligantes [8,84,121,122].

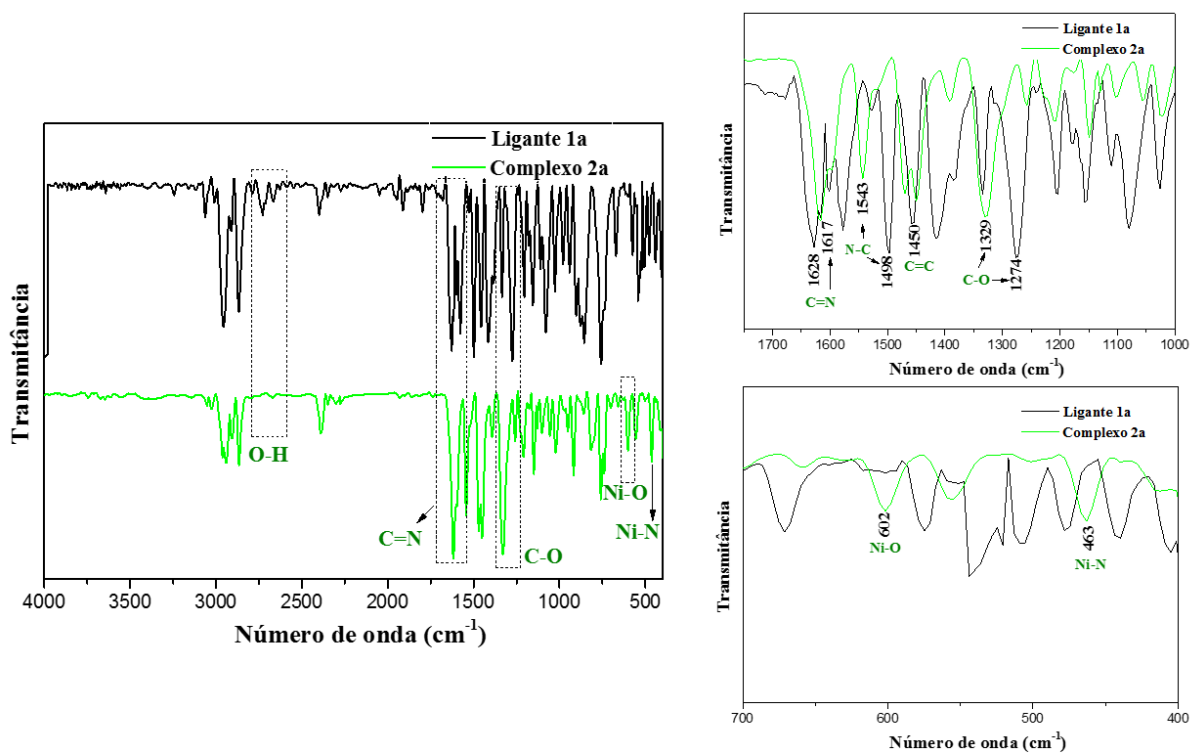


Figura 3.9. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a e complexo 2a diluído em pastilha de KBr 1:100.

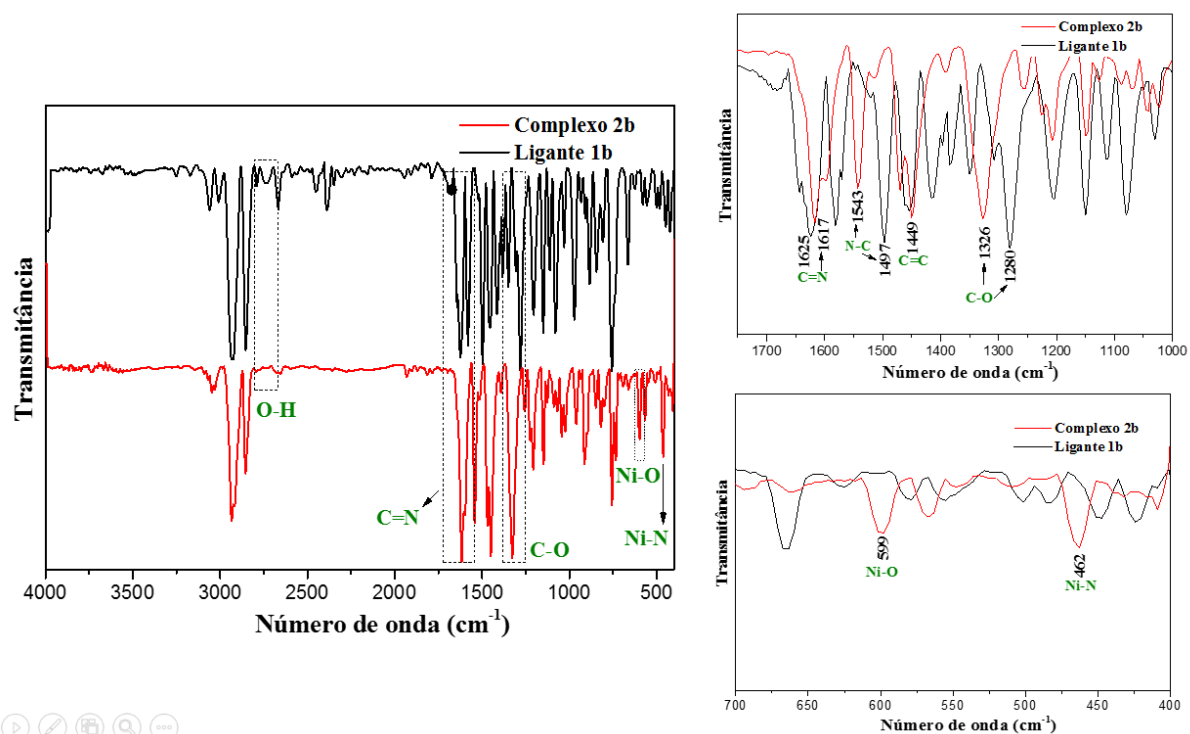


Figura 3.10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1b e complexo 2b diluído em pastilha de KBr 1:100.

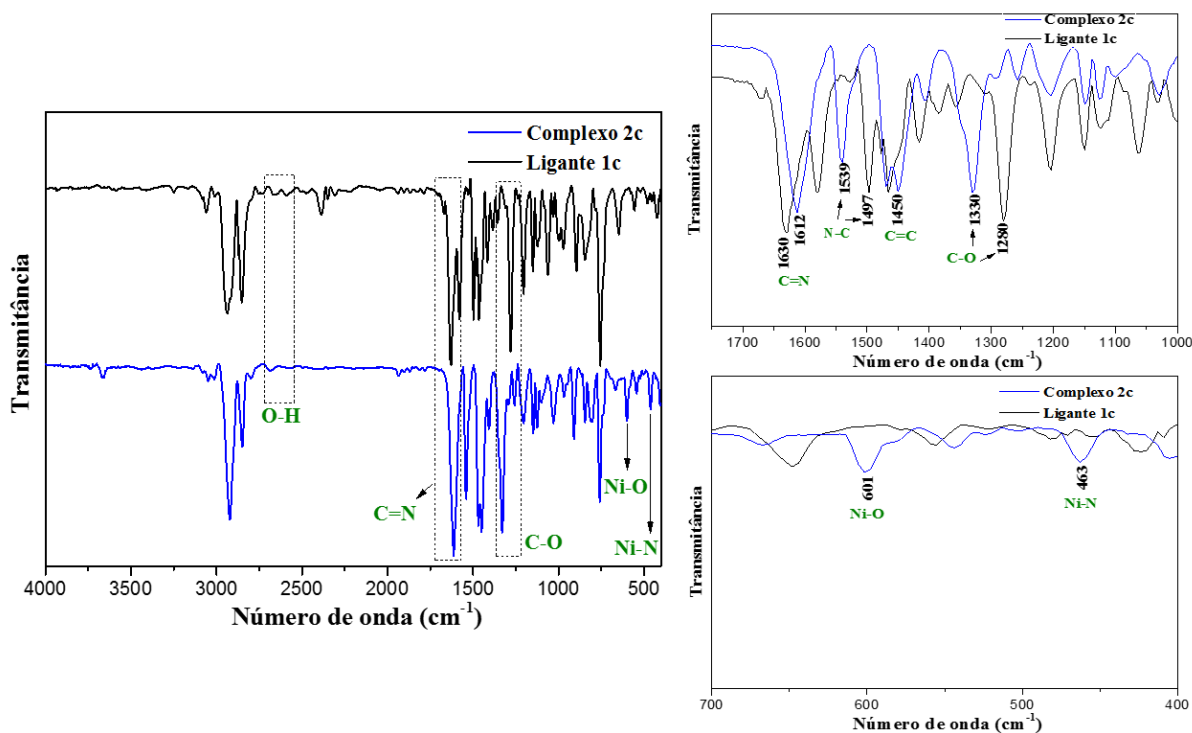


Figura 3.11. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1c e complexo 2c diluído em pastilha de KBr 1:100.

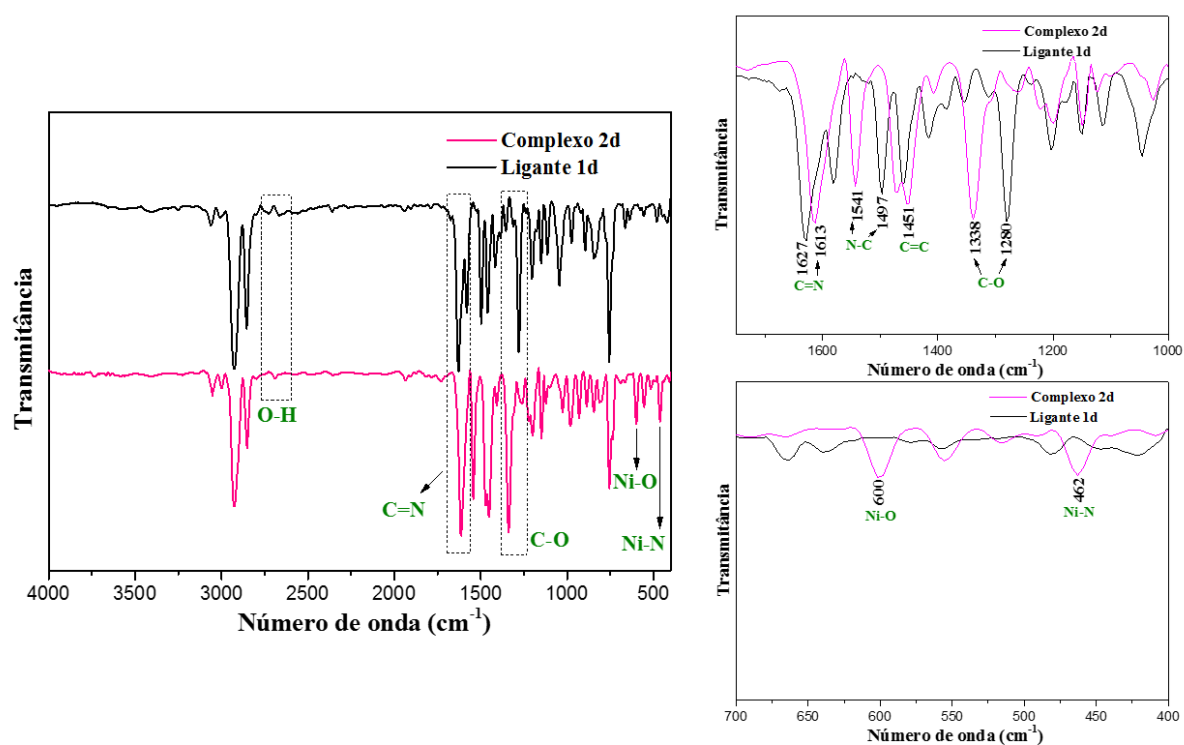


Figura 3.12. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1d e complexo 2d diluído em pastilha de KBr 1:100.

Tabela 3.5. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos **2a-d**.

Composto	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-C})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{Ni-N})$	$\nu(\text{Ni-O})$
1a	1274	1628	1498	2727	-	-
2a	1329	1617	1543	-	463	602
1b	1280	1625	1497	2735	-	-
2b	1326	1617	1543	-	462	599
1c	1280	1630	1497	2739	-	-
2c	1330	1612	1539	-	463	601
1d	1280	1627	1497	2728	-	-
2d	1338	1613	1541	-	462	600

3.3.3 Difractometria de Raio-X (DRX)

Embora os dados da literatura estejam disponíveis [123], foi medida a estrutura de cristal do complexo **2b** a fim comparar aos valores calculados de comprimentos de banda e de ângulos (ver a tabela 3.7), que mostra uma ótima concordância com os dados cristalográficos. Os cristais verdes do complexo **2b** foram formados por recristalização a partir de uma solução de MeOH à temperatura ambiente. Mais detalhes sobre determinação de estrutura e coleta de dados estão resumidos na **Tabela 3.6**.

Tabela 3.6. Dados cristalinos e refinamento da estrutura para o complexo **2b**.

2b	
Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NiO}_2$
Massa molecular	463.24
Temperatura (K)	296(2)
Comprimento de onda (Å)	0.71073
Sistema de cristal	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	6.4343(3)
<i>b</i> (Å)	7.7951(3)

c (Å)	12.0145(5)
α (°)	98.8890(10)
β (°)	101.8740(10)
γ (°)	103.8590(10)
V (Å) ³	559.21(4)
Z	1
D_{calc} (g cm ⁻³)	1.376
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0.893
Intervalo de θ para coleta de dados (°)	1.773 até 26.480
Faixas de índices	$-8 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 15$
Número de reflexões colectadas	17039
Número de reflexões independentes / R_{int}	2297 / 0.0259
Max. e min. transmissão	0.7454 e 0.5687
Dados / restrições / nº de parâmetros	2297 / 0 / 142
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0203, wR_2 = 0.0588$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0.0204, wR_2 = 0.0589$
GOF	1.118
Maior diferença pico e hole (eÅ ⁻³)	0.275 e -0.189

A Figura 3.13 ilustra a estrutura molecular do composto **2b** como representante dos complexos. Comprimentos de ligações selecionadas e ângulos para o complexo **2b** são dados na Tabela 3.7, juntamente com os valores calculados. O composto cristaliza no grupo espacial Triclínico P-1. A estrutura em estado sólido do complexo **2b** apresenta apenas metade da molécula por unidade assimétrica sendo a outra parte gerada por simetria. A base de Schiff liga-se ao íon Ni(II) como um N,O-quelato com desprotonação do esqueleto coordenador. O complexo tem uma geometria de coordenação quadrado-planar com o centro de níquel deitado em um plano aproximado com os quatro átomos dadores (Figura 3.14), enquanto as partes restantes do ligante orgânico estão acima ou abaixo deste plano. Os ângulos de ligação no complexo **2b** confirmam que a geometria quadrado-

planar em torno do átomo de níquel, com os ângulos N(1)–Ni–N(1') e O(1)–Ni–O(1') é igual a 180°. A ligação C7–N1 (1.2914 (17) Å) está próxima de uma ligação dupla, em contraste com a C8–N1 (1.4916 (16) Å) que pode ser caracterizada como uma ligação simples. Os comprimentos de ligação Ni–O e Ni–N observados são excepcionais e similares aos anteriormente relatados para complexos de Ni (II) [93,118,122]. A célula unitária do complexo **2b** (Figura 3.15) contém quatro partes da molécula que juntas geram uma molécula completa e em cada uma dessas partes um átomo de níquel ocupa o canto da célula unitária.

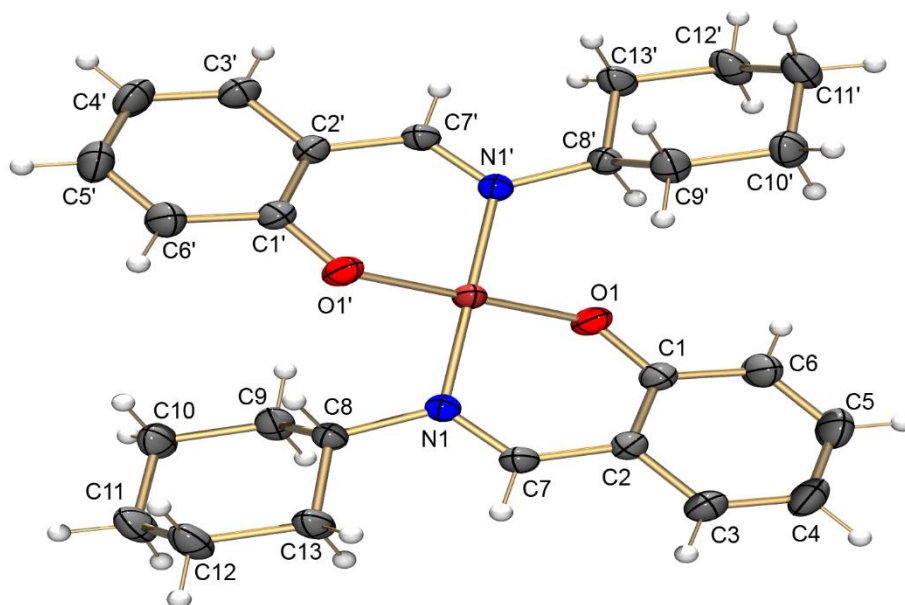


Figura 3.13. Representação ORTEP do complexo **2b** com elipsóides térmicos a 50% de probabilidade, incluindo o esquema de numeração.

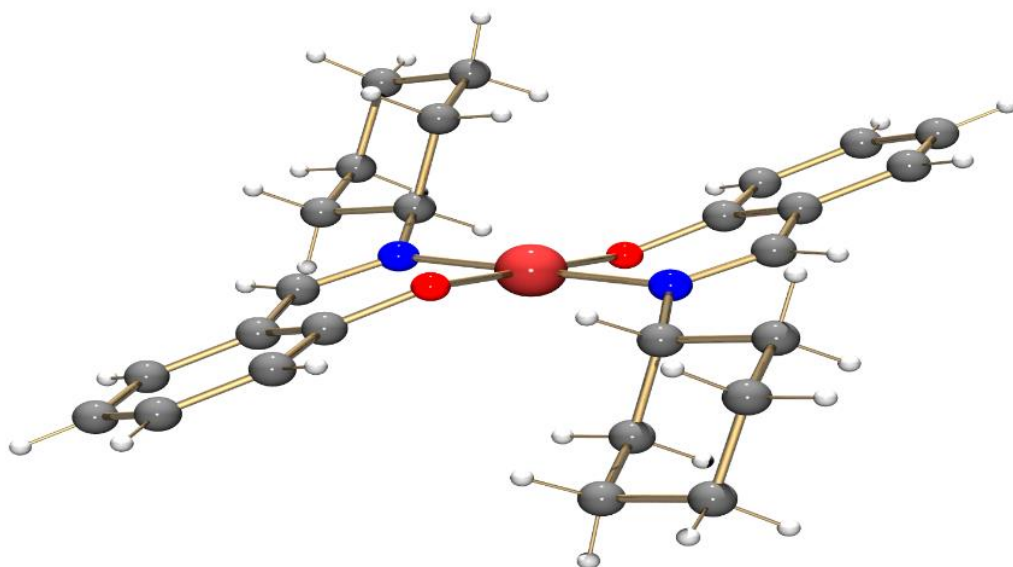


Figura 3.14. Vista lateral do complexo **2b**.

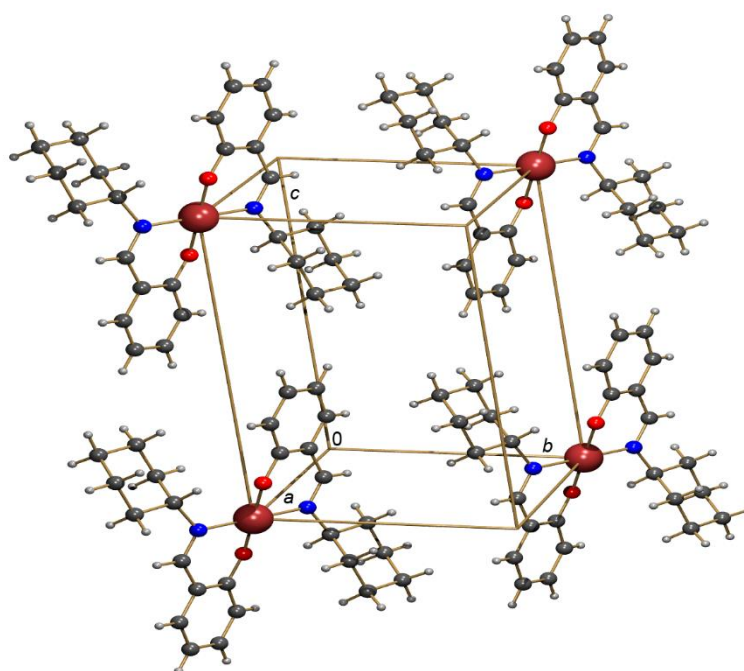


Figura 3.15. Célula unitária do complexo **2b**.

Tabela 3.7. Comprimentos de ligação (Å) experimentais e teóricos e ângulos (°) selecionados para o complexo **2b**.

	Experimental	Calculado	Desvio
Comp. de ligação (Å)			
Ni(1)-O(1)	1.8413(10)	1.81690	-1.33
N(1)-Ni(1)	1.9363(11)	1.93299	-0.17
C(7)-N(1)	1.2914(17)	1.29162	+0.02
C(8)-N(1)	1.4916(16)	1.48022	-0.76
C(1)-O(1)	1.3154(16)	1.27816	-2.83
Ângulos de ligação (°)			
C(7)-N(1)-Ni(1)	122.20(9)	122.443	+0.19
C(8)-N(1)-Ni(1)	119.36(8)	117.936	-1.20
O(1)-Ni(1)-O(1')	180.00(7)	179.998	-0.005
N(1)-Ni(1)-N(1')	180.0	178.998	-0.56
O(1)-Ni(1)-N(1)	91.61(4)	91.504	-0.12
O(1')-Ni(1)-N(1)	88.39(4)	88.498	+0.12
C(1)-O(2)-Ni(1)	125.25(9)	128.572	+2.64

*Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: (') -x,-y+2,-z+2.

Os espectros eletrônicos dos ligantes **1a-d** e seus complexos **2a-d** (Figura 3.21 a 3.24) foram registrados na faixa de 200-700 nm em CHCl₃, e os dados correspondentes são dados na Tabela 3.8. Os espectros eletrônicos dos ligantes mostraram fortes bandas de absorção na região ultravioleta de 316 a 318 nm, o que é atribuído às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nos grupos anel benzeno ou azometina ($-C=N$), respectivamente [12]. Nos espectros eletrônicos dos complexos, essas bandas mostraram deslocamentos hipsocrômicos em relação aos seus ligantes livres em 256-247 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e 322-314 nm ($n \rightarrow \pi^*$). O espectro eletrônico teórico calculado para o complexo **2b** mostra uma boa concordância com o experimental (Figura 3.16 (b)). O máximo de absorção intensa a 256 nm no espectro experimental coincide com a transição eletrônica prevista em 256,85 nm. Essa transição é constituída por cinco configurações, sendo que a mais representativa (HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 e HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2), detém 85% do peso (com 23% e 62%, respectivamente). Similarmente ao experimentalmente sugerido, essas

configurações estão relacionadas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$. No entanto, eles têm uma forte IL e um caráter discreto LMCT (Figura 3.17).

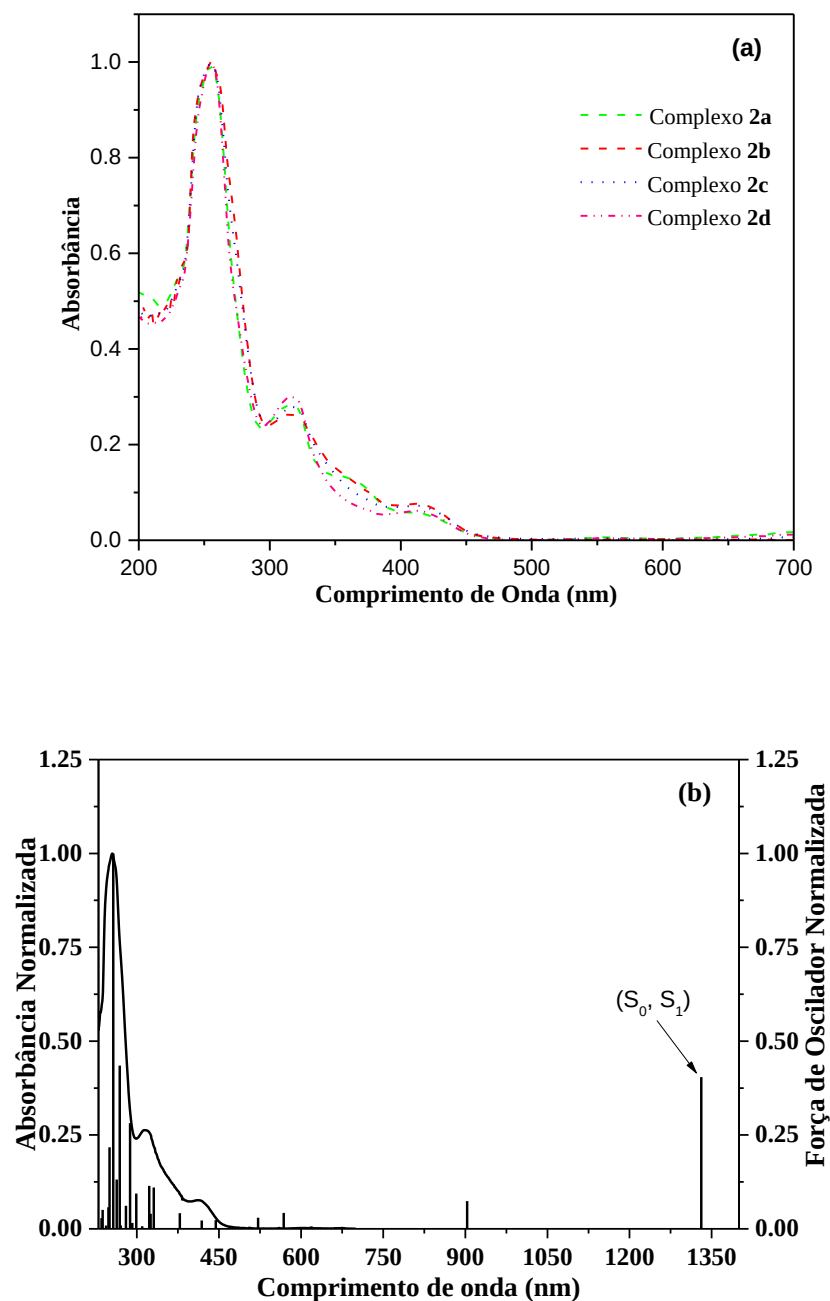


Figura 3.16 (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis para os complexos **2a-d** em CHCl_3 a 25°C ; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; (b) Sobreposição entre os espectros de absorção teóricos e experimentais para o complexo **2b**.

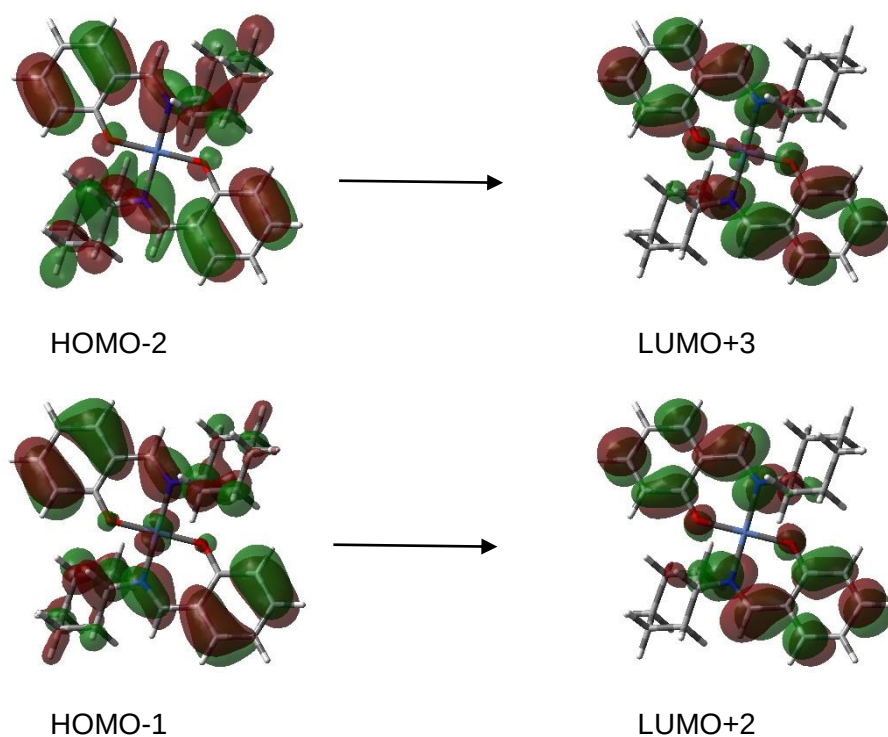


Figura 3.17. Configurações principais relativas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 256,85 nm, mostrando um IL forte e uma característica LMCT discreta.

A faixa no intervalo entre 322-314 nm consiste em três transições diferentes. Os dois mais intensos em 330,96 e 322,74 nm apresentam participação predominante das configurações HOMO, LUMO+3 e HOMO-2, LUMO+1 sem caráter $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 3.18).

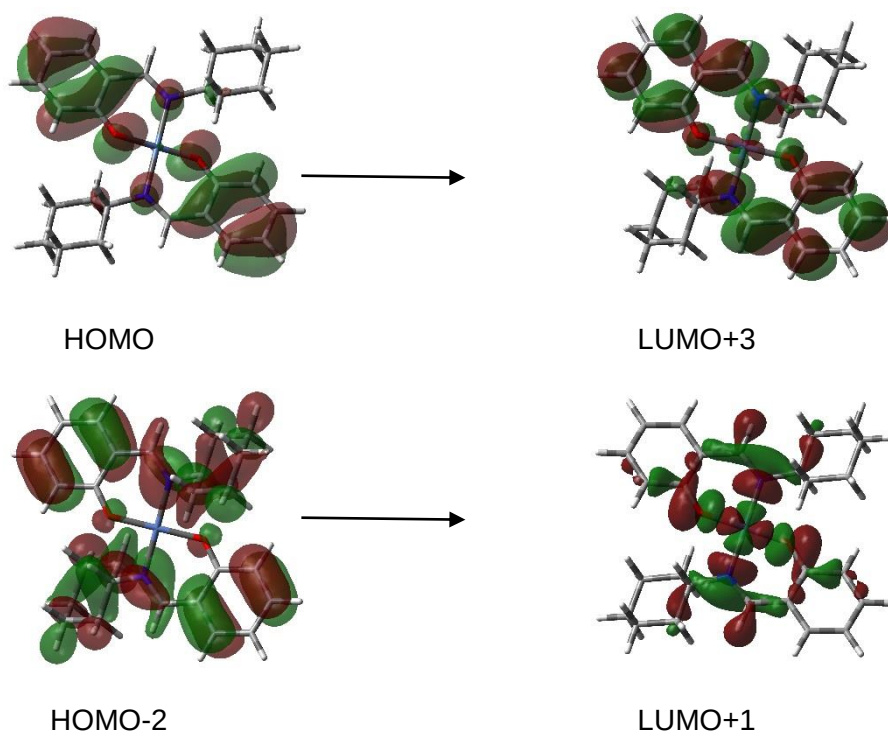


Figura 3.18. Configurações principais relativas às transições na escala entre 300 e 350 nm.

Por outro lado, na região entre 400 e 620 nm, os cálculos de TD-DFT sugerem a ocorrência de transições de baixa intensidade, todas com caráter $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 3.19).

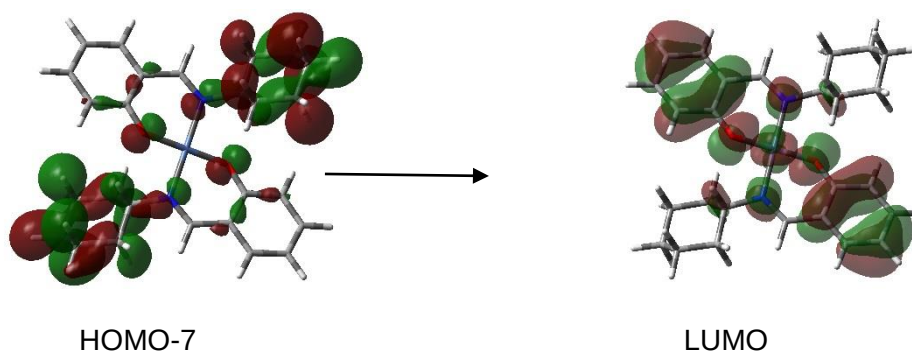


Figura 3.19. Configurações principais/orbitais relativas às transições na escala espectral entre 390 e 620 nm, mostrando caráter $n \rightarrow \pi^*$.

Além disso, o espectro teórico revela a existência de duas bandas de absorção acima de 700 nm, sendo a mais intensa HOMO $\rightarrow$ LUMO, ocorrendo no infravermelho próximo (1331 nm), relacionada a uma transição $S_0 \rightarrow S_1$ LMCT com um forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. O segundo ocorre a 903,36 nm, sendo HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO, também com caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 3.20).

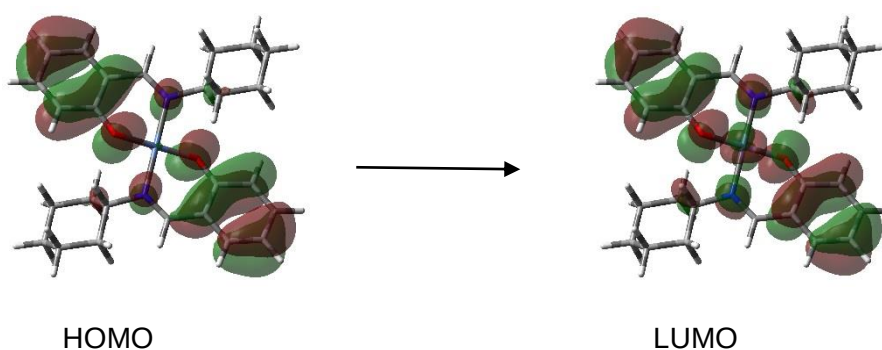


Figura 3.20. Orbitais HOMO e LUMO relativos a uma transição intensa em 1331 nm, relativos à transição de $S_0 \rightarrow S_1$ LMCT com forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$.

3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível – (UV-Vis)

Para a caracterização do estado energético de uma molécula deve ser considerado a energia eletrônica e seus estados em relação aos movimentos de vibração e de rotação. As energias dos orbitais moleculares diferem consideravelmente e os tipos de transições eletrônicas dependem das energias quantizadas que serão absorvidas [124]. Para caracterização por espectroscopia no UV-Vis realizou-se a comparação dos espectros dos ligantes livres e dos complexos para identificação de bandas características das transições eletrônicas dos ligantes, o aparecimento de bandas de novas transições em efeito da sobreposição de orbitais e o deslocamento das bandas que tem suas energias de absorção alteradas quando o ligante se complexa ao metal.

Os espectros eletrônicos dos ligantes **1a-d** e dos seus respectivos complexos **2a-d** foram registrados no intervalo de 200-700 nm, estão representados nas **Figuras 3.21 a 3.24** e as bandas e suas respectivas atribuições estão sumarizadas na **Tabela 3.8**.

A classe de compostos orgânicos bases de Schiff apresentam transições que são atribuídas aos cromóforos C=N e C=C. Essas transições apresentam um coeficiente de absortividade molar (ϵ), característico para cada complexo, maior que $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e são observados nas regiões entre 196-313 nm [125]. É possível encontrar dois tipos básicos de transições eletrônicas nas bases de Schiff, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ em que as primeiras possuem maior intensidade podendo em alguns casos mascarar as transições $n \rightarrow \pi^*$. Normalmente em complexos, estas bandas sofrem deslocamentos devido a coordenação do ligante ao íon metálico e aparecem absorções na região do ultravioleta próximo/visível entre 320- 450 nm, relacionadas às transições de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$) [126].

Os ligantes **1a-d** apresentaram fortes bandas de absorção na região ultravioleta (316 - 318 nm), que podem ser atribuídas às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático e $n \rightarrow \pi^*$ no grupo azometina ($-\text{C}=\text{N}$), que no caso destes ligantes, podem estar encobertas [12,127]. Nos espectros eletrônicos dos complexos **2a-c**, essas bandas mostram deslocamentos hipsocrômicos em relação aos seus ligantes livres para 256-247 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e 322-314 nm ($n \rightarrow \pi^*$). Esses resultados indicam a coordenação dos ligantes com o centro metálico.

As próximas bandas não se encontram nos espectros dos ligantes, se apresentam na região do ultravioleta entre ca. 363 e 414 nm e são atribuídas a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), ou seja a coordenação dos pares de elétrons não-ligantes do nitrogênio da imina ao átomo metálico central ($\text{Ni} \leftarrow \text{N}$) resultante da transição $d\pi \rightarrow \pi^*$ [8,127-129].

Na região entre 410 - 414 nm, as bandas de transição $d \rightarrow d$ são atribuíveis [118,122,130].

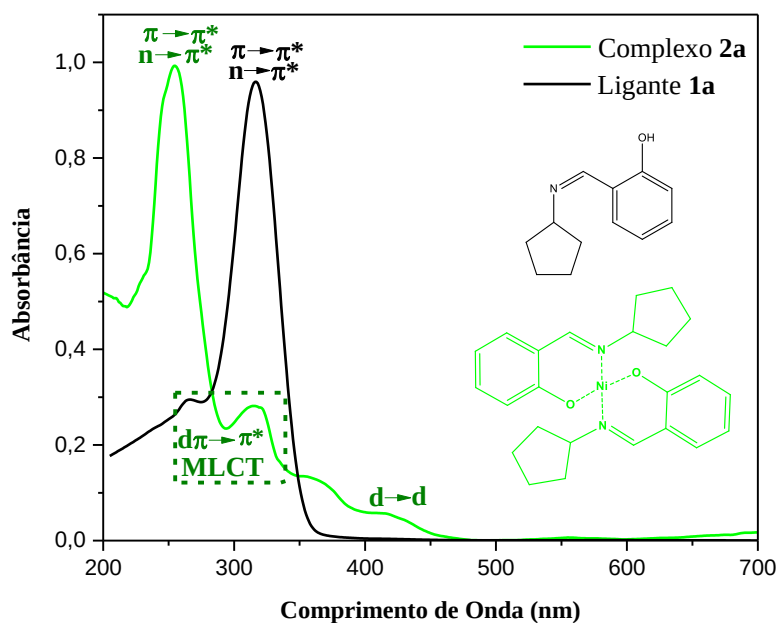


Figura 3.21. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1a e complexo 2a em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

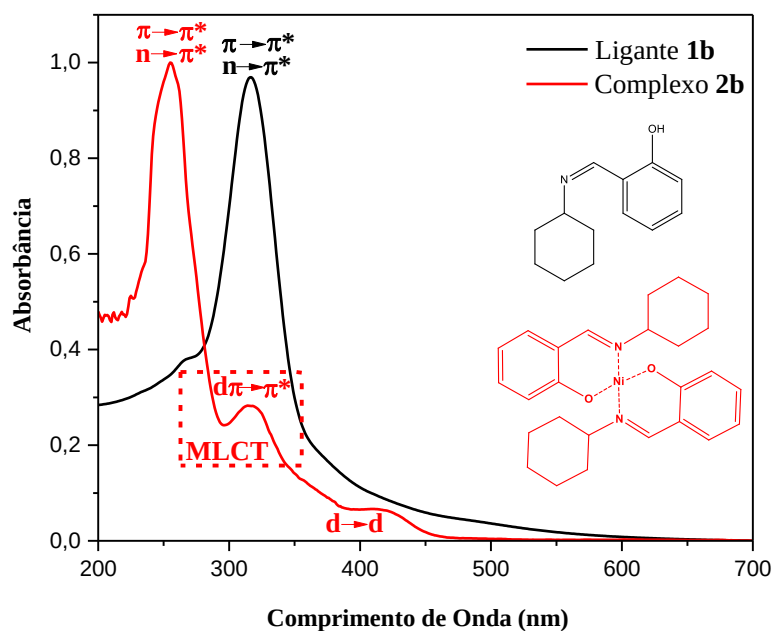


Figura 3.22. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1b** e complexo **2b** em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

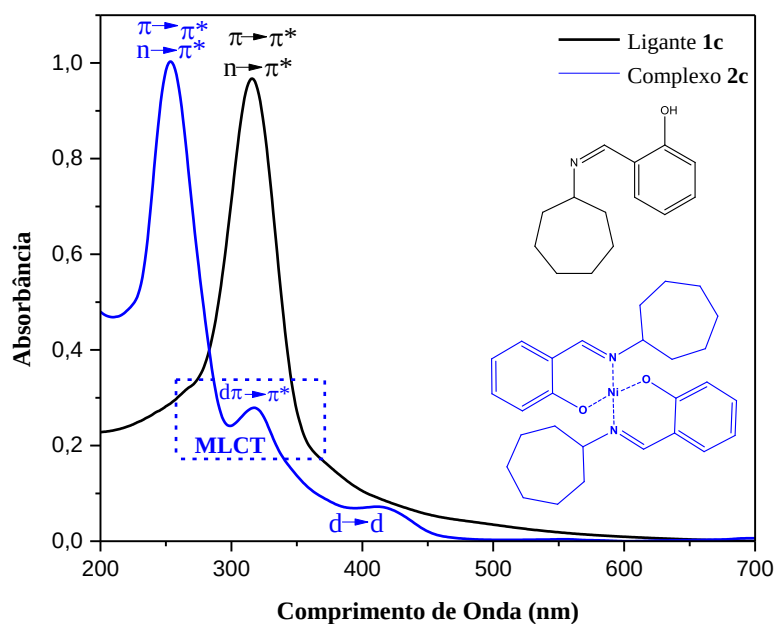


Figura 3.23. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1c** e complexo **2c** em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

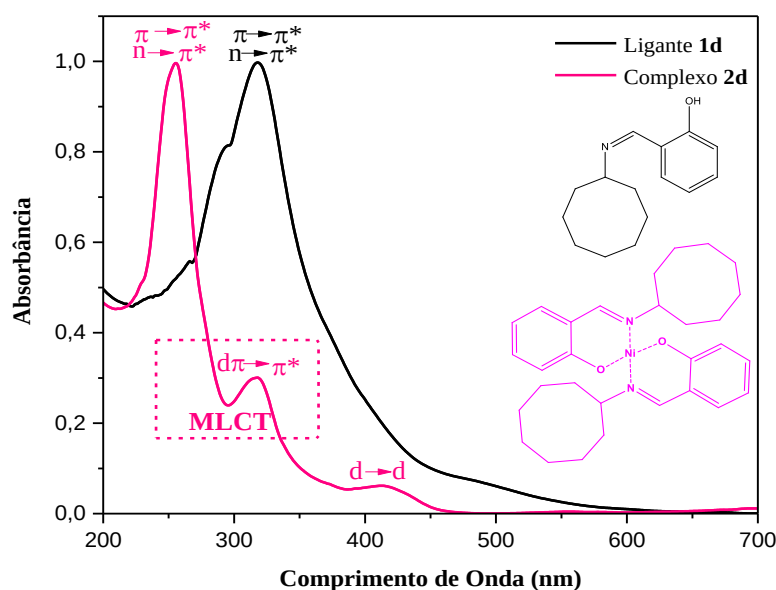


Figura 3.24. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante **1d** e complexo **2d** em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Tabela 3.8. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para os ligantes 1a-d e os complexos 2a-d.

Compostos	Bandas (nm) e Atribuições	
	Ligante	Complexo
1a-2a		256 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)
	317 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	363 (MLCT)
		414 ($d \rightarrow d$)
1b-2b		253 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)
	317 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	321 (MLCT)
		414 ($d \rightarrow d$)
1c-2c		255 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)
	316 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	318 (MLCT)
		410 ($d \rightarrow d$)
1d-2d		247 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)
	318 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	322 (MLCT)
		413 ($d \rightarrow d$)

A **Figura 3.25** compara os espectros dos complexos **2a-d**, onde observa-se que todos os complexos apresentam o mesmo conjunto de bandas (transições intraligantes; de transferência de carga do metal para o ligante), o que é esperado já que possuem estruturas semelhantes. Essas atribuições corroboram com as informações extraídas dos espectros no infravermelho, indicando que os ligantes imínicos estão coordenados ao centro metálico do níquel.

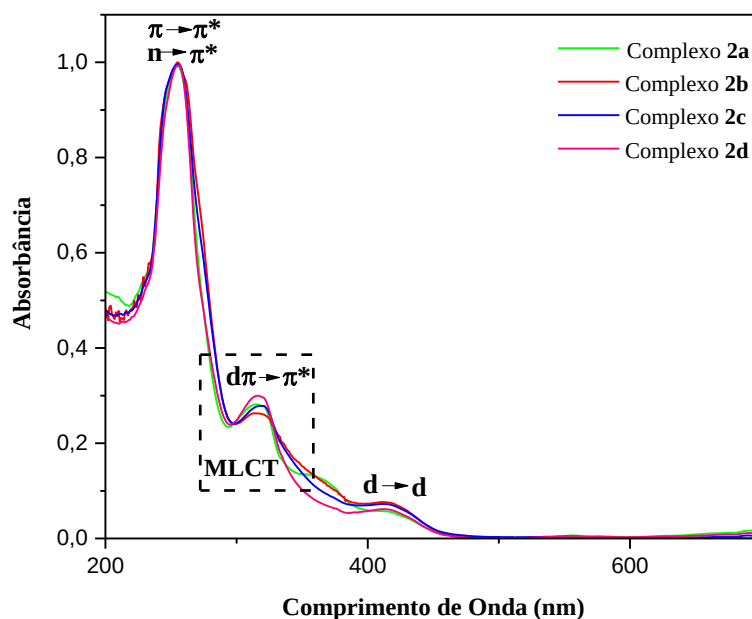


Figura 3.25. Comparação dos espectros de absorção na região do UV-Vis entre os complexos 2a (verde), 2b (vermelho), 2c (azul) e 2d (rosado) em CHCl_3 a 25 °C; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

3.3.5 Voltametria Cíclica – (VC)

A voltametria cíclica (VC) é muito usada como ferramenta investigativa na química orgânica e inorgânica para explorar sistemas prováveis de conter espécies eletroativas. Na química de coordenação é utilizada para determinação de potencial redox de complexos, onde através da comparação dos valores de potenciais catódicos e anódicos pode fornecer informações sobre a capacidade doadora ou receptora dos ligantes em um determinado composto, pode também fornecer os valores de potenciais de meia-onda de sistemas reversíveis e quase-reversíveis [131]. A eficiência mediadora de um complexo no controle da OMRP e de outras polimerizações depende, entre outras propriedades de um par redox de elétrons, por

isso a importância do estudo deste por VC [132] pois o equilíbrio de ativação/desativação das espécies participantes do mecanismo da polimerização pode estar diretamente relacionado ao equilíbrio redox que o complexo de níquel sofre ao ir para o estado de oxidação Ni^{3+} e voltar para o estado de redução Ni^{2+} .

Os filmes dos complexos **2a-d** foram eletrodepositados de acordo com o modelo potenciodinâmico. A eletrodeposição potenciodinâmica foi realizada em uma solução em diclorometano contendo 1mmolL^{-1} de complexo **2a-d** em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de tetrabutilamonio hexafluorofosfato por ciclagem potencial entre $-0,5$ e $+1,6\text{V}$ vs. Ag / AgCl a 100mV s^{-1} . Na figura 3.26 observamos para todos os complexos um aumento das correntes de pico anódico e catódico com o aumento do número de ciclos devido ao crescimento do filme. Constatou-se um crescimento da separação do potencial de pico anódico-catódico (ΔE_p), esse comportamento indica uma diminuição da atividade eletroquímica dos complexos **2a-d** que prejudica a formação de camadas subseqüentes [133]. Após o primeiro ciclo foi observado um decréscimo na corrente de pico, que pode ser avaliado pela diminuição da atividade redox dos filmes dos complexos **2a-d** devido à oxidação irreversível do ligante [95,134], à decomposição de solvente ou a outras reações de adsorção de intermediários / dímeros presentes na solução [135].

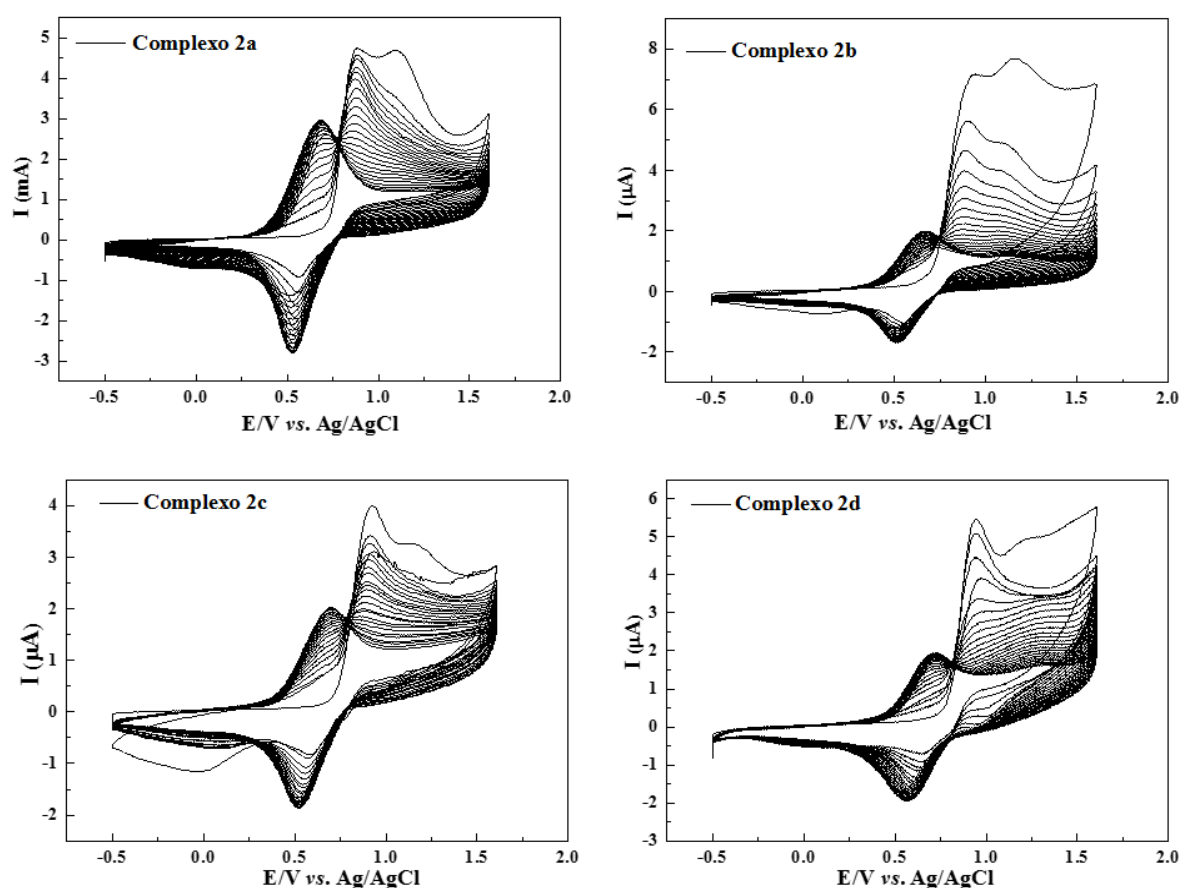


Figura 3.26. Voltamogramas cíclicos dos complexos **2a-d** em CH_2Cl_2 a 25°C . $[\text{Ni}] = 10 \text{ mM}$; $[\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,1 \text{ M}$. Varredura anódica de $-0,5$ a $1,6 \text{ V}$ e taxa de varredura de 100 mV s^{-1} .

O mecanismo de eletrodeposição dos complexos **2a-d** inicia com a transferência de elétrons de um orbital centrado no ligante. Na primeira varredura em potencial foi notado uma onda anódica irreversível equivalente à oxidação dos complexos com formação do radical cátion e um processo quase reversível a potenciais menos positivos, atribuídos ao par redox Ni(II)/Ni(III) [136]. Depois da oxidação dos complexos **2a-d**, as espécies oxidadas reagem rapidamente desenvolvendo um depósito de doador-aceitador sobre a superfície do eletrodo [95,137]. Foi possível notar uma deposição de um filme verde na superfície do eletrodo, semelhante a outros complexos de níquel-Schiff na literatura [95,137,138].

Os valores de pico de potencial obtidos no vigésimo ciclo são apresentados na Tabela 3.9. O perfil voltamétrico dos complexos **2a-d** apresentam um processo redox atribuível ao par redox Ni(II)/Ni(III) , mas os complexos analisados aqui não possuem processos eletroquímicos reversíveis, todos eles são considerados como processos irreversíveis. Essa irreversibilidade pode estar relacionada à

reorganização da esfera de coordenação, tal como isomerismo de ligação, ou uma mudança na estrutura do complexo no estado oxidado [139], prejudicando assim a reversibilidade do processo.

Tabela 3.9. Resultados de voltametria cíclica^a para os complexos 2a-d.

Complexo	CV			
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
2a	0,696	0,521	0,608	0,175
2b	0,723	0,509	0,616	0,214
2c	0,714	0,524	0,619	0,190
2d	0,721	0,553	0,637	0,168

^a Condições: CH₂Cl₂, n-Bu₄NPF₆ (eletrólito suporte, 0,1 mol L⁻¹), [Ni] = 5 mmol L⁻¹, taxa de varredura = 100 mV s⁻¹, disco de platina e fio (eletrodo de trabalho e auxiliar), Ag/AgCl (eletrodo de referência). $E_{1/2}$ é o meio potencial para o complexo; ΔE_p é o pico de separação catódico-anódico.

3.4 Avaliação da atividade catalítica dos complexos na reação de OMRP

Com o objetivo de se entender o comportamento dos complexos frente a OMRP do acetato de vinila e metacrilato de metila, realizou-se uma otimização dos procedimentos de catálise em relação à razão monômero:iniciador:catalisador, tempo e temperatura de reação. Após as reações e análises, foi fixado a razão molar escolhida e a dependência com conversão *versus* tempo, logarítmo neperiano de ([Monômero]_o/[Monômero]_i) *versus* tempo, além de massa molecular numérica média *versus* conversão, foram estudadas para que maiores informações pudessem ser extraídas a respeito da forma de mediação dos complexos **2a-d**.

3.4.1 Caracterização por GPC e CG de acetato de vinila (VAc)

Estudos sobre a capacidade de controle da polimerização de VAc para os complexos **2a-d** foram realizados com AIBN como o iniciador sob a razão molar [VAc]/[AIBN]/[Ni] de 542/3/1 a 55 °C durante 12 h.

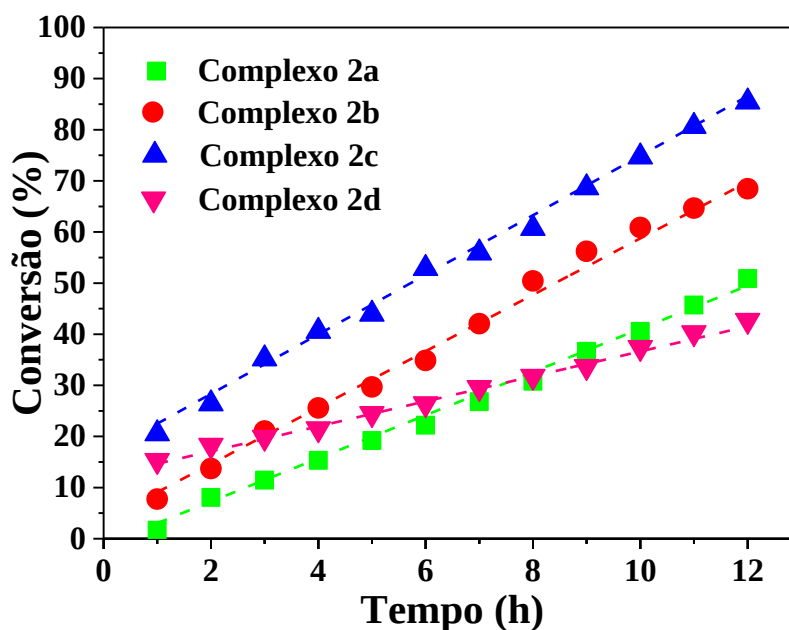


Figura 3.27. Gráfico de conversão pelo tempo de polimerização OMRP de VAc com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); $[VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

A partir dos dados apresentados na Figura 3.27, a polimerização de VAc mediada por **2a-c** sugere que os valores de conversões são crescentes e o complexo **2c** apresenta maior conversão atingindo 85% ao longo de 12 h. O complexo **2d** apresentou menor conversão. Essa diferença pode ser explicada no fato de que o controle da OMRP é realizado através de trocas radiculares que envolvem a adição dos radicais poliméricos ao centro metálico do níquel, acarretando inevitáveis rearranjos estruturais [139]. Neste sentido, quanto maior for o tamanho da diimina ligada ao níquel, mais tempo o complexo levará para se reordenar entre estas estruturas, fazendo com que a troca radicalar seja mais lenta, contudo os complexos apresentam um comportamento de crescimento linear ao longo do tempo.

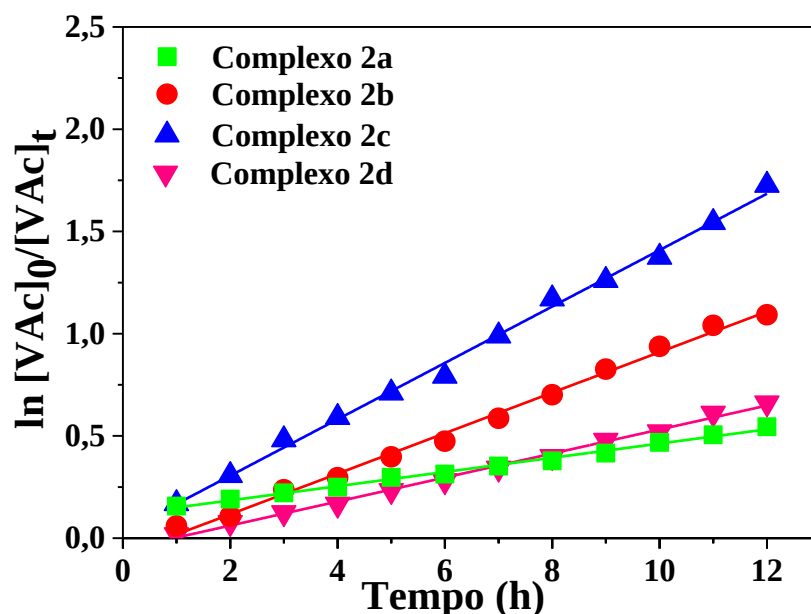


Figura 3.28. Gráfico de dependência do $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ pelo tempo de polimerização OMRP de VAc com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); $[VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

Os estudos cinéticos de polimerização mediados pelos complexos **2a-d** apresentam uma correlação linear de $\ln([VAc]_0/[VAc]_t)$ como função do tempo (Figura 3.28), com uma constante de taxa de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) igual a $3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 2a (■), $9,91 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 2b (●), $1,37 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 2c (▲) e $5,87 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 2d (▼). Esse comportamento indica que a concentração de monômero pode ser considerada constante, de modo que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração dos radicais que entram na reação. O perfil linear também indica que uma concentração constante de radicais propagantes ($[R\bullet]$) foi alcançada durante o curso da reação [139,140].

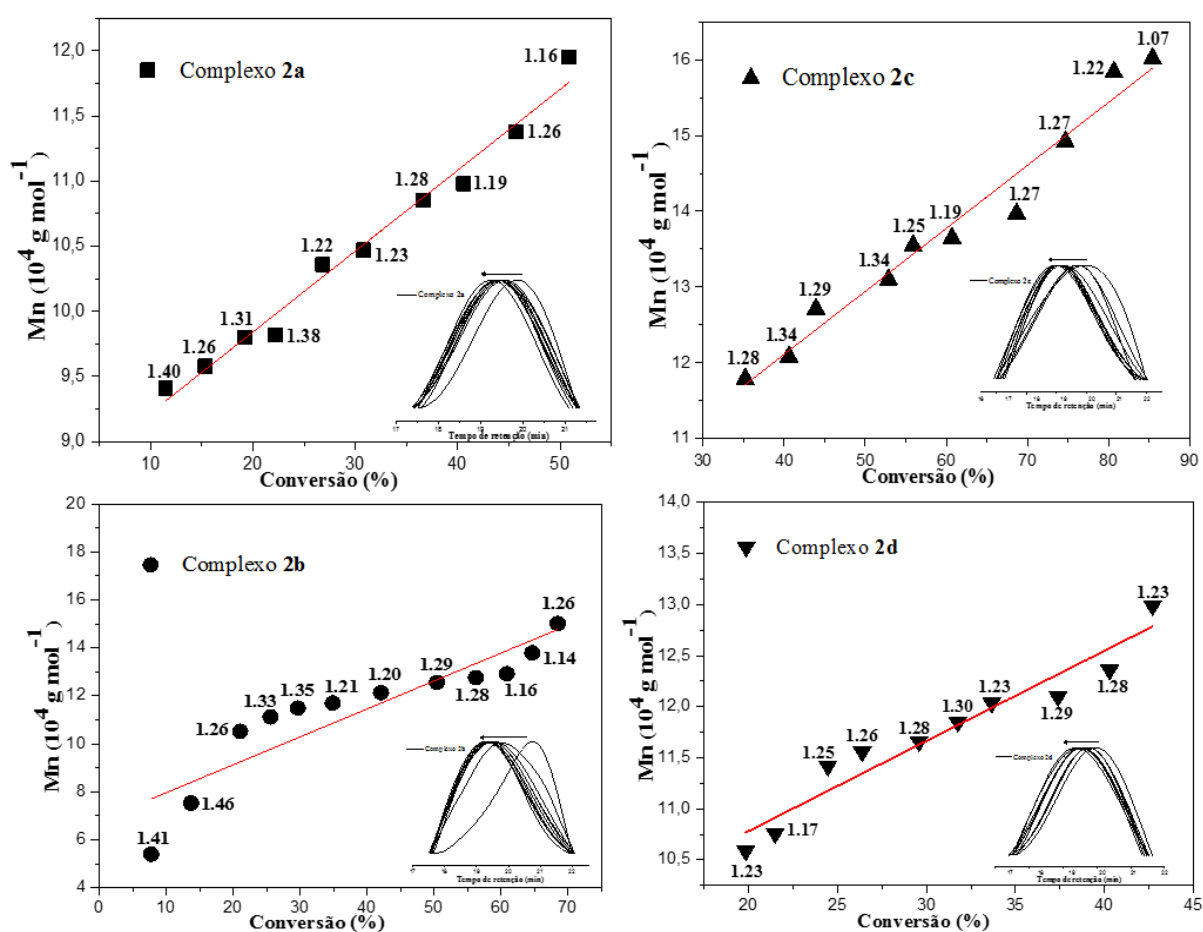


Figura 3.29. Dependência de M_n com a conversão, cromatogramas de GPC, e IPDs da reação para OMRP de VAc com **2a** (■), **2b** (●), **2c** (▲) e **2d** (▼); $[\text{VAc}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

O aumento linear da massa molecular com a conversão (Figura 3.29), em conjunto com IPDs relativamente baixos (média $\leq 1,3$), ilustra um certo nível de controle sobre a polimerização utilizando os complexos **2a-d** como mediadores. No entanto os pesos moleculares experimentais foram menores que os valores teóricos (Tabela 3.10). As curvas de distribuição de peso molecular foram monomodais ao longo da polimerização (Figura 3.29). Isso pode ser atribuído ao número de cadeias radiculares crescentes que são maiores ou menores do que o esperado, resultando em um aumento/diminuição efetivo da concentração de monômeros. Apesar dos complexos apresentarem comportamento semelhante, o complexo **2c** foi o melhor da série pois promoveu maior conversão (85%), menor IPD e peso molecular com valores próximos dos valores teóricos.

Tabela 3.10. Mn(th), Mn(exp) e IPD no tempo de reação para a OMRP de VAc com os complexos 2a-d; [VAc]/[AIBN]/[Ni] = 542/3,25/1 com complexo in bulk a 55°C.

Complexo 2a				Complexo 2b			
Tempo (h)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD	Tempo(h)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD
1	0,41	8,01	1,45	1	3,71	5,60	1,41
2	2,01	9,03	1,42	2	6,55	7,53	1,46
3	2,86	9,41	1,40	3	10,00	10,52	1,26
4	3,82	9,58	1,26	4	12,22	11,12	1,33
5	4,80	9,80	1,31	5	14,18	11,49	1,35
6	5,54	9,82	1,38	6	16,67	11,70	1,21
7	6,69	10,36	1,22	7	20,10	12,13	1,20
8	7,69	10,47	1,23	8	24,09	12,56	1,29
9	9,15	10,85	1,28	9	26,87	12,76	1,28
10	10,13	10,98	1,19	10	29,09	12,92	1,16
11	11,42	11,38	1,26	11	30,91	13,12	1,14
12	12,71	11,95	1,16	12	32,71	13,35	1,26

Complexo 2c				Complexo 2d			
Tempo (h)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD	Tempo (h)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD
1	19,01	9,11	1,41	1	5,81	9,03	1,22
2	24,42	10,51	1,31	2	6,93	10,23	1,23
3	32,58	11,79	1,28	3	7,54	10,59	1,23
4	37,57	12,08	1,34	4	8,17	10,76	1,17
5	40,65	12,71	1,29	5	9,30	11,42	1,25
6	48,94	13,10	1,34	6	10,03	11,56	1,26
7	51,74	13,55	1,25	7	11,24	11,66	1,28
8	56,19	13,65	1,19	8	12,07	11,85	1,30
9	63,56	13,97	1,27	9	12,80	12,04	1,23
10	69,14	14,92	1,27	10	14,21	12,10	1,29
11	74,67	15,84	1,22	11	15,32	12,36	1,28
12	79,08	16,02	1,07	12	16,23	12,99	1,23

3.4.2 Caracterização por GPC e CG de metacrilato de metila (MMA)

Foram realizados estudos para observar a capacidade de controle dos complexos **2a-d** na polimerização do MMA sob as mesmas condições daqueles utilizados com o VAc, porém aqui o tempo utilizado foi de 6 h. A figura 3.30 mostra

que a polimerização de MMA mediada por **2a-d** apresenta um nível de controle e conversão semelhantes com valores de 20 a 90%.

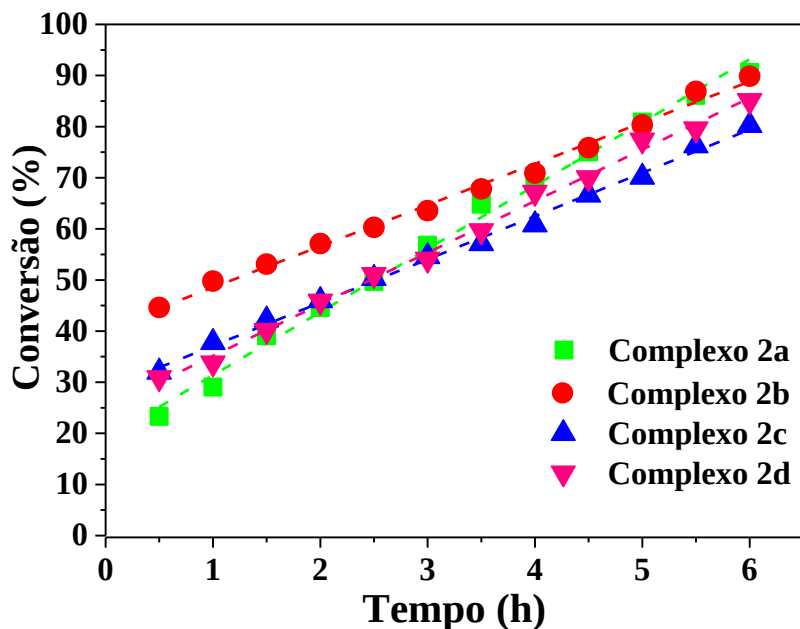


Figura 3.30. Gráfico de conversão pelo tempo de polimerização OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); $[MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

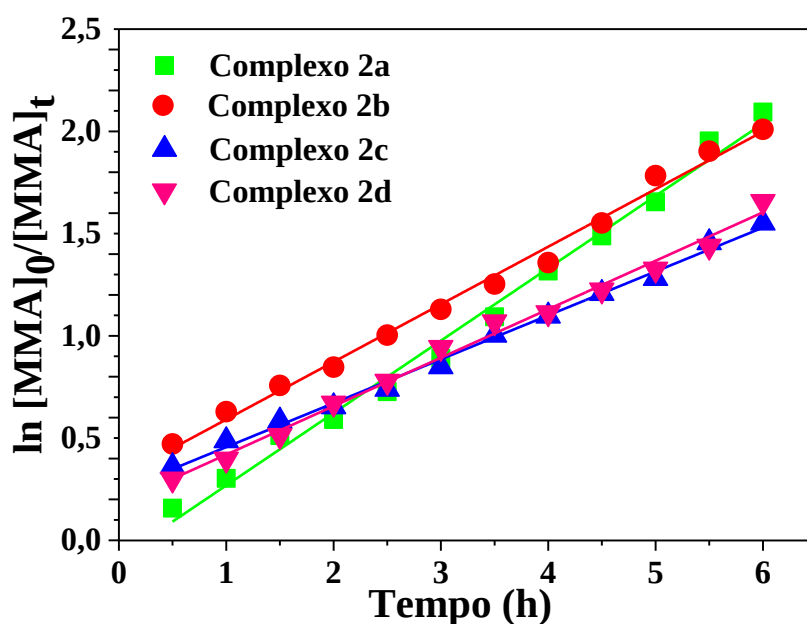


Figura 3.31. Gráfico de dependência do $\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ pelo tempo de polimerização OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); $[MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

A cinética de polimerização com **2a-d** apresentou uma correlação linear $\ln ([MMA]_o/[MMA]_i)$ como função do tempo (Figura 3.31), com uma constante de taxa de pseudo-primeira ordem, k_{obs} igual a $3,45 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ **2a** (■), $2,81 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ **2b** (●), $2,14 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ **2c** (▲) e $2,37 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ **2d** (▼). Deve-se notar que houve um aumento linear no peso molecular com a conversão de MMA e valores moderados de IPDs (as curvas de distribuição de peso molecular foram monomodais), o que é indicativo de polimerização controlada com estes complexos como mediadores (Figura 3.32). Os pesos moleculares experimentais foram observados como sendo superiores aos valores teóricos (Tabela 3.11).

Os resultados de IPD com MMA como monômero não indicam um controle perfeito da reação com valores entre 1,4 e 1,5 no entanto, o aumento dos valores de M_n sugere que os complexos são capazes de evitar a quebra da cadeia que poderia eventualmente dar origem a polímeros com pesos moleculares mais baixos [139,141]. Vale destacar os complexos **2a** e **2b** que obtiveram valores de IPD obtidos entre 1,4 e 1,5, conversão de 90,6% (**2a**) e 89,97% (**2b**), e peso molecular de $32,96 \times 10^4$ (**2a**) e $31,17 \times 10^4$ (**2b**) foram muito próximos, sendo os melhores da série. A similaridade de comportamento apresentada por essa série de complexos para o MMA – tanto com relação a seus valores de conversão, quanto com seus valores de M_n e IPD – é uma decorrência de sua forma de interação com os radicais iniciadores, bem como com os radicais poliméricos [138].

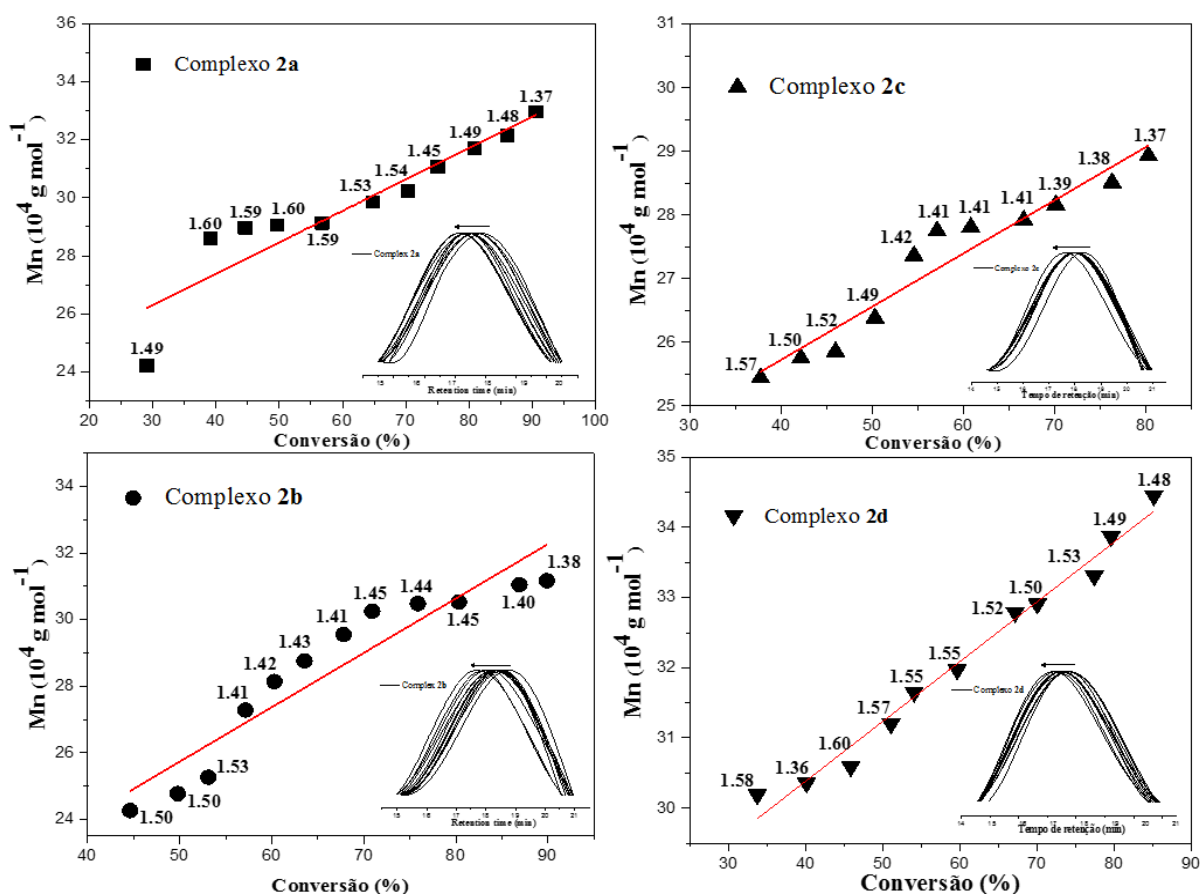


Figura 3.32. Dependência de M_n com a conversão, cromatogramas de GPC, e IPDs da reação para OMRP de MMA com 2a (■), 2b (●), 2c (▲) e 2d (▼); $[MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

Tabela 3.11. Mn(th), Mn(exp) e IPD no tempo de reação para a OMRP de MMA com os complexos 2a-d; [MMA]/[AIBN]/[Ni] = 542/3,25/1 com complexo in bulk a 55°C.

Complexo 2a				Complexo 2b			
Tempo(min)	M _n (th) (10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD	Tempo(min)	M _n (th) (10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD
30	7,56	24,01	1,49	30	16,84	24,26	1,50
60	9,42	24,22	1,49	60	18,79	24,77	1,50
90	12,68	28,60	1,60	90	20,04	25,26	1,53
120	14,47	28,97	1,59	120	21,56	27,28	1,41
150	16,12	29,06	1,60	150	22,75	28,14	1,42
180	18,43	29,13	1,59	180	23,98	28,76	1,43
210	21,03	29,85	1,53	210	25,59	29,55	1,41
240	22,84	30,24	1,54	240	26,76	30,25	1,45
270	24,36	31,07	1,45	270	28,63	30,48	1,44
300	26,25	31,70	1,49	300	30,31	30,53	1,45
330	27,94	32,15	1,48	330	32,79	31,05	1,40
360	29,40	32,96	1,37	360	33,91	31,17	1,38

Complexo 2c				Complexo 2d			
Tempo (min)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD	Tempo (min)	M _n (th)(10 ⁴)	M _n (exp)(10 ⁴)	IPD
30	10,28	25,01	1,56	30	16,40	30,08	1,57
60	12,15	25,44	1,57	60	17,94	30,19	1,58
90	13,57	25,75	1,50	90	21,32	30,36	1,36
120	14,79	25,85	1,52	120	24,36	30,59	1,60
150	16,18	26,38	1,49	150	27,12	31,20	1,57
180	17,56	27,36	1,42	180	28,72	31,65	1,55
210	18,37	27,75	1,41	210	31,68	31,97	1,55
240	19,56	27,81	1,41	240	35,66	32,79	1,52
270	21,43	27,92	1,41	270	37,19	32,91	1,50
300	22,55	28,16	1,39	300	41,09	33,31	1,53
330	24,54	28,51	1,38	330	42,26	33,87	1,49
360	25,82	28,93	1,37	360	45,20	34,45	1,48

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ligantes 1a-d e seus respectivos complexos 2a-d foram sintetizados com sucesso. Os complexos de Ni base de Schiff 2a-c foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, RMN de ^1H , voltametria cíclica e o complexo 2b foi estudado em maior profundidade por cristalografia de raios X de cristal único. A análise da estrutura de raios X do complexo 2b mostra que a geometria ao redor do átomo de metal é quadrado planar, confirmando os dados espectroscópicos. As polimerizações de VAc e MMA mediadas por 2a-d na proporção $([\text{monômero}] / [\text{AIBN}] / [\text{Ni}] = 542/3/1$ a 55°C foram de pseudo-primeira ordem, conforme avaliado pela dependência linear. Na polimerização com VAc os complexos apresentaram bons valores de conversão com IPDs relativamente baixos, entretanto o complexo 2d foi o menos eficiente da série apresentando menor conversão e o complexo 2c foi mais proeminente na polimerização com VAc. Para a polimerização com MMA, os valores de IPD foram moderados e os complexos 2a e 2b se destacaram adquirindo comportamento bastante similar, sendo os mais evidenciados nessa polimerização.

REFERÊNCIAS

- [1] LI, X.; ZHANG D.; LIU, Z.; XU, Y.; WANG, D. Synthesis, Characterization of a Ternary Cu(II) Schiff Base Complex with Degradation Activity of Organophosphorus Pesticides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, n. 24, p. 280-289, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.024>.
- [2] KILINÇ, D.; ŞAHİN, Ö. Synthesis of polymer supported Ni (II)-Schiff Base complex and its usage as a catalyst in sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy** (2018), doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.023.
- [3] PANDEYA, S. N.; SRIRAM, D.; NATH, G.; DE CLERCQ, E. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of norfloxacin mannich bases. **Arzneimittel Forschung - Drug Research**, v. 50, p. 55-59, 2000.
- [4] TAO, T.; XU, F.; CHEN, X. C.; LIU, Q. Q.; HUANG, W.; YOU, X. Z. Comparisons between azo dyes and Schiff bases having the same benzothiazole/phenol skeleton: syntheses, crystal structures and spectroscopic. **Dyes Pigments**, v. 92, p. 916-922, 2012.
- [5] COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 148, p. 19-40, 1996.
- [6] SONVESSO, C. S. M. **Filmes finos de complexos metálicos: efeito da arquitetura supramolecular na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas**. 2017. Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente-SP, 2017, 154 f.
- [7] SILVA, C. M.; SILVA, D. L.; MODOLO, L. V.; ALVES, R. B.; RESENDE, M. A.; MARTINS, C. V. B.; FÁTIMA, A. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. **Journal of Advanced Research**, v. 2, p. 1-8, 2011.
- [8] MATSUMOTO, M. Y. **Síntese, caracterização, atividade antineoplásica e catalítica de complexos de níquel (II) derivados de bases de schiff**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2013, 74 f.
- [9] HOLLA, B. S.; POOJARY, K. N.; KALLURAYA, B.; GOWDA, P. V. Synthesis, characterisation and antifungal activity of some N-bridged heterocycles derived from 3-(3-bromo-4-methoxyphenyl)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. **Farmaco**, v. 51, p. 793-799, 1996.

- [10] MOHAMMED, M. Q. Synthesis and characterization of new Schiff bases and evaluation as Corrosion inhibitors. **Journal of Basrah Researches Sciences**, v. 37, n. 4, p. 116-130, 2011.
- [11] RAGAINI, F.; CENINI, S. Intermediate formation of anilines in the synthesis of Schiff bases from nitroarenes and aldehydes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, n. 3, p. 405-410, 1999.
- [12] AFONSO, M. B. A.; CRUZ, T. R.; SILVA, Y. F.; PEREIRA, JOÃ. CLÉ. A.; MACHADO, A. E. H.; GOI, B. E.; LIMA-NETO B. S.; CARVALHO-JR V. P. Ruthenium(II) complexes of Schiff base derived from cycloalkylamines as pre-catalysts for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 851, p. 225-234, 2017, [doi: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.043](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.043).
- [13] ABU-DIEF, A. M.; MOHAMED, I. M. A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 2, p. 119-133, 2015.
- [14] PRAKASH, A.; ADHIKARI, D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, n. 4, p. 1891-1896, 2011.
- [15] GUPTA, K.C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coord. Chem. Rev.** v. 252, p. 1420-1450, 2008.
- [16] SANGEETA, S.; AHMAD, K.; NOORUSSABAH, N.; BHARTI, S.; MISHRA, M. K.; SHARMA, S. R.; CHOUDHARY, M. Synthesis, crystal structures, molecular docking and urease inhibition studies of Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1156, p. 1-11, 2018.
- [17] HAMIL, A. M.; ABDELKAREM, M.; HEMMET, M.; EL-AJAILY, M. M. Synthesis of a New Schiff Base: 2-[2-(E)-(2-hydroxyphenyl)-ethylidene]aminoethyl) ethanimidoyl]phen. International. **Journal of ChemTech Research**, v. 4, n. 2, p. 682-685, 2012.
- [18] BARFEIE, H.; GRIVANI, G.; EIGNER, V.; DUSEK, M.; KHALAJI, A.D. Copper(II), nickel(II), zinc(II) and vanadium(IV) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, crystal structure determination, and thermal studies, **Polyhedron** (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.012>.
- [19] ARULMURUGAN, S.; KAVITHA, H. P.; VENKATRAMAN, B. R. Biological activities of schiff base and its complexes. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 3, p. 385-410, 2010.

- [20] CAVALHEIRO, É. T. G.; LEMOS, F. C. D.; MURARO, M.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; DOCKAL, E. R. The thermal behavior of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans- *N,N'* – bis (salicylidene) – 1,2-ciclohexadiamine (Salcn). **Thermochimica Acta**, v. 370, n. 1, p. 129-133, 2001.
- [21] NARTOP, D.; SARI, N.; ALTUNDAS, A.; OGUTCU, H. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of new polystyrene-bound Schiff bases and their some complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 1796-1803, 2012.
- [22] ANNAPOORANI, S.; KRISHNAN, C. N. Studies on some trinuclear Schiff base complexes. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, n. 4, p. 1962-1968, 2011.
- [23] COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5^a ed., New York: John Wiley and Sons, 386 p., 1988.
- [24] COZZI, P. G., Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. **Chem Soc Rev**, v. 33, p. 410-421, 2004.
- [25] GARNOVSKII, A. D.; NIVOROZHKIN, A. L.; MINKIN, V. I. Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates. **Coordin Chem Rev**, v. 126, p. 1-69, 1993.
- [26] JOSEYPHUS, R. S.; NAIR, M. S. Synthesis, characterization and biological studies of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes derived from indole-3-carboxaldehyde and glycylglycine as Schiff base ligand. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 195-204, 2010.
- [27] DROZDZAK, R.; ALLAERT, B.; LEDOUX, N.; DRAGUTAN, I.; DRAGUTAN, V.; VERPOORT, F.; Synthesis of Schiff Base-Ruthenium Complexes and Their Applications in Catalytic Processes. **Adv. Synth. Catal.**, v. 347, n. 14, p. 1721 – 1743, 2005.
- [28] MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4015-4039, 2012.
- [29] ODIAN, G.; **Principles of Polymerization**; 4^a ed.; Wiley; 2004.
- [30] YOUNG, R.J.; LOVELL, P.A.; in **Introduction to Polymers** edited by C. Press; Boca Raton, Florida, 1991.
- [31] GRISHIN, D. F.; GRISHIN, I. D. Controlled radical polymerization: prospects for application for industrial synthesis of polymers. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 84, n. 12, p. 2021-2028, 2011.

- [32] QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 10, p. 2083-2134, 2001.
- [33] KAMIGAITO, M.; ANDO, T.; SAWAMOTO, M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 12, p. 3689-3746, 2001.
- [34] COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 8, p. 1649-1720, 1997.
- [35] BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B. **Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments**; 4^a ed.; Springer; 2005.
- [36] DI LENA, F.; MATYJASZEWSKI, K. Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 959–1021, 2010.
- [37] MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of radical polymerization**; 1^a ed.; Toronto: Wiley-Interscience; 2002.
- [38] KENNEDY, J. P.; IVAN, B. **Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering**. Hanser Publishers: Munich, Vienna, New York, Barcelona, 1992.
- [39] VARSHNEY, S.K.; JÉROME, R.; BAYARD, P.; JACOBS, C.; FAYT, R.; TEYSSIÉ, P. **Macromolecules**, v. 24, p. 4997, 1991.
- [40] CORDELLA, D. et al One-Pot Synthesis of Double Poly(Ionic Liquid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-Induced Self-Assembly (CMR-PISA) in Water. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, n. 14, p. 1181-1187, 2016.
- [41] ALLAN, L. E. N.; PERRY, M. R.; SHAVER, M. P. Organometallic mediated radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 127-156, 2012.
- [42] MATYJASZEWSKI, K. New Catalysts for Controlled/Living Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). **Science and Technology in Catalysis**, v. 145, p. 3-11, 2003.
- [43] RIGA ROCHA, B. A. **Síntese de ligantes diimínicos para obtenção de complexos organocobalto(III) para polimerização radicalar mediada por cobalto**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto-SP, 2017, 175 f.

- [44] MATYJASZEWSKI, K., **Controlled/Living Radical Polymerization**: State of the Art in 2002, chapter 1. Ed. *ACS Symp. Ser.*, v. 854, p. 2-9, 2003.
- [45] HAWKER, C. J.; BOSMAN, A. W.; HARTH, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. **Chem. Rev.**, v. 101, n. 12, p. 3661-3688, 2001.
- [46] LEE, M.; CHO, B.; ZIN, W-C. Supramolecular structures from rodcoil block copolymers. **Chem. Rev.**, v. 101, n. 12, p. 3869-3892, 2001.
- [47] KLOX, H-A.; LECOMMANDOUX, S. Supramolecular materials via block copolymer self-assembly, **Adv. Mater.**, v. 13, n. 16, p. 1217-1229, 2001.
- [48] GRESZTA D, MARDARE D, MATYJASZEWSKI K. "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. **Macromolecules**, v. 27, n. 3, p. 638-644, 1994.
- [49] MATYJASZEWSKI K. Introduction to living polymerization. Living and/or controlled polymerization. **J Phys Org Chem**, v. 8, p. 197-207, 1995.
- [50] BRAUNECKER, W.A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. **Prog. Polym. Sci.** v. 32, p. 93-146, 2007.
- [51] MACHADO, P. M. M. **Polimerização radicalar controlada (ATRP e CMRP) de monômeros vinílicos mediada por complexos de cobalto(II/III)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa-Portugal, 2015, 79 f.
- [52] MOAD, G.; RIZZARDO E.; THANG S. Toward living radical polymerization. **American Chemical Society**, p. 1133-1142, 2008.
- [53] WANG, J-S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, n. 20, p. 5614-5615, 1995.
- [54] KATO, M.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 28, n. 5, p. 1721-1723, 1995.
- [55] DESTARAC, M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements. **Macromol. React. Eng.**, v. 4, p. 165, 2010.

- [56] WAYLAND, B.B.; POSZMIK, G.; MUKERJEE, S.L.; FRYD, M. Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, n. 17, p. 7943-7944, 1994.
- [57] ARVANITOPOULOS, L. D.; GREUEL, M. P.; HARWOOD, H. J. "Living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. **Polym Prep (Am Chem Soc Div Polym Chem)**, v. 35, n. 2, p. 549-550, 1994.
- [58] MATYJASZEWSKI, K. Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations. **ACS Symp. Series**, v. 768, chapter 1, p. 2-26, 2000.
- [59] SMITH, K. M.; MCNEIL, W.S.; ABD-EL-AZIZ, A.S. Organometallic-Mediated Radical Polymerization: Developing Well-Defined Complexes for Reversible Transition Metal- Alkyl Bond Homolysis. **Macromol. Chem. Phys.** v. 211, p. 10-16, 2010.
- [60] POLI, R. Radical coordination chemistry and its relevance to metal-mediated radical polymerization. **Eur J Inorg Chem**, p. 1513-1530, 2011.
- [61] HURTGEN, M.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; DEBUIGNE, A. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. **Polym Rev**, v. 51, p. 188-213, 2011.
- [62] GOTO, A.; FUKUDA, T. Kinetics of living radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 4, p. 329-385, 2004.
- [63] WAYLAND, B. B.; POZMIK, G.; FRYD, M. Mettalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: reduction, coupling, and photopromoted polymerization. **Organometallics**, v.11, n. 11, p. 3534-3542, 1992.
- [64] DEBUIGNE, A; JÉRÔME, C.; DETREMBLEUR, C. Organometallic-mediated radical polymerization of 'less activated monomers': Fundamentals, challenges and opportunities. **Polymer** (2017), doi: 10.1016/j.polymer.2017.01.008.
- [65] POLI, R. New Phenomena in Organometallic-Mediated Radical Polymerization (OMRP) and Perspectives for Control of Less Active Monomers. *Chem. Eur. J.*, v. 21, p. 6988–7001, 2015.
- [66] ALFREDO, N. V.; AGUILAR-LUGO, C.; GONZALEZ, O. D.; LE LAGADEC, R.; ALEXANDROVA, L. Cyclometalated Ruthenium(II) Complex as a Versatile Catalyst for Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers. **Macromol. Symp.**, p. 10–20, 2013.
- [67] ZHONG-XI, H.; YONG-MING, Z.; HONG, L.; YAN-GANG, L. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by Cobalt Acetate. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 209, p. 825-831, 2008.
- [68] DIAZ, M. O. G.; MORALES, S. L.; LE LAGADEC, R.; ALEXANDROVA, L. Homogeneous Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Mediated by

Cyclometalated Cationic Ruthenium(II) Complexes with PF₆⁻ and Cl⁻ in Protic Media. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p. 4562–4577, 2011.

[69] HURTGEN, M.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; DEBUIGNE, A. Insight into Organometallic-Mediated Radical Polymerization. **Polym. Rev.**, v. 51, p. 188-213, 2011.

[70] WAYLAND, B. B.; PENG, C-H.; FU, X.; LU, Z.; FRYD, M. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins. **Macromolecules**, v. 39, p. 8219-22, 2006.

[71] GRIDNEV, A.A.; ITTEL, S.D.; WAYLAND, B. B.; FRYD, M. Isotopic investigation of hydrogen transfer related to cobalt-catalyzed free-radical chain transfer. **Organometallics**, v. 15, p. 5116-26, 1996.

[72] ENIKOLOPYAN, N.S.; SMIRNOV, B.R.; PONOMAREV, G.V.; BELGOVSKII I. M. Catalyzed chain transfer to monomer in free radical polymerization. **J Polym Sci Polym Chem Ed**, v. 19, p. 879-89, 1981.

[73] POLI R. Relationship between one-electron transition-metal reactivity and radical polymerization processes. **Angew Chem Int Ed**, v. 45, p. 5058-70, 2006.

[74] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 544 p., 1999.

[75] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.; MEDHI, O. K., **Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity**, 4th ed.; Pearson Education: Delhi, India, 2006, p xviii, 808 p.

[76] PFEIFFER, P.; BUCHHOLZ, E.; BAUER, O. **Journal für Praktische Chemie**, v. 129, p. 163-177, 1931.

[77] BUDIGE, G.; PUCHAKAYALA, M. R.; KONGARA, S. R.; HU, A.; VADDE, R. Synthesis, characterization and biological evaluation of mononuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) complexes with new N2O2 Schiff base ligands. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 59, v. 2, p. 166-171, 2011.

[78] CEYHAN, G.; ÇELIKB, C.; URUS, S.; DEMIRTAS, I.; ELMASTAS, M.; TÜMERA, M. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 81, p. 184-198, 2011.

[79] HAMIL, A. M.; ABDELKAREM, M.; HEMMET, M.; EL-AJAILY, M. M. Synthesis of a New Schiff Base: 2-[2-(E)-(2-hydroxyphenyl)-ethylidene]aminoethyl)ethanimidoyl]phen. **International Journal of ChemTech Research**, v. 4, p. 682-685, 2012.

[80] PRAKASH, A.; ADHIKARI, D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, n. 4, p. 1891-1896, 2011.

- [81] LUO, X. F.; HU, X.; ZHAO, X. Y.; GOH, S. H.; LI, X. D. Miscibility and interactions in blends and complexes of poly(4-methyl-5-vinylthiazole) with proton-donating polymers. **Polymer**, v. 44, n.18, p. 5285-5291, 2003.
- [82] STRYER, L. **Biochemistry**. 4th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1995.
- [83] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [84] AMMAR, R. A.; ALAGHAZ, A. -N. M. A.; ZAYED, M. E.; AL-BEDAIR, L. A. Synthesis, spectroscopic, molecular structure, antioxidant, antimicrobial and antitumor behavior of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of O₂N type tridentate chromone-2-carboxaldehyde Schiff's base ligand, **Journal of Molecular Structure**, v. 1141, p. 368-381, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.03.080.
- [85] IMRAN, M.; IQBAL, J.; LATIF, S. Synthesis, Characterization and Biological Properties of p-Nitrosalicylidene Aniline and its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II). **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 30, n. 4, p. 594-598, 2008.
- [86] SILVA, W. P. Síntese, caracterização e teste de atividade biológica e catalítica do ligante N- salicilidenoanilina e seus complexos de Ni(II), Cu(II) e Zn(II). 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2011, 59 f.
- [87] HASAN, Md. R.; HOSSAIN, Md. A.; SALAM, Md. A.; UDDIN, Md. N. Nickel complexes of Schiff bases derived from mono/diketone withanthranilic acid: Synthesis, characterization and microbial evaluation. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, p. 766–773, 2016.
- [88] SHABBIR, M.; AKHTER, Z.; ASHRAF, A. R.; ISMAIL, H.; HABIB, A.; MIRZA, B. Nickel(II) and palladium(II) triphenylphosphine complexes incorporating tridentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization and biocidal activities, **Journal of Molecular Structure**, v. 1149, p. 720-726, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.08.050.
- [89] MARTIN, C. S.; MACHINI, W.; TEIXEIRA, M. F. S. Electropolymerization using binuclear nickel (II) Schiff base complexes bearing N₄O₄ donors as supramolecular building blocks. **RSC Adv.**, v. 5, p. 39908-915, 2015, DOI: 10.1039/C5RA03414K.
- [90] REALISTA, S. M. Q. **Síntese, Eletropolimerização e Atividade Eletrocatalítica de Derivados de Salen**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade de Lisboa. Faculdade de Ciências, Lisboa-Portugal, 2013, 126 f.
- [91] MARTIN, C. S. et al. Nickel-N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine (Ni-Salpn)film-modified electrodes. Influence of electrodeposition conditionsand of electrode material on electrochemical behaviour in aqueoussolution. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 80-91, 2015.
- [92] FOLEY, M. P.; DU, P.; GRIFFITH, K. J.; KARTY, J. A.; MUBARAK, M. S.; RAGHAVACHARI, K.; PETERS, D. G. Electrochemistry of substituted salen

complexes of nickel(II): Nickel(I)-catalyzed reduction of alkyl and acetylenic halide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, p. 194-203, 2010.

[93] CISTERNA, J.; ARTIGAS, V.; FUENTEALBA, M.; HAMON, P.; MANZUR, C.; DORCET, V.; HAMON, J-R.; CARRILLO, D. Nickel(II) and copper(II) complexes of new unsymmetrically-substituted tetradentate Schiff base ligands: Spectral, structural, electrochemical and computational studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 462, p. 266–280, 2017.

[94] SOUZA, C. G. ; DE SOUZA, R. F. ; GUSMÃO, K.B. Effect of alkylaluminum cocatalyst on ethylene polymerization with nickel- α -diimine complex. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p. 87-90, 2007.

[95] VILAS-BOAS, M.; FREIRE, C.; CASTRO, B.; CHRISTENSEN, P. A.; HILLMAN, A. R. New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)]. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 22, p. 4919, 1997.

[96] LI L. et al. Polymerization of styrene with tetradentate chelated α -diimine nickel(II) complexes/MAO catalyst systems: Catalytic behavior and microstructure of polystyrene. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 1636 -1645, 2011.

[97] ÖLSCHER, F.; GÖTTKER-SCHNETMANN, I.; MONTEIL, V.; MECKING, S.; Role of Radical Species in Salicylaldiminato Ni(II) Mediated Polymer Chain Growth: A Case Study for the Migratory Insertion Polymerization of Ethylene in the Presence of Methyl Methacrylate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 14819-28, 2015.

[98] RODRIGUEZ, B. A.; DELFERRO, M.; MARKS, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17651.

[99] WANG, F.; TANAKA, R.; LI, Q.; NAKAYAMA, Y.; YUAN, J.; SHIONO, T. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 398, p. 231-4, 2015.

[100] LEBLANC, A.; GRAU, E.; BROYER, J.-P.; BOISSON, C.; SPITZ, R.; MONTEIL, V. Homo- and Copolymerizations of (Meth)Acrylates with Olefins (Styrene, Ethylene) Using Neutral Nickel Complexes: A Dual Radical/Catalytic Pathway. **Macromolecules**, v. 44, p.3293-30, 2011.

[101] LEBLANC, A.; BROYER, J.-P.; BOISSON, C.; SPITZ, R.; MONTEIL, V. **Pure Appl. Chem.**, v. 84, p. 2113-20, 2012.

[102] FETZER, L.; TONIAZZO, V.; RUCH, D.; DI LENA, F. **Isr. J. Chem.**, v. 52, p. 221-9, 2012.

[103] FRANSSEN, N. M. G.; REEK, J. N. H.; DE BRUIN, B. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 5809-32, 2013.

[104] OLAR, R.; BADEA, M.; MARINESCU, D.; IORGULESCU, E.; STOLERIU, S. Ni(II) complexes with ligands resulted in condensation of n,n-dimethylbiguanide and pentane-2,4-dione Synthesis, thermal behaviour and spectroscopic characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 363–367, 2005.

[105] CANPOLAT, E.; KAYA, M. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Base Ligands: Synthesis and Characterization of a New 5

Methoxysalicyliden-p-Aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 31, n. 11, p. 790–794, 2005.

[106] VAN WYK, L. J.; MAPOLIE, F. S.; LENNARTSON, A.; HAKANSSON, M.; JAGNE, S. The catalytic oxidation of phenol in aqueous media using cobalt(II) complexes derived from N-(aryl) salicylaldimines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n.7, p. 2094–2100, 2008.

[107] Vollhardt, P.; Schore, N. **Organic Chemistry: Structure and Function**, 7^a ed, New York, W. H. Freeman and Company, 2014.

[108] CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**, 2^a ed., New York, Oxford University Press Ind., 2012.

[109] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, program for the solution of crystal structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

[110] G.M. Sheldrick, SHELXL2014, program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2014.

[111] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[112] Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2006) 215, doi:10.1007/s00214-007-0310-x.

[113] a) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, 70 (1992) 560, doi:10.1139/v92-079. b) C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6630, doi: 10.1021/j100195a022.

[114] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464 (1999) 211, doi: 10.1016/S0166-1280(98)00553-3.

- [115] SILVERSTEIN, R., M., WEBSTER, F., X., KIEMLE, D., J., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7^a ed., Rio de Janeiro: LTC editora, 2007.
- [116] COLES, R.B.; HARRIS, C. M.; SINN, E. Metal complexes as ligands. VIII. Square-planar binuclear copper(II) complexes with ring-substituted salicylaldimines, **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2607-2612, 1969.
- [117] COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S., E., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3^a ed., San Diego: Academic Press, 1990.
- [118] CHANDRAKALA, M.; NANJE GOWDA, N. M.; MURTHY, K. G. S.; NAGASUNDARA, K. R. Activation of – N=CH – bond in a Schiff base by divalent nickel monitored by NMR evidence. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 50, p. 335-340, 2012.
- [119] REFAT, M., S.; EL-SAYED, M. Y.; MAJID A.; ADAM, A. Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations, **Journal of Molecular Structure**, v. 1038, n.24, p. 62-72, 2013.
- [120] KOTEN, G. V.; VRIEZE, K. 1,4-diaza-1,3-butadiene (α -diimine) ligands: their coordination modes and the reactivity of their metal complexes. **Advances in Organometallic Chemistry**, v. 21, p. 151-239, 1982.
- [121] OROJLOO, M.; NOURIAN, F.; ARABAHMADI, R. AMANI, S. Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes derived from a new schiff base 2-((z)-(3-methylpyridin-2 - yleimino)methyl)phenol and synthesis of nano sized metal oxide particles from these compounds. **Quim. Nova**, v. 38, n. 9, 1187-1191, 2015.
- [122] SINGH, V. P.; SINGH, S.; SINGH, D. P.; TIWARI, K.; Mishra, M. Synthesis, spectroscopic (electronic, IR, NMR and ESR) and theoretical studies of transition metal complexes with some unsymmetrical Schiff bases. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 71–78, 2014.
- [123] BHATIA, S.C; SYAL, V.K; KASHYAP, R.P.; JAIN, P.C; Acta Cryst. C39, 199, 1983.
- [124] MORRISON, R. T; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [125] TÜMER, M.; KÖKSAL, H.; SERIN, S. Synthesis and characterization of mononuclear copper (II), cobalt (II) and nickel (II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 775-786, 1997.
- [126] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**, 4^a. ed., São Paulo: Cengage, 716 p., 2010.
- [127] BÖTTCHER, A.; TAKEUCHI, T.; HARDCASTLE, K. I.; MEADE, T. J.; GRAY, H. B.; WIKEL, D. C.; KAPON, M.; DORI, Z. Spectroscopy and electrochemistry of

cobalt(III) schiff base complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 2498-2504, 1997.

[128] ERDEM, E.; SARI, E. Y.; KILINÇARSLAN, R.; KABAY, N. Synthesis and characterization of azo-linked Schiff bases and their nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes. **Transition Metal Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 167-174, 2009.

[129] IMRAN, M.; IQBAL, J.; IQBAL, S.; IJAZ, N. In Vitro Antibacterial Studies of Ciprofloxacin-imines and Their Complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), and Zn(II). **Turkish Journal of Biology**, v. 31, n. 2, p. 67-72, 2007.

[130] ROTTHAUS, O.; THOMAS, F.; JARJAYES, O.; PHILOUZE, C.; SAINT-AMAN, E.; PIERRE, J. L. Valence Tautomerism in Octahedral and Square-Planar Phenoxyl-Nickel(II) Complexes: Are Imino Nitrogen Atoms Good Friends?. **Chem. Eur. J.**, v. 12, p. 6953-6962, 2006.

[131] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª ed., Sao Paulo: Cengage Learning, 999 p., 2014.

[132] O'REILLY R.K. et al. Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 4417-4420, 2006.

[133] ZHANG, Y. K.; LI, J. L.; GAO, F.; KANG, F. Y.; WANG, X. D.; YE, F.; YANG, J. Electropolymerization and electrochemical performance of salen-type redox polymer on different carbon supports for supercapacitors. **Electrochim. Acta**, v. 76, p. 1., 2012.

[134] ARDASHEVA, L. P.; VOVK, G. V.; PCHELOVA, L. G.; SHAGISULTANOVA, G. A. Anodic electrochemical polymerization of complexes [Ni(Salpn-1,3)] and [Cu(Salpn-1,3)]. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 77, p. 1962, 2004.

[135] COUPER, A.M.; PLETCHER, D.; WALSH, F.C. Electrode materials for electrosynthesis. **Chem. Rev.**, v. 90, p. 837, 1990.

[136] GOLDSBY, K. A.; BLAHO, J. K.; HOFERKAMP, L. A. Oxidation of nickel(II) bis(salicylaldimine) complexes: solvent control of the ultimate redox site. **Polyhedron**, v. 8, p. 113, 1989.

[137] DAHM, C. E.; PETERS, D. G.; SIMONET, J. Electrochemical and spectroscopic characterization of anodically formed nickel salen polymer films on glassy carbon, platinum, and optically transparent tin oxide electrodes in acetonitrile containing tetramethylammonium tetrafluoroborate. **J. Electroanal. Chem.**, v. 410, p. 163, 1996.

[138] DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 4552, 2009.

[139] RIGA, B. A.; NEVES, M. D.; MACHADO, A. E. H.; ARAÚJO, D. M. S.; SOUZA, J. R.; NASCIMENTO, O. R.; SANTANA, V. T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CARVALHO-

JR, V. P.; GOI, B. E. Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate. **Inorg. Chim. Acta**, v. 471, p. 620, 2017.

[140] LI, S.; DE BRUIN, B.; PENG, C. H.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 40, p. 13373-13381, 2008.

[141] MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. Atom Transfer Radical Polymerization. **Chem. Rev.**, v. 101, n. 9, p. 2921-2990, 2001.