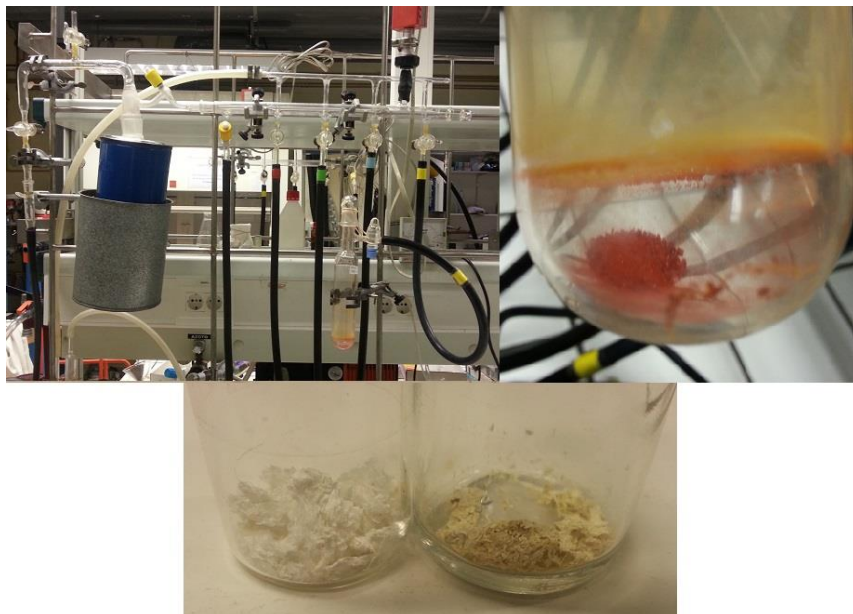




**TÉCNICO**  
LISBOA



## **Polimerização radicalar controlada (ATRP e CMRP) de monómeros vinílicos mediada por complexos de cobalto(II/III)**

**Pedro Miguel Mendonça Machado**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

Orientadores: Prof. Pedro Manuel Machado Teixeira Gomes (IST)  
Prof. João Carlos Moura Bordado

### **Júri**

Presidente: Professor Sebastião Manuel Tavares Silva Alves (IST)  
Orientador: Professor Pedro Manuel Machado Teixeira Gomes (IST)  
Vogal: Doutora Clara Sofia Barreiro Gomes (IST)

**Outubro de 2015**



## Agradecimentos

Ao professor Pedro Teixeira Gomes por me ter permitido realizar este trabalho, por todo o apoio prestado durante a realização do mesmo e pelo conhecimento teórico e experimental transmitido.

Ao professor João Bordado, por me ter dado a oportunidade de realizar esta dissertação em parceria com a empresa *Greenseal Research* (Vendas Novas).

Ao Tiago Cruz, um grande colega de laboratório, que me ensinou tudo aquilo que fiz durante a realização desta tese com a transmissão da sua experiência laboratorial que permitiu o avanço contínuo deste trabalho com a troca de ideias, impressões e amizade.

A todos os colegas do laboratório (de Organometálica e Catálise) que com a sua amizade e conhecimentos, ajudaram a avançar este trabalho, Tiago Cruz, Clara Gomes, Patrícia Lopes, Filipe Madeira, Cláudia Figueira, Luís Alves, Sónia Barroso, Krishnamoorthy Parasivam (Thank You), Ana Rodrigues, Mara Pinto.

Ao meu grande amigo David da Silva, por todas as noites de *Gaming*, que me teletransportaram para um mundo virtual apenas com vitórias, e pelo ouvido amigo com quem partilhei as minhas experiências do laboratório, sucessos e frustrações.

À Minha Família pelo apoio que me deram e com quem partilhei sempre as minhas frustrações e sucessos, com um obrigado especial aos meus pais.



## Resumo

Este trabalho explora a possibilidade de polimerização radicalar controlada de monómeros vinílicos mediados por complexos de cobalto(II/III) contendo ligandos 2-formilpirrolilo e 2-*N*-ariliminopirrolilo, via mecanismos de ATRP e CMRP.

Nos testes iniciados por  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, os mediadores pertenciam à família de complexos de cobalto(II),  $[\text{Co}(\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , tendo-se avaliado a influência do grupo R (H, Me ou <sup>*i*</sup>Pr) no controle do  $M_n$  e  $M_w/M_n$  dos polímeros poli(metacrilato de metilo) (PMMA) e poli(estireno), assim como na velocidade de polimerização. Nenhum dos sistemas de iniciação foi activo na polimerização de estireno e apenas o complexo  $[\text{Co}(\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-\text{<sup>*i*</sup>Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  foi activo na polimerização de MMA, mas a conversão foi de 8% ao fim de 7h 45min de polimerização, indicando os resultados de GPC que houve polimerização radicalar livre.

Para o complexo catiónico  $[\text{Co}(\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$ , activo sem adição de iniciador radicalar, testaram-se diferentes razões complexo:monómero para os monómeros MMA e estireno. Da análise da cinética e das medidas de GPC conclui-se que a polimerização do MMA tem carácter radicalar livre, mostrando a do estireno algum controle do  $M_n$ , sendo este oito vezes superior ao peso molecular previsto para polimerização viva. Testou-se a influência do azobisisobutironitrilo (AIBN), como iniciador radicalar, no controle do  $M_n$  dos polímeros e na cinética de polimerização. Na polimerização do MMA, a adição de AIBN não demonstra influência no controle da polimerização a 50 °C e a 70 °C, aumentando apenas a actividade do sistema. Na polimerização do estireno, a adição do AIBN melhora o controle do  $M_n$ , sendo os resultados típicos de ATRP reversa.

**Palavras-Chave:** polimerização radicalar livre/controlada, monómeros vinílicos, ATRP, ATRP reversa, CMRP, complexos de cobalto.



## Abstract

The objective of this work was the study of the reactivity of vinyl monomers in controlled radical polymerization mediated by cobalt(II/III) complexes via ATRP and CMRP mechanisms.

For the controlled radical polymerization initiated by *tert*-butyl- $\alpha$ -bromoisobutyrate and the family of cobalt(II) complexes  $[\text{Co}(\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , this work evaluated the influence of the R group (H, Me or *i*Pr) in the  $M_n$  and  $M_w/M_n$  control of poly(methyl metacrylate) (PMMA) and poly(styrene) and also in the polymerization rate. None of the systems was active in styrene polymerization and only the complex  $[\text{Co}(\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  was active in the methyl metacrylate (MMA) polymerization, but the conversion reached only 8% after 7h 45min of reaction and the GPC results indicate a free radical polymerization mechanism.

For complex  $[\text{Co}(\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$ , which is active without the use of radical initiator, different ratios complex:monomer were tested for MMA and styrene monomers. From the kinetics and GPC analysis, it was possible to conclude that MMA polymerization follows a free radical polymerization and styrene polymerization exhibits  $M_n$  control, which was eight times higher than that predicted for living polymerization. The influence of AIBN, as radical initiator, was tested in the  $M_n$  control and in the polymerization kinetics. For MMA polymerization, the AIBN addition did not show any influence in the polymerization control at 50 °C and 70 °C, just exhibiting an increase in the system activity. For the styrene polymerization, the AIBN addition improved the molecular weight control pointing to a reverse ATRP mechanism.

**Keywords:** Controlled/Living Radical Polymerization, vinyl monomers, ATRP, reverse ATRP, CMRP, cobalt complexes.



# Índice

|                                                                                                                                           |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Agradecimentos.....                                                                                                                       | i    |
| Resumo.....                                                                                                                               | iii  |
| Abstract .....                                                                                                                            | v    |
| Lista de Abreviaturas.....                                                                                                                | ix   |
| Lista de Símbolos .....                                                                                                                   | xi   |
| Índice de Figuras .....                                                                                                                   | xiii |
| Índice de Tabelas .....                                                                                                                   | xvii |
| 1. Introdução: .....                                                                                                                      | 1    |
| 1.1 Polimerização radicalar Livre: .....                                                                                                  | 1    |
| 1.2 Polimerização Radicalar Controlada .....                                                                                              | 4    |
| 1.3 Polimerização radicalar de transferência atômica (ATRP) .....                                                                         | 6    |
| 1.3.1 Polimerização radicalar de transferência atômica reversa (ATRP reversa) .....                                                       | 9    |
| 1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos (OMRP) .....                                                            | 10   |
| 1.4.1 Polimerização Radicalar Mediada por Complexos de cobalto (CMRP) .....                                                               | 13   |
| 1.5 Sistemas de estudo e objectivos da tese .....                                                                                         | 15   |
| 2. Discussão e Resultados:.....                                                                                                           | 19   |
| 2.1 Síntese dos precursores de ligandos e caracterização dos complexos: .....                                                             | 19   |
| 2.2.1 Ligandos: .....                                                                                                                     | 19   |
| 2.2.2 Complexos: .....                                                                                                                    | 20   |
| 2.2 Panorama inicial de reactividade do sistema em polimerização: .....                                                                   | 28   |
| 2.2.1 Sistema à base de complexos de cobalto(II) com ligandos 2-formiminopirrolilo:<br>28                                                 |      |
| 2.2.2 Sistema à base do complexo catiónico de cobalto(III) com ligandos 2-<br>formilpirrolilo, trimetilfosfina e contra-íão brometo ..... | 30   |
| 2.2.3 Sistema à base do complexo de cobre(I) com ligando 2-formiminopirrolilo .....                                                       | 32   |
| 2.2.4 Sistema à base de complexos de cobalto(II) com ligandos 2-formilpirroilo e<br>piridina 32                                           |      |
| 2.3 Microestrutura dos homopolímeros obtidos: .....                                                                                       | 33   |
| 2.3.1 Poli(metacrilato de metilo).....                                                                                                    | 33   |
| 2.3.2 Poli(estireno) .....                                                                                                                | 40   |
| 2.4 Controlabilidade da polimerização dos sistemas estudados .....                                                                        | 44   |
| 2.5 Conclusões mecanísticas sobre os diferentes sistemas.....                                                                             | 55   |
| 3. Parte Experimental.....                                                                                                                | 61   |

|       |                                                                                                                                                                                 |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1   | Síntese de precursores de ligandos e de complexos: .....                                                                                                                        | 61 |
| 3.2.1 | 2-Formilpirrole:.....                                                                                                                                                           | 61 |
| 3.2.2 | 2-(N-2,6-R <sub>2</sub> -fenilformimino)pirrole (R=H, Me, <sup>i</sup> Pr): <sup>(28)</sup> .....                                                                               | 62 |
| 3.2.3 | [Co(κ <sup>2</sup> N,N-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=N-2,6-R <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (R=H (29), Me (30), <sup>i</sup> Pr (31)): ..... | 62 |
| 3.2.4 | [Co{κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> -C(H)=O} <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (28): .....                                                      | 63 |
| 3.2.5 | [Co{κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> -C(H)=O} <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Br (33):.....                                                     | 63 |
| 3.2.6 | [Cu(κ <sup>2</sup> N,N-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=N-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> ] (32): .....                       | 63 |
| 3.2.7 | [Co{κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> -C(H)=O} <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (34):.....                                                                      | 64 |
| 3.2   | Tentativas de síntese de outros complexos: .....                                                                                                                                | 64 |
| 3.2.1 | [Fe{ κ <sup>2</sup> N,N-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> } <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )]: .....                                           | 64 |
| 3.2.2 | Alternativa à síntese de [Co{κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> -C(H)=O} <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Br (33): .....                           | 65 |
| 3.3   | Reacções de Polimerização: .....                                                                                                                                                | 65 |
| 3.2.1 | Procedimento geral:.....                                                                                                                                                        | 65 |
| 3.4   | Técnicas de caracterização:.....                                                                                                                                                | 66 |
| 3.3.1 | Cromatografia de permeação de gel/Cromatografia de Exclusão de Tamanhos:<br>66                                                                                                  |    |
| 3.3.2 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN): .....                                                                                                                                      | 66 |
| 3.3.3 | Difracção de Raios-X: .....                                                                                                                                                     | 67 |
| 4.    | Conclusões e perspectivas:.....                                                                                                                                                 | 69 |
| 5.    | Referências Bibliográficas.....                                                                                                                                                 | 71 |
| Anexo | .....                                                                                                                                                                           | 75 |

## Lista de Abreviaturas

|                  |                                                                                                                                       |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| acac             | Acetilacetato                                                                                                                         |
| AIBN             | Azobisisobutironitrilo                                                                                                                |
| ATRP             | Polimerização Radicalar de Transferência Atômica (Atom Transfer Radical Polymerization)                                               |
| CMRP             | Polimerização Radicalar Mediada por Complexos de Cobalto (Cobalt Mediated Radical Polymerization)                                     |
| DMF              | Dimetilformamida                                                                                                                      |
| GPC/SEC          | Cromatografia de Permeação de Gel/Cromatografia de Exclusão de Tamanhos (Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography) |
| MALDI-TOF        | Ionização/Dessorção a Laser Assistida por Matriz em Tempo de Voo (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight)       |
| MMA              | Metacrilato de metilo                                                                                                                 |
| OMRP             | Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos (Organometallic Mediated Radical Polymerization)                        |
| PMMA             | Poli(metacrilato de metilo)                                                                                                           |
| PMe <sub>3</sub> | Trimetilfosfina                                                                                                                       |
| Py               | Piridina                                                                                                                              |
| RMN              | Ressonância Magnética Nuclear                                                                                                         |



## Lista de Símbolos

|           |                                                 |
|-----------|-------------------------------------------------|
| $M_n$     | Média Numérica do Peso Molecular                |
| $DP_w$    | Média Mássica do Grau de Polimerização          |
| $DP_n$    | Média Numérica do Grau de Polimerização         |
| $M_{UR}$  | Massa Molar da Unidade Repetitiva               |
| $[M]_0$   | Concentração Inicial de Monómero                |
| $[I]_0$   | Concentração Inicial de Iniciador               |
| $[M]$     | Concentração de Monómero                        |
| $x$       | Conversão de Monómero                           |
| $k_a$     | Constante Cinética de Activação                 |
| $k_d$     | Constante Cinética de Desactivação              |
| $k_t$     | Constante Cinética de Terminação                |
| $k_p$     | Constante Cinética de Propagação                |
| $R_p$     | Velocidade de Propagação                        |
| $R_i$     | Velocidade de Iniciação                         |
| $\bar{D}$ | Dispersividade                                  |
| $P_r$     | Probabilidade de ocorrência da díade r (racemo) |
| $P_{mm}$  | Probabilidade de ocorrência da tríade mm        |
| $P_{mr}$  | Probabilidade de ocorrência da tríade mr        |
| $P_{rr}$  | Probabilidade de ocorrência da tríade rr        |



## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1:</b> Exemplos de monómeros usados em polimerização radicalar livre. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1  |
| <b>Figura 1.2:</b> Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4  |
| <b>Figura 1.3:</b> 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). .... | 6  |
| <b>Figura 1.4:</b> Representação esquemática do mecanismo de polimerização em ATRP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 7  |
| <b>Figura 1.5:</b> Alguns exemplos de iniciadores radicalares comerciais em ATRP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8  |
| <b>Figura 1.6:</b> Representação esquemática do mecanismo de ATRP reversa. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 10 |
| <b>Figura 1.7:</b> Exemplo dos primeiros de complexos de ródio(II) e de cobalto(II) utilizados em OMRP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 11 |
| <b>Figura 1.8:</b> Alguns exemplos de complexos Testados em OMRP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 11 |
| <b>Figura 1.9:</b> Representação esquemática dos mecanismos que podem ocorrer em OMRP: (a) <i>Desactivação Reversível</i> e; (b) <i>Transferência Degenerativa</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                        | 12 |
| <b>Figura 1.10:</b> Representação da molécula de cobalamina, à esquerda, e efeito PRE, à direita, que ocorre com a adição de CO. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 13 |
| <b>Figura 1.11:</b> Complexo $[\text{CoR}(\text{TMP})]$ utilizado na CMRP de acrilatos e respectivo mecanismo de polimerização. ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 14 |
| <b>Figura 1.12:</b> Complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ , utilizado na CMRP de acetato de vinilo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 14 |
| <b>Figura 1.13:</b> Complexos de cobalto(II) e de cobre(I) testados em polimerização radicalar controlada. Os complexos <b>29-32</b> foram testados no presente trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                   | 15 |
| <b>Figura 1.14:</b> Mecanismo de polimerização, composto pelo complexo <b>28</b> e iniciador radicalar $\alpha$ -Bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo (tBIB-Br), de MMA, Estireno e de copolímero estireno-b-MMA. ....                                                                                                                                                                                        | 15 |
| <b>Figura 1.15:</b> Outros complexos de cobalto que, neste trabalho, foram testados em polimerização radicalar controlada. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 16 |
| <b>Figura 1.16:</b> $\alpha$ -Bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo: iniciador radicalar comercial de ATRP usado neste trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| <b>Figura 2.1:</b> Passos da síntese do cloreto de acilo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 19 |
| <b>Figura 2.2:</b> Passos da síntese do 2-formilpirrole. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 19 |
| <b>Figura 2.3:</b> Passos da reacção de condensação, ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, ^i\text{Pr}$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 20 |
| <b>Figura 2.4:</b> Representação esquemática da preparação do complexo por reacção de $\text{CoCl}_2$ com os sais de sódio do ligando 2-formiminopirrole, onde R representa H, Me ou $^i\text{Pr}$ . ....                                                                                                                                                                                                        | 20 |
| <b>Figura 2.5:</b> Método usado para a preparação do aducto de cobalto, onde L representa $\text{PMe}_3$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| <b>Figura 2.6:</b> Síntese dos complexos de cobalto(II), onde L representa trimetilfosfina ( <b>28</b> ) ou piridina ( <b>34</b> ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| <b>Figura 2.8:</b> Diagrama ORTEP III do complexo <b>34</b> usando elipsóide com 50% probabilidade. Os hidrogénios foram omitidos para melhor clareza. ....                                                                                                                                                                                                                                                      | 22 |
| <b>Figura 2.7:</b> Síntese do complexo catiónico de cobalto(III) <b>33</b> ( $\text{L}=\text{PMe}_3$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 22 |
| <b>Figura 2.9:</b> Representação esquemática da preparação do complexo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 23 |

|                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.10: Representação esquemática do complexo de ferro pretendido 36, e produto secundário caracterizado por difracção de raio-x, complexo 37 e respectiva síntese. ....                                                                    | 23 |
| <b>Figura 2.11:</b> Diagrama ORTEP III do complexo <b>37</b> usando elipsóides com 50% de probabilidade. Os hidrogénios foram omitidos para melhor clareza. ....                                                                                 | 24 |
| <b>Figura 2.12:</b> Tentativa de síntese alternativa do complexo <b>33</b> . ....                                                                                                                                                                | 25 |
| <b>Figura 2.13:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo <b>33</b> obtido da síntese da figura 1.12 (400 Hz, 25 °C, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). ....                                                                                      | 25 |
| <b>Figura 2.14:</b> Espectros de RMN de: (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e (b) $^{31}\text{P}$ do complexo 33 obtido na síntese da figura 1.12 (161.98 MHz, 25 °C, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ....                                             | 26 |
| <b>Figura 2.15:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do complexo 33 obtido da síntese da figura 1.12 (100 MHz, 25 °C, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). ....                                                                              | 26 |
| <b>Figura 2.16:</b> Correlação $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) do complexo <b>33</b> obtido da síntese da figura 1.12 (400 Hz, 25 °C, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). ....                                                                         | 27 |
| <b>Figura 2.17:</b> Possível impureza formada na síntese da figura 2.12. ....                                                                                                                                                                    | 28 |
| <b>Figura 2.18:</b> Representação gráfica da conversão de MMA em função do tempo para a razão (monómero:complexo:iniciador) 500:1:1 e a 70 °C. ....                                                                                              | 29 |
| <b>Figura 2.19:</b> representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ função do tempo para a polimerização do MMA com uma razão (monómero:complexo:iniciador) 500:1:1 e a 70 °C. ....                                                                    | 30 |
| <b>Figura 2.20:</b> Representação gráfica da conversão em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para diferentes razões molares monómero:complexo 33. ....                                            | 31 |
| <b>Figura 2.21:</b> Representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para diferentes razões monómero:complexo 33. ....                                             | 32 |
| <b>Figura 2.22:</b> Representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para a razão molar monómero:complexo 34:iniciador de 500:1:1. ....                            | 33 |
| <b>Figura 2.23:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PMMA obtido em reacção de polimerização com razão molar monómero:complexo <b>31</b> :iniciador de 500:1:1, a 70°C (300 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ). ....                                   | 34 |
| <b>Figura 2.24:</b> Ampliação do espectro da figura 2.23 na zona entre 0.5 e 2.5 ppm ....                                                                                                                                                        | 35 |
| <b>Figura 2.25:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PMMA das amostras sintetizadas usando razões molares monómero:complexo 33:iniciador de: (a) 1000:1:0; e (b) 1000:1:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ). ....                        | 36 |
| <b>Figura 2.26:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do PMMA da amostra obtida na polimerização com razão molar monómero:complexo <b>33</b> :iniciador de 1000:1:1 a 70 °C (75 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ). ....                  | 37 |
| <b>Figura 2.27:</b> Ampliações do espectro da figura 2.26: (a) ressonância do carbono do grupo $\alpha$ -metilo; e (b) ressonância do carbono quaternário da cadeia. ....                                                                        | 38 |
| <b>Figura 2.28:</b> Ampliação do espectro da figura 2.26 na ressonância do carbono quaternário do grupo carboxilato. ....                                                                                                                        | 39 |
| <b>Figura 2.29:</b> Correlação $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) da amostra de PMMA sintetizada com razão molar monómero:complexo <b>33</b> :iniciador de 1000:1:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ). ....                              | 40 |
| <b>Figura 2.30:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli(estireno) da amostra obtida na polimerização de estireno usando uma razão molar monómero:complexo <b>33</b> de 250:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ). .... | 41 |
| <b>Figura 2.31:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do Poli(estireno) da amostra sintetizada com razão molar monómero:complexo <b>33</b> de 250:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ). ....               | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.32:</b> Ampliação do espectro da figura 2.31 na zona da ressonância dos carbonos metilénicos após apodização.....                                                                                                                                                     | 43 |
| <b>Figura 2.33:</b> Ampliação do espectro da figura 2.31 na zona da ressonância dos carbonos <i>ipso</i> após apodização. ....                                                                                                                                                    | 43 |
| <b>Figura 2.34:</b> Correlação $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ do poli(estireno) da amostra sintetizada com razão molar monómero:complexo 33:iniciador de 250:1 a 70 °C (300MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                                         | 44 |
| <b>Figura 2.35:</b> Cromatogramas de GPC/SEC do: (a) Poli(MMA) sintetizado com uma razão monómero:complexo 33 de 1000:1 a 50 °C; e (b) para o poli(estireno) sintetizado para uma razão monómero:complexo 33 de 250:1 a 70 °C, para todas as alíquotas.....                       | 45 |
| <b>Figura 2.36:</b> Presumível equilíbrio desactivação/activação. ....                                                                                                                                                                                                            | 46 |
| <b>Figura 2.37:</b> Representação da variação de: (a) $M_n$ ; e (b) $\bar{D}$ em função da conversão para o MMA a 70 °C e uma razão monómero:iniciador:complexo 30 (ou 31) de 500:1:1. ....                                                                                       | 47 |
| <b>Figura 2.38:</b> Representação da variação de $M_n$ em função da conversão para os PMMAs obtidos para diferentes razões monómero:complexo 33 a 50 °C. ....                                                                                                                     | 48 |
| <b>Figura 2.39:</b> Representação da variação de $M_n$ em função da conversão para os poli(estireno) obtidos para diferentes razões monómero:complexo 33 a 70 °C. ....                                                                                                            | 48 |
| <b>Figura 2.40:</b> Representação da variação de $\bar{D}$ em função da conversão para o: (a) MMA a 50 °C; (b) estireno a 70 °C, ambos para diferentes razões monómero:complexo 33.....                                                                                           | 49 |
| <b>Figura 2.41:</b> Representação esquemática do mecanismo de iniciação com AIBN. ....                                                                                                                                                                                            | 49 |
| <b>Figura 2.42:</b> Representação do $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo, para a polimerização de MMA a 50 °C, com e sem AIBN, variando a razão monómero:complexo 33:iniciador. ....                                                                                              | 50 |
| <b>Figura 2.43:</b> Representação gráfica de: (a) $M_n$ ; e (b) $\bar{D}$ em função da conversão, para a polimerização do MMA a 50 °C, com e sem AIBN, variando a razão monómero:complexo 33:iniciador.....                                                                       | 50 |
| <b>Figura 2.44:</b> Representação gráfica de: (a) $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo de reacção; e (b) $M_n$ em função da conversão, a 70 °C, para uma razão monómero:complexo 33:iniciador de 1000:1:1 (com AIBN) e 1000:1 (sem AIBN). ....                                     | 51 |
| <b>Figura 2.45:</b> Representação de $\bar{D}$ em função da conversão, para a polimerização de MMA a 70 °C, com e sem AIBN, usando uma razão monómero:complexo 33:iniciador de 1000:1:1 e 1000:1, respectivamente. ....                                                           | 52 |
| <b>Figura 2.46:</b> Representação de $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo, a 70 °C, para a polimerização do estireno usando diferentes razões monómero:complexo 33:iniciador.....                                                                                                  | 52 |
| <b>Figura 2.47:</b> Representação de $M_n$ em função da conversão para a polimerização do estireno usando uma razão monómero:complexo 33 de: (a) 250:1; e (b) 500:1, ambos a 70 °C.....                                                                                           | 53 |
| <b>Figura 2.48:</b> Representação de $\bar{D}$ em função da conversão, para a polimerização do estireno a 70 °C, com e sem AIBN, usando diferentes razões monómero:complexo 33.....                                                                                               | 53 |
| <b>Figura 2.49:</b> Representação de $M_n$ em função da conversão usando uma razão monómero:complexo 34:iniciador de 500:1:1 na: (a) polimerização do MMA a 50 °C; e (b) polimerização do estireno a 70 °C. ....                                                                  | 54 |
| <b>Figura 2.50:</b> Representação de $\bar{D}$ em função da conversão usando uma razão monómero:complexo 34:iniciador de 500:1:1 na: (a) polimerização do MMA a 50 °C; e (b) polimerização do estireno a 70 °C. ....                                                              | 55 |
| <b>Figura 2.51:</b> As estruturas a e c são duas vistas de imagens “ <i>spacefill</i> ” (com os átomos afectados pelos seus raios de van der Waals) do complexo 31, que permitem visualizar o impedimentos estereoquímicos existente naquela molécula. As estruturas b e d são as |    |

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| correspondentes vistas de imagens tradicionais (em que os átomos estão representados com os seus raios covalentes).....          | 56 |
| <b>Figura 2.52:</b> Reacção que ocorre na presença de O <sub>2</sub> /humidade.....                                              | 56 |
| <b>Figura 2.53:</b> Possível reacção de desactivação do sistema. ....                                                            | 57 |
| <b>Figura 2.54:</b> Possível mecanismo de iniciação para o sistema em estudo.....                                                | 57 |
| <b>Figura 2.55:</b> Possível mecanismo de propagação de cadeia. ....                                                             | 58 |
| <b>Figura 2.56:</b> Possível equilíbrio de activação/desactivação. ....                                                          | 58 |
| <b>Figura 2.57:</b> Representação do possível mecanismo de ATRP reversa do estireno na presença do iniciador radicalar AIBN..... | 59 |

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 2.1:</b> Distâncias e ângulos das ligações escolhidas para o complexo 34.....                                                                                                                                                                                                                     | 22 |
| <b>Tabela 2.3:</b> Distâncias e ângulos das ligações escolhidas para o complexo 37.....                                                                                                                                                                                                                     | 24 |
| <b>Tabela 2.4:</b> Frações molares das tríades normalizadas.....                                                                                                                                                                                                                                            | 35 |
| <b>Tabela 2.5:</b> Frações molares das tríades normalizadas das amostras de PMMA da fig. 2.25: (a) sem AIBN; e (b) com AIBN. ....                                                                                                                                                                           | 36 |
| <b>Tabela 2.6:</b> Frações molares das tríades normalizadas das amostras de PMMA da fig. 2.27: (a) para o carbono do grupo $\alpha$ -metilo; e (b) para o carbono quaternário da cadeia. ....                                                                                                               | 38 |
| <b>Tabela 2.7:</b> Frações molares das tríades normalizadas para o carbono quaternário do grupo carboxilo.....                                                                                                                                                                                              | 39 |
| <b>Tabela 2.8:</b> Frações molares normalizadas das tríades.....                                                                                                                                                                                                                                            | 44 |
| <b>Tabela 2.9:</b> Resumo dos dados obtidos para a polimerização do estireno apresentada no cromatograma b da figura 2.35. ....                                                                                                                                                                             | 45 |
| <b>Tabela 2.10:</b> Parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada para o poli(estireno) e para o MMA, a 25°C.....                                                                                                                                                                                                     | 46 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
| <b>Tabela A.1:</b> Polimerizações realizadas ( $[M]_0$ = concentração inicial de monómero; $[M]_0$ = concentração inicial de complexo; $[I]_0$ = concentração inicial de iniciador) .....                                                                                                                   | 75 |
| <b>Tabela A.2:</b> Resultados dos testes de polimerização para a família de complexos $\{Co(\kappa^2N,N'-NC_4H_3C(H)=2,6-R_2NC_6H_3)_2\}$ com R=H, Me, $i$ Pr. ( $[M]_0$ = concentração inicial de monómero; $[M]_0$ = concentração inicial de complexo; $[I]_0$ = concentração inicial de iniciador) ..... | 76 |
| <b>Tabela A.3:</b> Resultados dos testes de polimerização para o complexo $\{Co(\kappa^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(PMe_3)_2\}Br$ , sem iniciador radicalar. ( $[M]_0$ = concentração inicial de monómero; $[M]_0$ = concentração inicial de complexo; $[I]_0$ = concentração inicial de iniciador).....           | 77 |
| <b>Tabela A.4:</b> Resultados dos testes de polimerização para o complexo $\{Co(\kappa^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(PMe_3)_2\}Br$ , com iniciador radicalar AIBN. ( $[M]_0$ = concentração inicial de monómero; $[M]_0$ = concentração inicial de complexo; $[I]_0$ = concentração inicial de iniciador).....      | 78 |
| <b>Tabela A.5:</b> Resultados dos testes de polimerização para o complexo $\{Co(\kappa^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(Py)_2\}Br$ , com o iniciador radicalar AIBN. ( $[M]_0$ = concentração inicial de monómero; $[M]_0$ = concentração inicial de complexo; $[I]_0$ = concentração inicial de iniciador).....       | 79 |



# 1. Introdução:

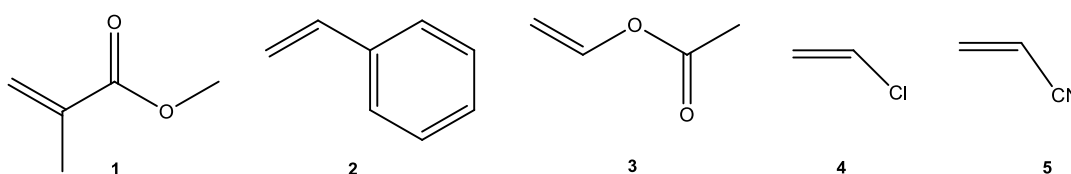
## 1.1 Polimerização radicalar Livre:

O processo de polimerização radicalar livre é o mais usado mundialmente, com cerca de 45% ou 100 milhões de toneladas de materiais plásticos produzidos.<sup>(1)</sup> Este processo tem como vantagens obter polímeros de alto peso molecular, pois no passo de adição o monómero é adicionado à extremidade da cadeia polimérica não se obtendo produtos secundários.<sup>(2)</sup> Este tipo de polimerização envolve quatro passos: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação.

O passo de *iniciação* de monómeros vinílicos requer um iniciador, usualmente um composto orgânico com ligação sigma fraca com energia de dissociação entre os 100-170 kJmol<sup>-1</sup>, que se pode decompor de forma térmica ou por radiação, gerando um radical livre,<sup>(3)</sup> como é o caso dos compostos que contêm ligações do tipo peróxido (R-O-O-R'); dissulfureto (R-S-S-R') ou nitróxido (R-N-O-R') ou ainda (C-N=N-R), como é o caso do AIBN (azobisisobutironitrilo) e os seus derivados. O iniciador tem uma orbital  $\sigma$ -SOMO que se pode recombinar com a orbital  $\pi$ -SOMO do monómero vinílico. Neste passo o radical livre abstrai um electrão da orbital  $\pi$  da ligação dupla do monómero, formando assim outro radical livre com uma orbital  $\pi$ -SOMO no carbono mais substituído, que pode reagir novamente com outra molécula de monómero do lado menos substituído, ocorrendo assim a *propagação* por adição. É de notar que a ligação  $\sigma$  não é perturbada neste processo.<sup>(4)</sup>

Para que ocorra polimerização é necessário que o radical gerado no monómero seja estabilizado por efeitos indutivos ou por ressonância, como é o caso do MMA e do estireno respectivamente.<sup>(5)</sup>

Na figura 1.1 apresentam-se alguns exemplos dos monómeros mais utilizados em polimerização radicalar livre.



**Figura 1.1:** Exemplos de monómeros usados em polimerização radicalar livre.

A **terminação** do polímero pode dar-se por *dismutação*, favorecida a temperaturas mais elevadas, onde o radical de uma cadeia em propagação abstrai um hidrogénio do carbono beta de outra cadeia em propagação, formando uma macromolécula neutra com uma ligação dupla no último monómero adicionado e outra macromolécula neutra saturada, ou por *recombinação*, através da adição de duas cadeias poliméricas radicalares, formando-se uma macromolécula neutra com duplicação ou grande aumento do peso molecular.

Por outro lado, sempre que uma cadeia em propagação radicalar reagir com o monómero, iniciador, solvente, cadeias de polímero “mortas” ou um agente de transferência colocado expressamente no meio reaccional, ocorre o passo de **transferência de cadeia**, que ocorre geralmente por abstracção radicalar de um hidrogénio do carbono da cadeia, beta ou outro, dando origem a uma macromolécula neutra e a um novo radical que pode iniciar o crescimento de uma nova cadeia polimérica. Este passo é responsável pelo abaixamento do peso molecular do polímero e pelo alargamento da dispersividade ( $\bar{D} = M_w/M_n$ ) das cadeias poliméricas.

Quanto à cinética da polimerização radicalar livre, deve considerar-se a sequência das reacções que ocorrem. Abaixo apresentam-se as reacções do passo de **iniciação**:



e da reacção de **propagação**:



Na equação **1.4** apresenta-se a reacção de **transferência de cadeia**, onde T representa o agente de transferência (monómero, solvente ou agente de transferência propriamente dito) e a equação **1.5** representa a reacção de reinício da iniciação com constante cinética  $k_{re-in}$ .



Por fim, apresentam-se as reacções de **terminação de cadeia** que podem ocorrer: a reacção **1.6** representa a **terminação por recombinação** e a reacção **1.7** representa a **terminação por dismutação**.



Considera-se, numa primeira aproximação, que não existe transferência de cadeia, e que  $k_p$  e  $k_t$ , constantes cinéticas de propagação e terminação, respectivamente, são independentes do tamanho do radical; considerando que a velocidade de polimerização é igual ao consumo de monómero na reacção de iniciação e de propagação, tem-se:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.8)$$

Onde  $R_i$  e  $R_p$  são respectivamente a velocidade de iniciação e a velocidade de propagação.

Para processos de produção de polímero de elevado peso molecular, o número de moléculas que reagem no passo da propagação é muito maior que no passo de iniciação, sendo que a velocidade de iniciação na equação 1.6 pode ser desprezada ficando com a equação 1.9:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (1.9)$$

A velocidade de propagação é igual à soma de monómero que se consome no passo da propagação.

$$R_p = k_p[P^*][M] \quad (1.10)$$

Onde [M] é a concentração de monómero e [P\*] é a concentração de polímero radicalar em propagação.

De modo a eliminar a incógnita [P\*], pois esta é difícil de medir, assume-se estado estacionário, ou seja, considera-se que o fluxo de concentração dos radicais é zero durante a polimerização, o que implica que a velocidade de iniciação  $R_i$  é igual à velocidade de terminação  $R_t$ , como se pode observar na equação:

$$R_i = R_t = 2 \times k_t \times [P^*]^2 \quad (1.11)$$

Exprimindo a equação 1.11 em ordem a [P\*] e substituindo na equação 1.10, de modo a eliminar a incógnita na equação 1.10, temos:

$$[P^*] = \left( \frac{R_i}{2 \times k_t} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

$$R_p = k_p \times [M] \times \left( \frac{R_i}{2 \times k_t} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Abaixo apresentam-se as equações 1.14 e 1.15 que definem a cinética de transferência de cadeia. Onde [T] representa a concentração do agente de transferência e  $k_{tr}$  a constante cinética de transferência de cadeia.

$$\frac{d[T]}{dt} = k_{tr} \times [P_n^*] \times [T] \quad (1.14)$$

A equação 1.15 representa a constante de transferência de cadeia (C).

$$C = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (1.15)$$

A partir da cinética apresentada podem destacar-se 4 casos.

- 1) **C«1** e  $k_{re-in} \approx k_p$ , que conduz a uma transferência de cadeia “normal”, diminuindo o  $M_n$  mas não apresentando efeitos mensuráveis para  $R_p$ .
- 2) **C»1** e  $k_{re-in} \approx k_p$ , que conduz à telomerização, onde ocorre uma grande diminuição do  $M_n$  e sem efeitos mensuráveis para  $R_p$ .
- 3) **C«1** e  $k_{re-in} < k_p$ , que conduz ao retardamento da reacção com diminuição de  $k_p$  e  $R_p$ .

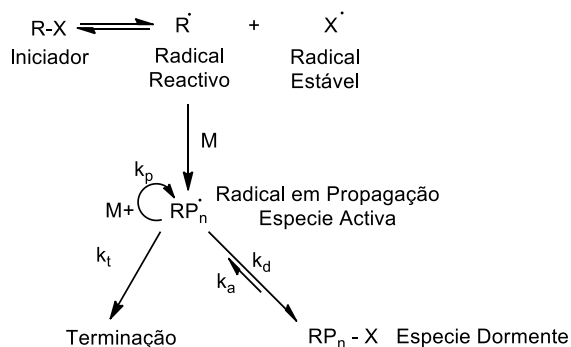
- 4)  $C \gg 1$  e  $k_{re-in} < k_p$ , que resulta na transferência de cadeia degenerativa, diminuindo o  $M_n$  e o  $R_p$  de forma acentuada.

A reacção de *transferência de cadeia* que não pode ser evitada é a transferência para o monómero, mas felizmente constante cinética para este tipo de transferência é usualmente baixa ( $\{3-20\} \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>(11)</sup>

## 1.2 Polimerização Radicalar Controlada

Segundo Szwarc,<sup>(6)</sup> a polimerização “viva” é caracterizada por um processo de crescimento de cadeia sem que ocorram reacções de interrupção, como por exemplo, terminação ou transferência de cadeia. Esta permite a funcionalização do grupo terminal, assim como a síntese de copolímeros de blocos, por adição sequencial de monómeros diferentes.<sup>(7)</sup> No entanto, existe uma diferença chave entre polimerização “viva” e polimerização “controlada”, na polimerização “viva” há uma ausência total de reacções de terminação ou de transferência de cadeia, e na polimerização “controlada” minimizam-se as essas reacções.

Resumidamente, para que se consiga controlar o peso molecular e uma distribuição de peso molecular estreita, é necessário que o iniciador seja consumido no início da reacção de polimerização e é fundamental que exista um equilíbrio dinâmico entre os radicais que se propagam e as espécies dormentes,<sup>(8)</sup> como se mostra na figura 1.2.



**Figura 1.2:** Mecanismo geral de polimerização radicalar controlada.

Com a cisão homolítica do iniciador formam-se dois radicais, um reactivo e outro estável. O radical reactivo inicia rapidamente a reacção de polimerização e o radical estável previne a terminação do polímero ou reacções de transferência de cadeia de modo a preservar reacções de propagação da cadeia polimérica. Como já mencionado acima, o iniciador tem que se decompor rapidamente para que todos os radicais em propagação cresçam ao mesmo tempo, mas para garantir que a reacção de polimerização tenha carácter controlado, é primordial que a constante de equilíbrio entre a espécie dormente e o radical em propagação ( $K = k_a/k_d$ ) seja maior que a constante de equilíbrio da propagação da polimerização ( $k_p$ ).<sup>(9)</sup> caso contrário a espécie activa formar-se-á a diferentes tempos da polimerização, o que leva a uma maior dispersividade.<sup>(10)</sup>

Como se pode observar na Figura 1.2 o radical em propagação encontra-se em equilíbrio com a espécie dormente, o que implica que o radical em propagação (espécie activa) adiciona novas moléculas de monómero até ocorrer a reacção com o radical estável, formando assim a espécie dormente, a qual não participa em reacções que possam terminar a polimerização da cadeia ou induzir reacções de transferência de cadeia. Esta espécie pode, por activação reversível, voltar a reagir com o monómero, repetindo assim o ciclo de activação/desactivação. Se este ciclo ocorrer frequentemente ao longo do tempo da polimerização, todas as cadeias dormentes têm aproximadamente a mesma possibilidade de crescimento.

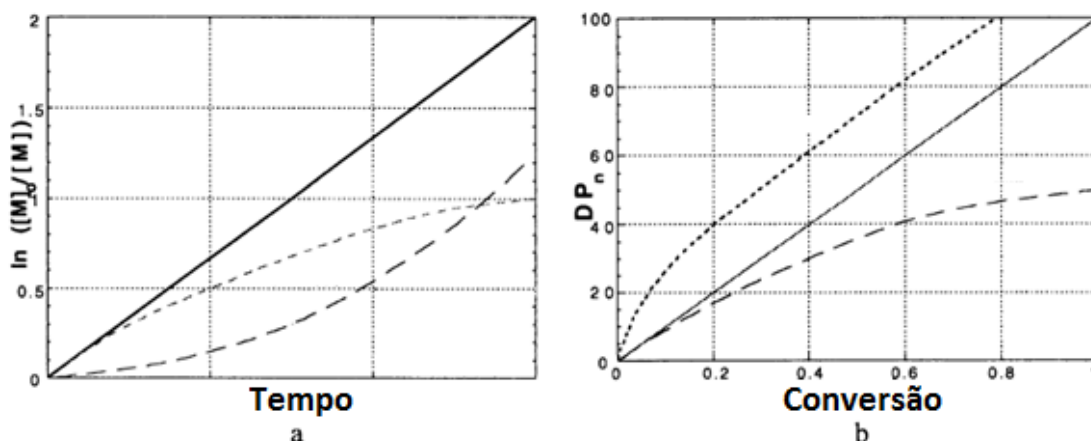
No início da polimerização, a concentração de radicais estáveis e radicais reactivos é igual, mas com o decorrer da reacção, a concentração de radicais estáveis na forma da espécie dormente aumenta, pois o equilíbrio é desviado na direcção da espécie dormente, devido à terminação normal da iniciação e dos radicais em propagação no início da polimerização, assim como a adição irreversível do radical reactivo ao monómero. Por este motivo, o radical estável, também chamado de *radical persistente*, funciona como agente de controle ou mediador, pois é suficientemente reactivo para reagir rapidamente com as cadeias em propagação e converter as mesmas reversivelmente na espécie dormente, evitando assim, a terminação ou transferência das cadeias. Este efeito é conhecido como efeito do radical persistente.

A activação reversível da espécie dormente classifica-se de três formas distintas, consoante o mecanismo do mesmo: combinação dissociativa, transferência atómica e transferência de cadeia degenerativa.<sup>(5)</sup>

Num processo de polimerização controlada, idealmente o grau de polimerização é pré-determinado pela razão entre a concentração inicial do monómero ( $[M]_0$ ) e a concentração inicial de iniciador ( $[I]_0$ ), sendo que o peso molecular do polímero (ou o seu grau médio de polimerização  $DP = M/M_{UR}$ ;  $M$  = massa molar do polímero e  $M_{UR}$  = massa molar da unidade repetitiva) segue uma distribuição de Poisson onde o desvio padrão está relacionado com a dispersividade do polímero, como se mostra na equação 1.16, e diminui com a conversão de monómero.

$$\mathfrak{D} = \frac{DP_w}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (1.16)$$

Usualmente segue-se a concentração de monómero em função do tempo e da evolução dos pesos moleculares com a conversão. Os gráficos abaixo representam situações típicas de polimerização radicalar controlada.<sup>(11)</sup>



**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).

Para que a polimerização seja viva é necessário que a reacção seja de primeira ordem em relação à concentração de monómero, tendo o peso molecular do polímero que variar com a conversão (x) consoante a equação 1.17.

$$M_n = M_{UR} \times \frac{[M]_0}{[I]_0} \times x \quad \text{ou} \quad DP_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times x \quad (1.17)$$

Onde  $M_n$  representa a média numérica do peso molecular.

### 1.3 Polimerização radicalar de transferência atómica (ATRP)

A polimerização radicalar por transferência atómica ou ATRP foi descoberta independentemente por Mitsuo Sawamoto,<sup>(12)</sup> Jin-Shan Wang e Matyjaszewski.<sup>(13)</sup> A ATRP está mecanisticamente relacionada com a adição radicalar por transferência atómica mediada por metais de transição. Entre as publicações sobre ATRP, mais de 80% são com o cobre como metal de transição em complexos de coordenação/organometálicos, o que é atribuído à sua versatilidade e fácil implementação. Em estudos feitos com cobre, os ligandos contendo azotos coordenados ao metal mostraram maior eficiência que os ligandos contendo oxigénio, enxofre ou fósforo. No entanto, uma combinação entre estes e o azoto pode resultar num complexo eficiente. Em ATRP, teoricamente, a actividade aumenta quanto maior for o número de azotos ligados ao metal.

O sistema de ATRP é composto por um complexo de coordenação/organometálico ( $M_t^{(m, m+1)}/L$ ) e um iniciador, usualmente halogenetos de alquila, (R-X).<sup>(14)</sup> O processo de transferência de electrão da esfera interna é a base do ATRP. O iniciador ou a espécie dormente/espécie protegida, (R-X/ $P_n$ -X) transfere o halogéneo, por cisão homolítica reversível, para o metal no estado de oxidação mais baixo ( $M_t^m/L$ ), oxidando-o para um estado de oxidação mais elevado ( $X-M_t^{m+1}/L$ ), desprotegendo o radical em propagação ( $P_n^*$ ), o qual reage com o monómero, propagando-se. A cadeia propagante ( $P_n^*$ ) desactiva-se reversivelmente, protegendo-se pela adição do radical halogéneo transferido da espécie metálica (X-

baixo.<sup>(15)</sup>

A figura 1.4 ilustra o mencionado acima de forma resumida.

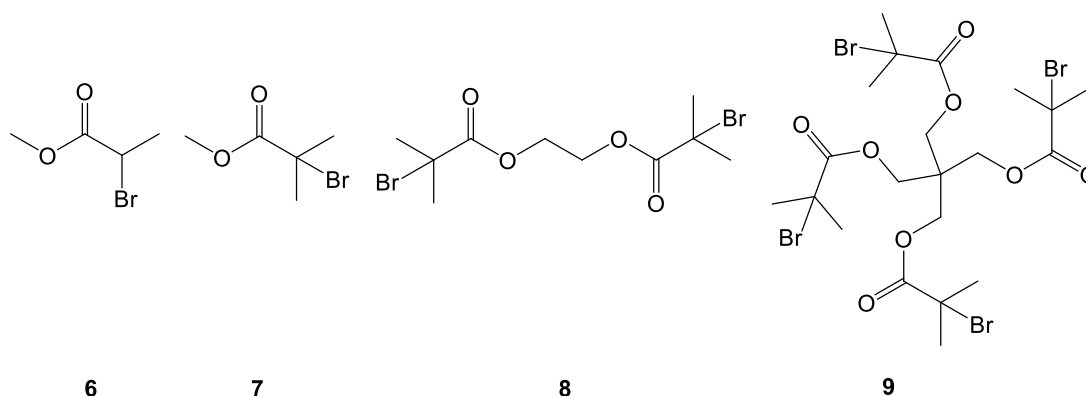


**Figura 1.4:** Representação esquemática do mecanismo de polimerização em ATRP.

Resumindo, o radical gera-se com uma constante cinética  $k_a$ , seguidamente reage com o monómero com uma constante  $k_p$ , e desactiva-se reversivelmente com uma constante  $k_d$ . Sendo a ATRP um processo radicalar, a espécie activa pode também terminar com uma constante  $k_t$ , mas com o decorrer da polimerização a probabilidade de ocorrer terminação irreversível diminui devido ao efeito do radical persistente, aumentando assim o tamanho da cadeia e a conversão. Consequentemente, o equilíbrio é fortemente desviado no sentido da espécie dormente. Como o processo de ATRP é um tipo de polimerização radicalar controlada, a reacção de transferência de cadeia é também minimizada, conseguida neste caso, pelo efeito do radical persistente.

O complexo de coordenação/organometálico tem de ter dois estados de oxidação separados por um electrão e ter afinidade com halogéneos, assim como, uma esfera de coordenação expansível que possa acomodar o halogéneo. O centro metálico tem também de complexar-se fortemente com o ligando. Em ATRP, o catalisador metálico é a chave para o sucesso da polimerização, pois é este que determina a constante de equilíbrio ( $k_a/k_d$ ) entre a espécie dormente e a espécie activa.

O iniciador em ATRP é um derivado de halogeneto de alquila R-X, onde os substituintes determinam os grupos terminais do polímero, daí ser importante a escolha do grupo R. Quanto ao halógeno, este tem que migrar rapidamente e selectivamente entre o complexo de coordenação/organometálico e a cadeia em crescimento para que a polimerização seja controlada, razão pela qual quanto maior for a facilidade da homólise da ligação R-X do iniciador, melhor será a eficiência do iniciador em ATRP.



**Figura 1.5:** Alguns exemplos de iniciadores radiculares comerciais em ATRP.

Como pode ser observado na figura 1.5, existem vários tipos de iniciadores radiculares. Os iniciadores **6** e **7** apresentam o efeito da substituição C-X, sendo que o iniciador **7** apresenta uma reactividade mais apropriada do que **6**, pois o iniciador **7** forma um radical terciário mais estável que o radical secundário gerado pelo iniciador **6**.

Os iniciadores radiculares podem também conter mais do que um átomo do halogéneo, como é o caso dos iniciadores **8** e **9**, que podem conduzir a diferentes arquitecturas e geometrias poliméricas. O iniciador **8** é precursor de copolímeros tribloco e o iniciador **9** de polímeros do tipo estrela.

Os iniciadores de ATRP também podem ser cloretos de alquilo, mas a energia da ligação R-Cl é maior que a energia de ligação R-Br.<sup>(16)</sup> O bromo apresenta uma afinidade pelos complexos de coordenação/organometálico maior do que o cloro, levando a que a eficiência dos iniciadores do tipo cloreto de alquilo seja mais baixa. Daí que o halogéneo mais usado nos iniciadores de ATRP seja o bromo.<sup>(17)</sup>

Partindo do mecanismo geral de ATRP, apresentado na figura 1.4 e nas equações 1.1 e 1.2 da iniciação apresentadas no capítulo de polimerização radicalar livre, podem estabelecer-se as equações para a formação de  $X-M_t^{m+1}/L$  e  $P_n^\bullet$  representadas por  $XM^\bullet$  e  $P^\bullet$  respectivamente.

$$\frac{d[XM^\bullet]}{dt} = k_a \times [PX] - k_d[P^\bullet][XM^\bullet] \quad (1.18)$$

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_a \times [PX] - k_d[P^\bullet][XM^\bullet] + R_i - k_t \times [P^\bullet]^2 \quad (1.19)$$

$R_i$  representa a velocidade da iniciação “convencional”, pois trata-se de iniciação espontânea do monómero e assume-se que seja constante. Quaisquer outras reacções secundárias e o tamanho da cadeia foram desprezados.

Resolvendo analiticamente as equações 1.18 e 1.19 obtém-se a equação 1.20.

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = \frac{d[XM^\bullet]}{dt} + R_i - k_t \times [P^\bullet]^2 \quad (1.20)$$

Admitindo a condição de equilíbrio e que a fração de cadeias mortas é desprezável tem-se:

$$[P^*][XM^*] = K \times [PX] = K \times [I]_0 \quad (1.21)$$

com:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (1.22)$$

Admitindo que  $[P^*] \ll [XM^*]$ , o sistema de equações **1.18-1.22** resulta na equação diferencial ordinária **1.23**.

$$\frac{d[XM^*]}{dt} = \frac{k_t \times (K \times [I]_0)^2 - R_i \times [XM^*]^2}{[XM^*]^2} \quad (1.23)$$

Integrando a equação **1.23**, obtém-se a equação **1.24**.

$$\ln \frac{(1+z)(1-z_0)}{(1-z)(1+z_0)} - 2(z - z_0) = bt \quad (1.24)$$

com:

$$z = \sqrt{\frac{R_i}{k_t \times K^2 \times [I]_0^2}} \times [M^*] \quad \text{e} \quad b = \sqrt{\frac{4 \times R_i^3}{k_t \times K^2 \times [I]_0^2}}$$

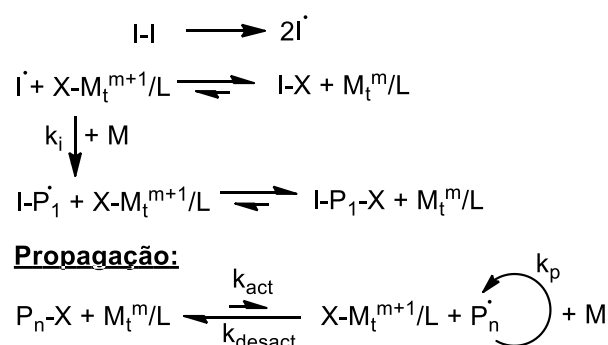
Para tempo infinito, ou seja, no limite do estado estacionário,  $R_i > 0$ ,  $[XM^*]_0 = 0$  e  $bt \gg 1$ , significando que  $R_p = k_p[P^*][M]$ , deduzida para polimerização radical livre convencional, a equação **1.24** toma a forma da equação **1.25**:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_t \times \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} \times t \quad (1.25)$$

### 1.3.1 Polimerização radicalar de transferência atômica reversa (ATRP reversa)

Neste tipo de polimerização parte-se do precursor do complexo de coordenação/organometálico no estado de oxidação mais elevado ( $X-M_t^{m+1}/L$ ) e de um iniciador de polimerização radical livre, como por exemplo o AIBN. Ao partir do complexo no estado de oxidação mais alto, este é mais estável.<sup>(18)</sup>

Na figura **1.6** apresenta-se esquematicamente o mecanismo de ATRP reversa.



**Figura 1.6:** Representação esquemática do mecanismo de ATRP reversa.

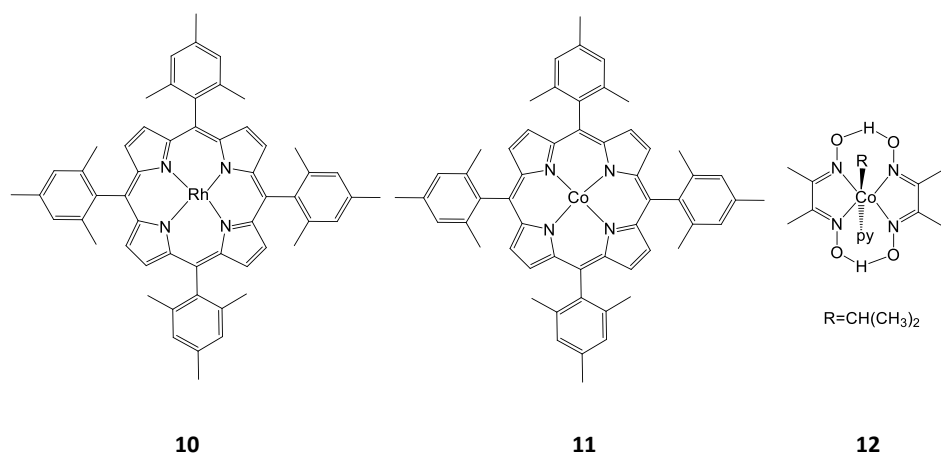
Ao contrário da ATRP, onde o processo de iniciação se dá por activação de um halogeneto de alquila com o metal ( $M_t^m/L$ ), em ATRP reversa a iniciação dá-se por decomposição térmica de um iniciador radicalar clássico, como se mostra no primeiro passo da figura 1.6. Os radicais ( $I^\bullet$ ) gerados, ou reagem com o complexo de coordenação/organometálico no estado de oxidação mais elevado ( $X-M_t^{m+1}/L$ ) para formar o complexo de coordenação/organometálico no estado de oxidação mais baixo ( $M_t^m/L$ ) e uma espécie dormente ( $I-X$ ) ou reagem com o monómero dando origem ao radical em propagação ( $I-P_1^\bullet$ ). Este radical desactiva-se rápida e reversivelmente por reacção com a espécie  $X-M_t^{m+1}/L$  formando a espécie  $M_t^m/L$  e a espécie dormente/protegida ( $I-P_1-X$ ).

Com o processo de iniciação forma-se o complexo de coordenação/organometálico no estado de oxidação mais baixo ( $M_t^m/L$ ) que reage com as cadeias com halogéneos terminais ( $I-X$  ou  $I-P_1-X$ ) tal como no processo de iniciação/propagação de ATRP.

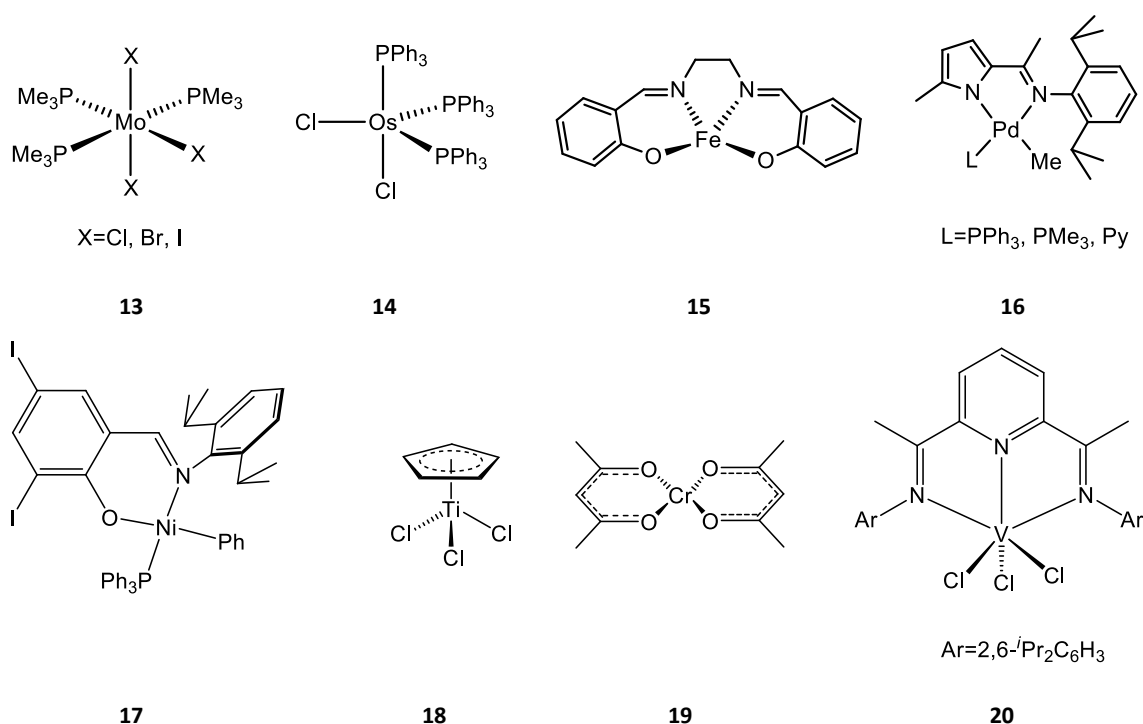
Uma das desvantagens do uso de ATRP reversa reside no facto de limitar a funcionalização dos grupos terminais do polímero, pois um dos grupos terminais é o resíduo do iniciador, o que desde logo limita a topologia dos polímeros que se podem preparar, sendo apenas possível preparar copolímeros lineares.

#### 1.4 Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos (OMRP)

O primeiro exemplo de OMRP foi reportado em 1992 por Wayland,<sup>(19)</sup> que usou um complexo metálico com base no ródio(II) (composto **10**). O trabalho mais desenvolvido nesta área tem sido feito com complexos de cobalto como centro metálico, sendo os primeiros sistemas à base de porfirinas<sup>(20)</sup> (composto **11**) e cobaloximas<sup>(21)</sup> (composto **12**). Com efeito, os complexos de cobalto têm sido as espécies mediadoras mais usadas em OMRP e, apesar do sucesso, o desenvolvimento de OMRP com outros metais tem sido lento. Mesmo assim existem desenvolvimentos com outros metais como por exemplo molibdênio(III) (composto **13**), ósmio(II) (composto **14**), ferro(II) (composto **15**), paládio(II) (composto **16**), níquel(II) (composto **17**), titânio(IV) (composto **18**), crômio(II) (composto **19**) e vanádio(V) (composto **20**).<sup>(22)</sup>



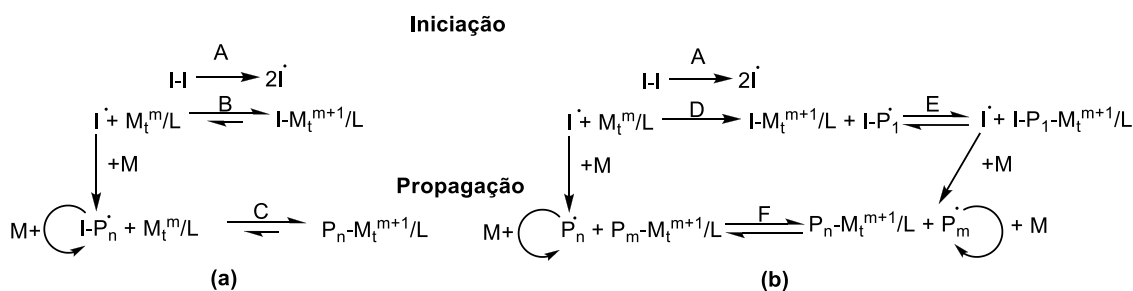
**Figura 1.7:** Exemplo dos primeiros de complexos de ródio(II) e de cobalto(II) utilizados em OMRP.



**Figura 1.8:** Alguns exemplos de complexos Testados em OMRP.

Neste tipo de polimerização é o complexo metálico que actua como agente dormente no equilíbrio de activação/desactivação, daí que a OMRP seja baseada numa cisão homolítica rápida e reversível da ligação metal-carbono. Este processo de polimerização tem dois tipos distintos de mecanismos, o mecanismo por Desactivação Reversível, onde o complexo metálico protege e desactiva reversivelmente o radical que se propaga, ou o mecanismo por Transferência Degenerativa (DT), onde o complexo metálico se transfere de uma cadeia dormente, desprotegendo-a, para outra em propagação, protegendo-a.<sup>(22)</sup>

Na figura 1.9 apresentam-se esquematicamente os dois mecanismos para melhor compreensão dos mesmos.



**Figura 1.9:** Representação esquemática dos mecanismos que podem ocorrer em OMRP: (a) *Desactivação Reversível*; (b) *Transferência Degenerativa*.

Em ambos os mecanismos da figura 1.9, os iniciadores usados são radicais convencionais, como por exemplo AIBN ou peróxidos. Estes, por cisão homolítica, geram os radicais que podem ou reagir com o monómero ou com o complexo metálico (A, B e D).

Quando a polimerização segue o mecanismo de *Desactivação Reversível*, a espécie activa encontra-se em equilíbrio com a espécie dormente mas, neste caso, a espécie que protege a espécie dormente ( $P_n-M_t^{m+1}/L$ ) é o próprio complexo metálico no estado de oxidação mais elevado. Uma concentração baixa de radicais em propagação garante um controle do peso molecular e uma dispersividade baixa, logo, o equilíbrio favorecido deve ser no sentido da formação da ligação metal-carbono, que desactiva reversivelmente e protege a espécie em propagação. Assim sendo, o controle é conseguido pelo efeito do radical persistente. O radical gerado na iniciação pode reagir com o monómero e iniciar a polimerização ou reagir reversivelmente com o metal formando uma ligação metal-carbono fraca (B). A propagação continua até que o radical em propagação ( $I-P_n^{\bullet}$ ) se desactiva reversivelmente ao reagir com o complexo metálico ( $M_t^m/L$ ), formando a espécie dormente ( $P_n-M_t^{m+1}/L$ ) (C).<sup>(23)</sup>

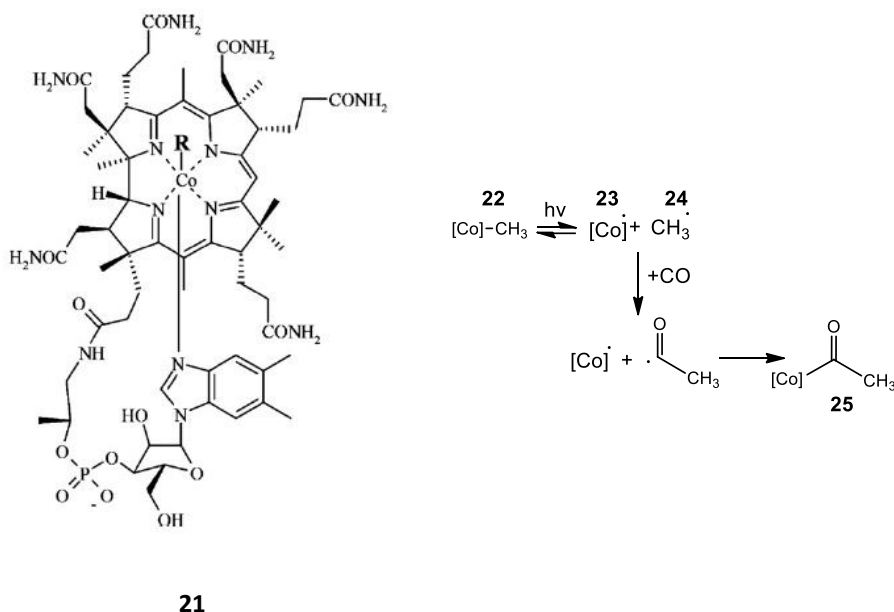
No caso em que a polimerização segue o mecanismo de *Transferência Degenerativa*, a velocidade de polimerização é desprezável até a concentração de radicais exceder a concentração inicial do complexo metálico. O radical gerado no passo de iniciação (A) pode ou reagir com o metal irreversivelmente para formar a espécie dormente (D), ou reagir com o monómero e dar início à propagação da cadeia. Neste caso, o controle do peso molecular não é conseguido através do efeito do radical persistente, mas sim pela troca do complexo metálico, no estado de oxidação mais alto, actuando como agente de transferência entre uma espécie dormente ( $P_m-M_t^{m+1}/L$ ) e um radical em propagação ( $P_n^{\bullet}$ ) (F).

Em ambos os processos é necessário ter em conta a transferência catalítica de cadeia (CCT), uma reacção secundária que interfere com o crescimento da cadeia. Este é um processo que conduz a polimerização não controlada e corresponde à eliminação de um hidreto metálico da espécie dormente com terminação da cadeia polimérica. Ao contrário das diferentes polimerizações radiculares controladas, o número de cadeias poliméricas em crescimento não depende da quantidade de iniciador.

A polimerização por CCT produz cadeias curtas, nomeadamente oligómeros em que o peso molecular é independente da conversão.

#### 1.4.1 Polimerização Radicalar Mediada por Complexos de cobalto (CMRP)

Como mencionado anteriormente, o cobalto é o metal mais estudado nos sistemas de OMRP e sendo CMRP uma das áreas de estudo neste trabalho, será relevante abordar a história deste tema de forma mais detalhada. A polimerização por CMRP segue os mesmos mecanismos de OMRP. Em CMRP a desactivação reversível do sistema é conseguida, pela reacção do radical em propagação com o complexo de cobalto(II) ( $M_t^m/L$ ), formando a espécie dormente de cobalto(III) ( $P_n-M_t^{m+1}/L$ ) com uma ligação Co-C. Um dos primeiros exemplos de CRP de monómeros acrílicos com complexos de cobalto(III) foi em 1994 por Wayland, onde os ligandos do complexo eram uma porfirim e um grupo alquilo.<sup>(20)</sup> Esta descoberta advém dos estudos feitos nos anos 80 com os modelos da molécula da vitamina B12 ou cobalamina, que demonstravam a reversibilidade da cisão homolítica da ligação Co-C e consequente efeito do radical persistente (PRE) como se pode verificar na figura 1.10.

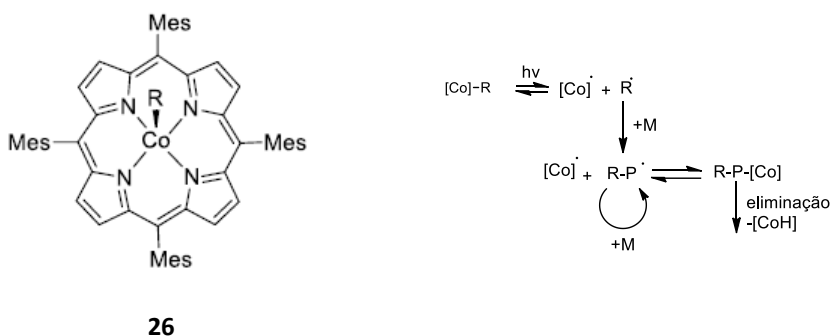


**Figura 1.10:** Representação da molécula de cobalamina, à esquerda, e efeito PRE, à direita, que ocorre com a adição de CO.

O complexo de metilcobalamina **21** gera, por tratamento fotolítico, um radical persistente **23**, o radical do complexo de cobalto e um radical transiente, o radical metílico **24**, que, apesar da propensão em participar em reacções de acoplamento cruzado, formando etano, não é o produto maioritário, pois, o radical metílico por reacção de adição com o monóxido de carbono no meio e posterior reacção com o radical persistente forma a acetilcobalamina **25**. Este facto confirma o carácter do cobalto(II) ao agir

como radical persistente e o potencial da espécie alquil-Cobalto(III) como fonte de radicais para reacções de adição.<sup>(24)</sup>

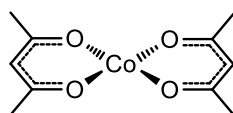
Como mencionado acima os estudos feitos com cobalamina, permitiram a primeira polimerização controlada de monómeros acrílicos em 1994 com o complexo de Cobalto(III) que se apresenta na figura 1.11.



**Figura 1.11:** Complexo [CoR(TMP)] utilizado na CMRP de acrilatos e respectivo mecanismo de polimerização.

Como podemos observar na figura 1.11, tanto o complexo de cobalto(III) como o mecanismo pelo qual ocorre a polimerização são idênticos aos do exemplo anterior da cobalamina, com a diferença de que em vez da adição da molécula de monóxido de carbono, se tem a adição de uma molécula de monómero e terminação do polímero com eliminação de hidrogénio-β da cadeia polimérica para o metal, formando um hidreto de cobalto.

Apesar do sucesso da polimerização, que apresentava um elevado controle do peso molecular nos poliacrilatos obtidos, esta parecia estar restrita apenas à polimerização de monómeros acrílicos. Apenas 10 anos mais tarde, foi reportado por Jérôme *et al.* o primeiro exemplo de polimerização de um monómero não acrílico, o acetato de vinilo, mediada pelo complexo **27** de cobalto(II), contendo ligandos bis(acetilacetato), que provou um eficiente controle na polimerização.<sup>(25)</sup> Este avanço foi de extrema importância, pois a polimerização controlada do acetato de vinilo tinha sido até então um desafio devido à alta reactividade deste monómero, resultante de uma fraca estabilização electrónica por parte dos substituintes.

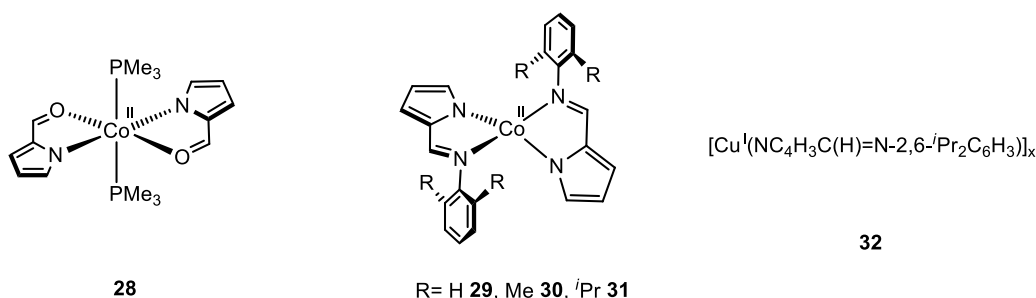


**Figura 1.12:** Complexo [Co<sup>II</sup>(acac)<sub>2</sub>], utilizado na CMRP de acetato de vinilo.

A polimerização controlada do acetato de vinilo, mediada pelo complexo de cobalto **27**, foi um incentivo forte no desenvolvimento da polimerização radicalar mediada por complexos organometálicos e particularmente nos complexos de cobalto em CMRP.

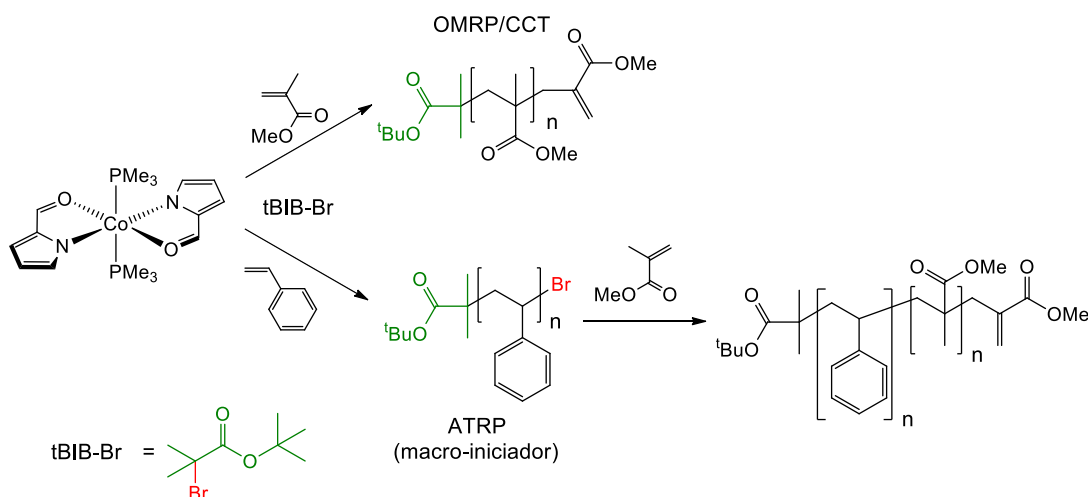
## 1.5 Sistemas de estudo e objectivos da tese

O grupo de investigação junto do qual foi feito este trabalho propôs este estudo de polimerização radicalar, na sequência das publicações anteriores onde se anteviam complexos com a reactividade adequada para o efeito. Entre 2007 e 2014 o grupo publicou quatro artigos com a síntese e a caracterização de vários complexos de cobalto(II) contendo dois ligandos bidentados 2-formilpirrolilo<sup>(26)</sup> ou 2-(N-arilimino)pirrolilo<sup>(27,28)</sup> e de um complexo cobre(I) contendo um ligando 2-(N-arilimino)pirrolilo.<sup>(29)</sup>



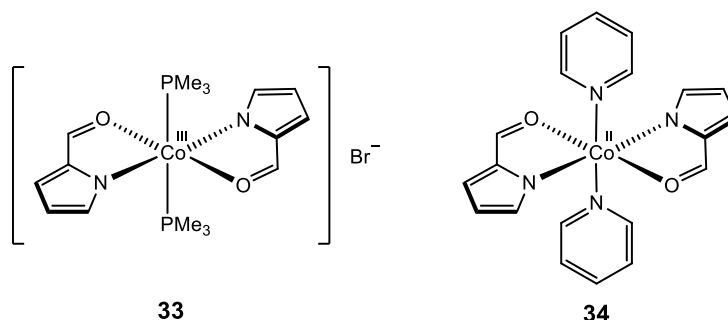
**Figura 1.13:** Complexos de cobalto(II) e de cobre(I) testados em polimerização radicalar controlada. Os complexos 29-32 foram testados no presente trabalho.

O complexo **28** foi já abordado em polimerização radicalar controlada no grupo de investigação.<sup>(30)</sup> Demonstrou-se activo e controlou o peso molecular do MMA, via mecanismo de CMRP, e do estireno, via mecanismo ATRP, apresentados na figura 1.14. Com efeito, conseguiu-se preparar um copolímero dibloco, pela adição sequencial de estireno e de MMA. Começou-se pela polimerização de estireno, formando o macro-iniciador, o qual iniciou a polimerização de MMA na presença do complexo **28**, que actua como mediador, originando o copolímero que se apresenta na figura 1.14.



**Figura 1.14:** Mecanismo de polimerização de MMA, de Estireno e de copolimerização em bloco para formar o poli(estireno-*b*-MMA), iniciadas pelo sistema composto pelo complexo **28** e iniciador radicalar  $\alpha$ -Bromoisobutirato de *tert*-butilo (tBIB-Br).

Na sequência deste trabalho, o grupo isolou também um complexo de cobalto(III) obtido a partir do composto **28**, que foi oxidado com uma quantidade estequiométrica do iniciador **35** (ver estrutura abaixo), gerando o complexo catiónico de Co(III) **33**, de estrutura semelhante a **28**, mas contendo um anião  $\text{Br}^-$  (figura 1.15). Foi também sintetizado um composto de Co(II) isoestrutural com **28**, mas contendo piridina (Py) em vez de  $\text{PMe}_3$  (composto **34**), a partir da reacção de  $\text{CoCl}_2$  com 2 equivalentes de 2-formilpirrolilo de sódio na presença de excesso de piridina.



**Figura 1.15:** Outros complexos de cobalto que, neste trabalho, foram testados em polimerização radicalar controlada.

Na presente dissertação, definiu-se como objectivos o estudo do comportamento dos complexos **29-34** como potenciais mediadores de polimerização radicalar controlada.

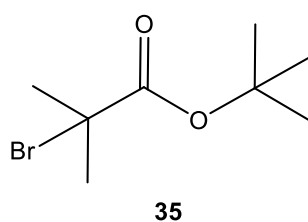
Os complexos **29, 30, 31** de cobalto e **32** de cobre são espécies tetraédricas de 15 e 14 electrões de valência respectivamente, tendo os três primeiros estado de oxidação +2 e o último estado de oxidação +1, podendo qualquer deles sofrer oxidação de um electrão (+2 para +3, no caso do Co, ou +1 a +2, no caso do Cu). Sendo estes complexos insaturados, quer os centros metálicos de cobalto quer os de cobre poderão acomodar um ligando extra de carácter radicalar, oxidando-se.

O complexo **33** é octaédrico e tem 18 electrões de valência, encontrando-se num estado de oxidação +3. Pode sofrer uma redução para um estado de oxidação +2 formando assim um complexo sobre-saturado de 19 electrões com tendência para que o átomo de cobalto volte a atingir a saturação electrónica de 18 electrões. Este complexo, por estar num estado de oxidação +3 e conter ligandos relativamente lábeis em solução, como é o caso da trimetilfosfina, é um candidato a mediador em ATRP reversa.

Por fim, o complexo **34** é isoestrutural com o complexo **28**, sendo ambos octaédricos, de 19 electrões de valência, num estado de oxidação +2, e com possibilidade de sofrer oxidação para o estado de oxidação +3. Para ambos os casos, os complexos são sobre-saturados, com 19 electrões de valência e, tal como o complexo **28** após redução, o complexo **34** poderia potencialmente oxidar-se para atingir uma camada de valência saturada de 18 electrões, e a ser eficiente num processo de transferência de um electrão. Adicionalmente ao facto de ambos terem disponibilidade de estados de oxidação consecutivos, estes contêm ligandos lábeis em solução (trimetilfosfina e a piridina), tornando-os também potenciais candidatos aptos para processos de acoplamento radicalar por transferência

atômica, tal como verificado anteriormente com o complexo **28**.<sup>(30)</sup> Seria então interessante estudar comparativamente a influência que um ligando menos doador, como a piridina no complexo **34**, na polimerização de monómeros como o estireno ou o MMA, quer em termos de actividade quer no controle do peso molecular.

Após a escolha dos sistemas a estudar, procedeu-se à selecção do iniciador radicalar. De entre os iniciadores comerciais utilizados em ATRP, seleccionou-se o  $\alpha$ -bromoisobutirato *tert*-butilo (**35**), já usado anteriormente, pois esteve na origem do complexo **33**. Para além disso, por cisão homolítica da ligação C-Br, forma um radical terciário bastante estável. Este iniciador permite também sintetizar polímeros onde o grupo terminal é o bromo, o que permite a funcionalização terminal do polímero ou variar a sua arquitectura.



**Figura 1.16:**  $\alpha$ -Bromoisobutirato de *tert*-butilo: iniciador radicalar comercial de ATRP usado neste trabalho.



## 2. Discussão e Resultados:

Neste trabalho são estudados quatro sistemas, o primeiro e o quarto à base de cobalto(II), o segundo de cobalto(III) e o terceiro de cobre(I) com comportamentos bem diferentes, tanto na actividade do sistema, como no controle do peso molecular dos polímeros obtidos, como se poderá observar ao longo deste trabalho.

### 2.1 Síntese dos precursores de ligandos e caracterização dos complexos:

#### 2.2.1 Ligandos:

Para a síntese do precursor de ligando 2-formilpirrole fez-se reagir a dimetilformamida (DMF), usada como solvente, com oxicloreto de fósforo, para gerar o cloreto de acilo *in situ*.<sup>(31)</sup>

Ao adicionar o pirrole ao cloreto de acilo, este reage por substituição electrófila aromática na posição adjacente ao azoto, pois esta é a posição que melhor estabiliza a carga positiva por ressonância.

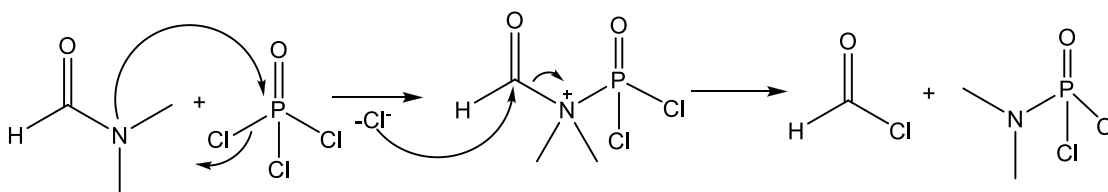


Figura 2.1: Passos da síntese do cloreto de acilo.

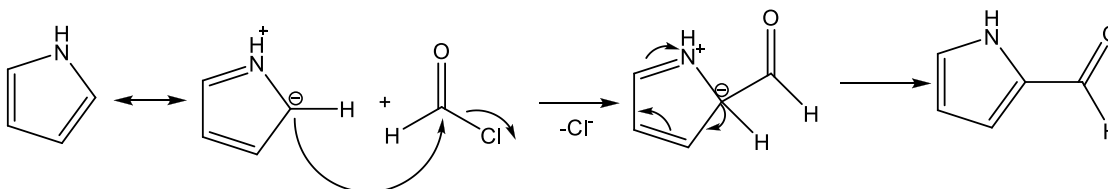
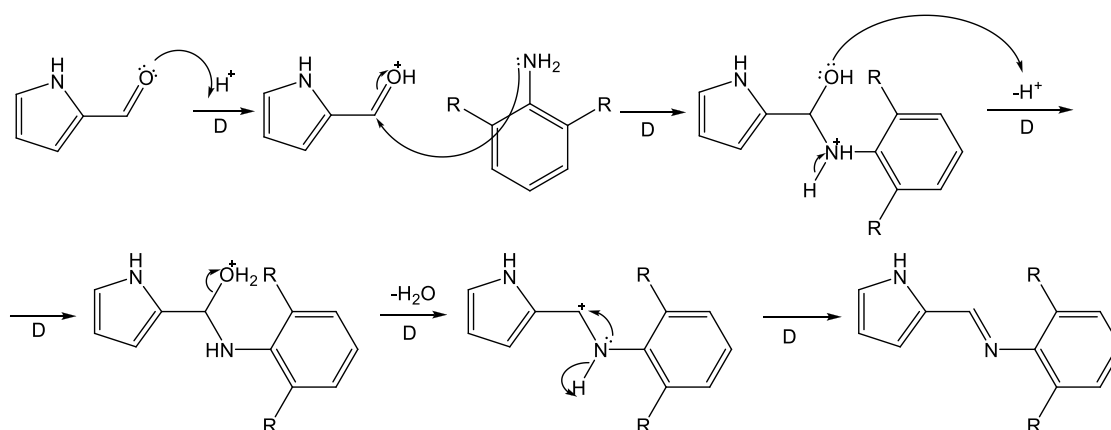


Figura 2.2: Passos da síntese do 2-formilpirrole.

Para preparar os precursores de ligando 2-formiminopirrole seguiu-se o procedimento da literatura,<sup>28</sup> fazendo-se a condensação do 2-formilpirrole com a amina adequada (anilina, 2,6-dimetilanilina e 2,6-diisopropilanilina) e uma quantidade catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico, bem como uma pequena quantidade de MgSO<sub>4</sub>, para deslocar o equilíbrio na formação da imina, por absorção da água formada na reacção.



**Figura 2.3:** Passos da reacção de condensação, (R=H, CH<sub>3</sub>, <sup>i</sup>Pr).

## 2.2.2 Complexos:

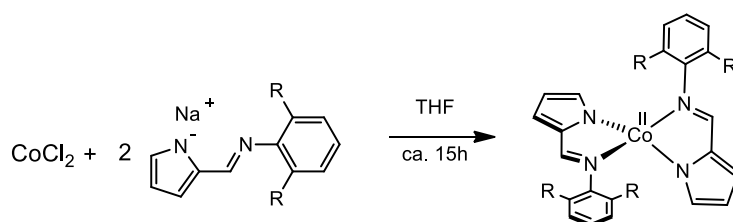
Os materiais de partida de cobalto e de cobre foram, respectivamente, o CoCl<sub>2</sub> anidro e CuBr, pois apresentam o estado de oxidação desejado para a síntese dos complexos de cobalto(II) e de cobre(I).

Tal como indicado na literatura,<sup>(26-29)</sup> os complexos foram preparados reagindo o cloreto de cobalto, ou brometo de cobre, dependendo do metal desejado para o complexo, com o sal de sódio do ligando adequado. O sal de sódio do ligando foi sintetizado por desprotonação do precursor de ligando neutro com hidreto de sódio.

Recorre-se ao sal de sódio para coordenar o ligando ao cobalto ou cobre, pois esta reacção leva à precipitação de NaCl de forma irreversível.

### 2.1.2.1 Complexos de cobalto (II) com ligandos 2-formiminopirrolilo:

Na figura 2.4 apresenta-se a reacção do sal de sódio do ligando com a fonte de cobalto(II).

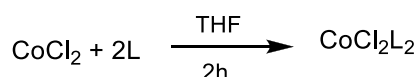


**Figura 2.4:** Representação esquemática da preparação do complexo por reacção de CoCl<sub>2</sub> com os sais de sódio do ligando 2-formiminopirrole, onde R representa H, Me ou <sup>i</sup>Pr.

A síntese desta família de complexos foi realizada tal como descrita na literatura.<sup>(28)</sup>

### 2.1.2.2 Complexos de cobalto(II) e cobalto(III) com ligandos 2-formilpirrolilo, trimetilfosfina ou piridina:

Para a preparação dos complexos partiu-se do cloreto de cobalto anidro, onde L representa trimetilfosfina.

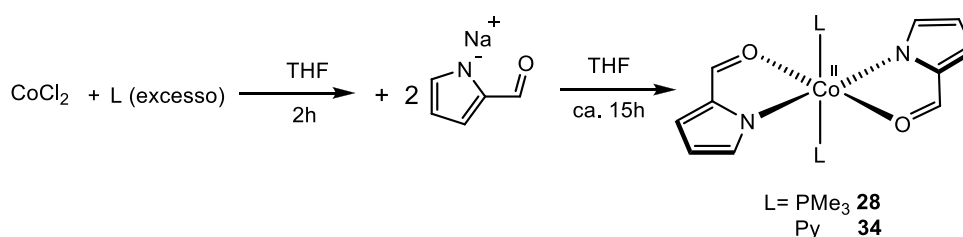


**Figura 2.5:** Método usado para a preparação do aduto de cobalto, onde L representa  $\text{PMe}_3$ .

O complexo  $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]$ , onde L representa  $\text{PMe}_3$ , foi preparado *in situ* por adição gota-a-gota de uma solução de 1 M de  $\text{PMe}_3$  em tolueno a uma suspensão de  $\text{CoCl}_2$  em THF, numa razão  $\text{PMe}_3:\text{CoCl}_2$  de 3:1, a  $-20^\circ\text{C}$ , e deixando reagir durante 2h. A suspensão apresentava uma cor azul escura.

No caso do complexo com L= piridina, que também foi preparado *in situ* por adição gota-a-gota de piridina à suspensão de  $\text{CoCl}_2$  em THF, usando uma razão piridina:  $\text{CoCl}_2$  de 10:1, a  $-80^\circ\text{C}$ , e deixando reagir durante 10-20 min, a suspensão apresentava uma cor rosa.

Para ambos os casos adicionou-se o sal de sódio do ligando ao aduto de cobalto como se mostra na figura 2.6:

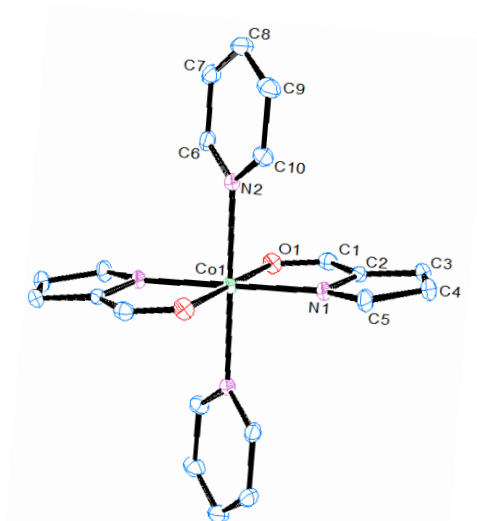


**Figura 2.6:** Síntese dos complexos de cobalto(II), onde L representa trimetilfosfina (**28**) ou piridina (**34**).

O precursor do complexo de cobalto(III) **28** foi extraído com *n*-hexano e guardado a  $-20^\circ\text{C}$  a fim de cristalizar. Obteve-se um sólido microcristalino acastanhado.

O complexo de cobalto(II), com L igual a piridina (**34**), foi extraído com tolueno e guardado também a  $-20^\circ\text{C}$ , de modo a cristalizar. Obteve-se um sólido cristalino castanho, o qual se caracterizou por difracção de raios-X, por análise elementar e medida de susceptibilidade magnética pelo método de Evans.

A estrutura cristalina deste complexo é formada por dois ligandos 2-formilpirrolilo e duas piridinas coordenadas ao centro metálico, formando uma geometria octaédrica. As piridinas estão em posições axiais *trans* uma e os ligandos 2-formilpirrolilo encontram-se no plano equatorial sem apresentar grandes distorções.

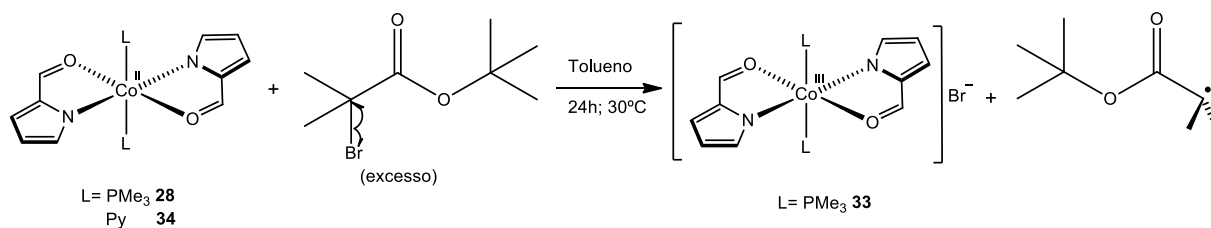


**Figura 2.7:** Diagrama ORTEP III do complexo **34** usando elipsóide com 50% probabilidade. Os hidrogénios foram omitidos para melhor clareza.

**Tabela 2.1:** Distâncias e ângulos das ligações escolhidas para o complexo **34**.

| Distâncias (Å) |       | Ângulos (°) |        |
|----------------|-------|-------------|--------|
| N1-C2          | 1.379 | N1-C2-C1    | 117.43 |
| N1-C5          | 1.340 | O1-C1-C2    | 122.43 |
| C3-C2          | 1.409 | C3-C2-C1    | 132.68 |
| C3-C4          | 1.377 | N1-C2-C3    | 109.87 |
| C5-C4          | 1.410 | C2-C3-C4    | 106.36 |
| C1-C2          | 1.408 | C5-C4-C3    | 106.53 |
| O1-C1          | 1.248 | N1-C5-C4    | 110.97 |
| Co1-N1         | 2.065 | C5-N1-C2    | 106.26 |
| Co1-O1         | 2.167 | N1-Fe1-O1   | 79.86  |
| Co1-N2         | 2.173 | N2-Fe1-N1   | 89.14  |
|                |       | N2-Fe1-O1   | 87.98  |

As tentativas de oxidação dos complexos de cobalto(II), foram efectuadas adicionando-se uma solução de uma quantidade estequiométrica de  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, em tolueno, aos precursores **28** ou **34**.



**Figura 2.8:** Síntese do complexo catiónico de cobalto(III) **33** ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ).

O complexo catiónico **33** precipitou em tolueno, tendo sido extraído e concentrado em diclorometano, tendo-se subsequentemente feito uma dupla camada com *n*-hexano. Guardou-se a -20 °C a fim de precipitar o complexo resultante **33**, que foi analisado por espectroscopia de RMN, confirmando a sua estrutura. Foi efectuada uma tentativa de síntese do complexo catiónico equivalente com L= piridina, utilizando a mesma metodologia, mas tendo conduzido a produtos incaracterizáveis.

### 2.1.2.3 Complexo de cobre(I) com ligando 2-fomiminopirrolilo:

Na figura 2.9 apresenta-se a reacção do sal de sódio do ligando com o brometo de cobre(I).

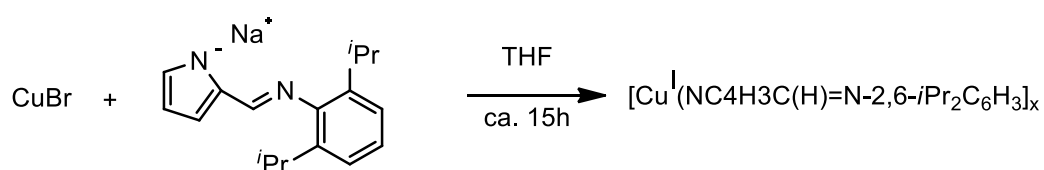


Figura 2.9: Representação esquemática da preparação do complexo

A síntese deste complexo foi realizada tal como descrita na literatura.<sup>(29)</sup> De modo a confirmar a estrutura do complexo analisou-se o espectro RMN de <sup>1</sup>H do composto.

### 2.1.2.4 Tentativas de síntese de outros complexos:

Tentou-se sintetizar sem sucesso o complexo **36** (figura 2.10), partindo da síntese da literatura<sup>(29)</sup> com um ligando piridina, em vez do ligando PMe<sub>3</sub>, partindo de [FeCl<sub>2</sub>].

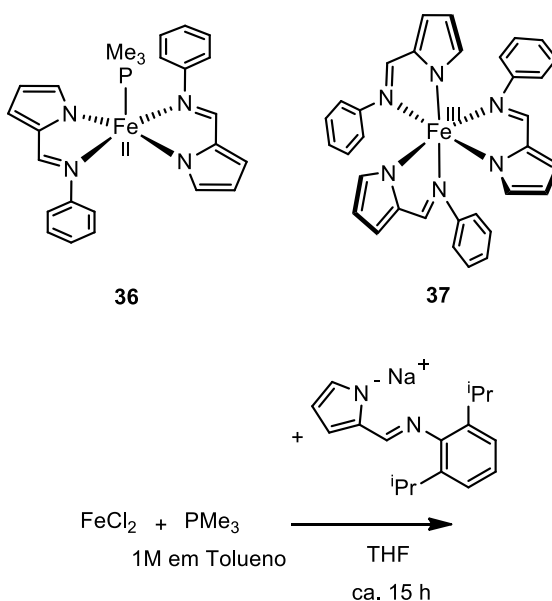
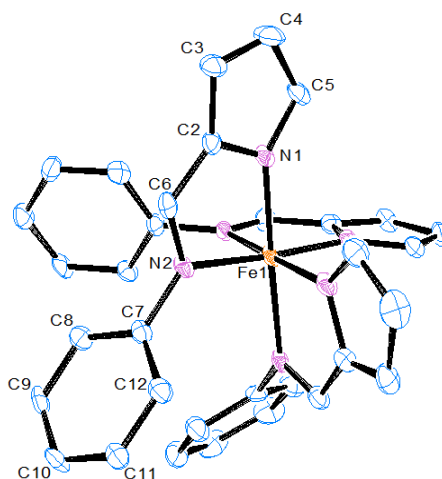


Figura 2.10: Representação esquemática do complexo de ferro pretendido **36**, e produto secundário caracterizado por difracção de raio-x, complexo **37** e respectiva síntese.

O aduto de ferro, foi preparado *in situ* por adição gota-a-gota de uma solução de 1 M de trimetilfosfina em tolueno a uma suspensão de FeCl<sub>2</sub> em THF, numa razão PMe<sub>3</sub>: FeCl<sub>2</sub> de 3:1, a -80 °C, e deixando reagir durante 2h. Adicionou-se o sal de sódio do ligando gota-a-gota ao aduto de ferro e deixou-se reagir durante a noite. Lavou-se com *n*-hexano, extraiu-se com éter etílico e guardou-se a -20 °C a fim de cristalizar. Precipitaram cristais pretos em pequena quantidade, correspondendo ao complexo **37** (figura 2.10), os quais foram caracterizados por difracção de raios-X, figura 2.11. Precipitaram também cristais vermelhos que não eram adequados para análise por difracção de raios-x e um pó amorfo vermelho/castanho que não era representativo.



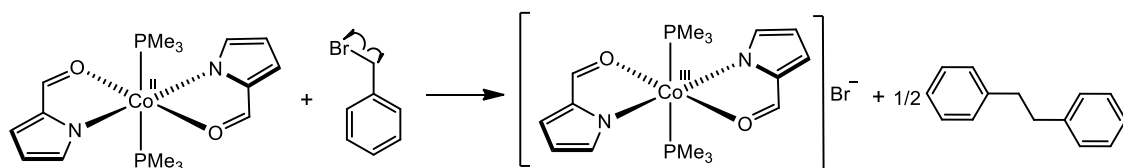
**Figura 2.11:** Diagrama ORTEP III do complexo **37** usando elipsóides com 50% de probabilidade. Os hidrogénios foram omitidos para melhor clareza.

A estrutura molecular deste complexo é octaédrica em torno do átomo de Fe, contendo três ligandos de 2-formiminopirrolilo coordenados de forma bidentada ao centro metálico, onde todas as ligações Fe1-N<sub>pirrole</sub> estão *trans* em relação às ligações Fe1-N<sub>imino</sub>.

**Tabela 2.2:** Distâncias e ângulos das ligações escolhidas para o complexo **37**.

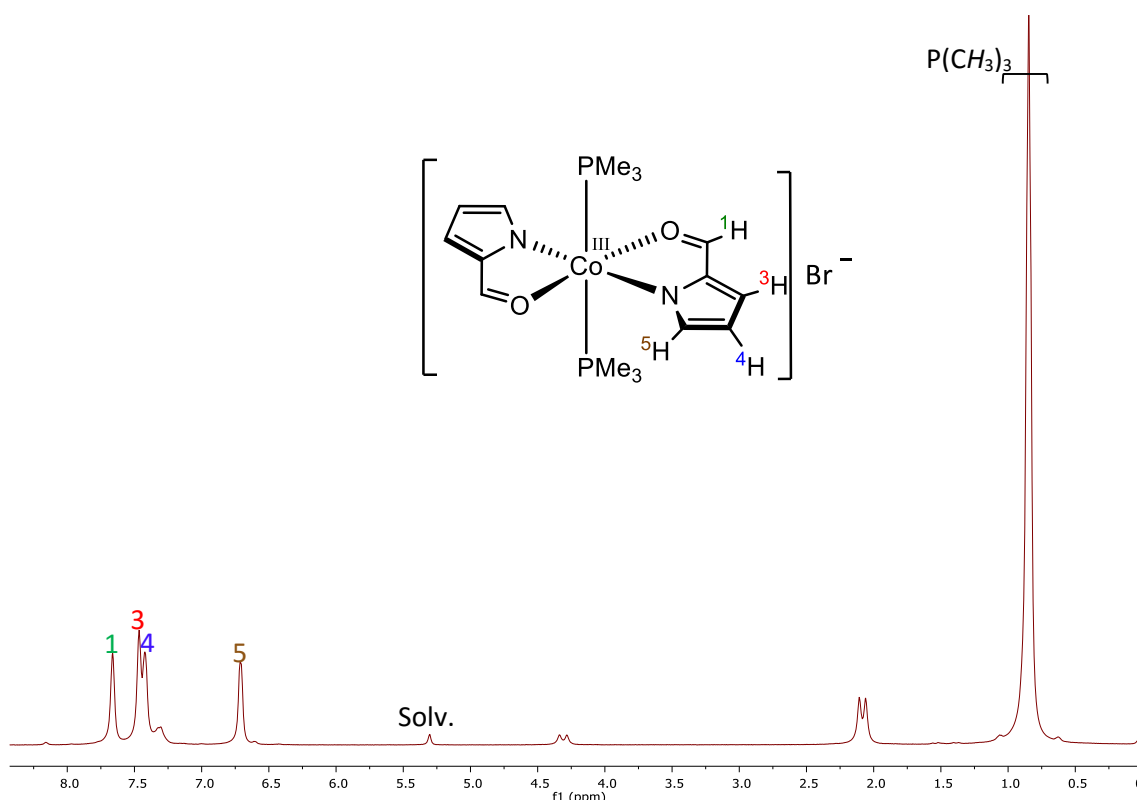
| <b>Distância (Å)</b> | Ligando 1 | Ligando2 | Ligando 3 | <b>Ângulos (°)</b> | Ligando 1 | Ligando2 | Ligando 3 |
|----------------------|-----------|----------|-----------|--------------------|-----------|----------|-----------|
| N1-C2                | 1.380     | 1.383    | 1.389     | C6-N2-C7           | 120.08    | 119.13   | 120.36    |
| N1-C5                | 1.335     | 1.345    | 1.335     | N1-C2-C6           | 113.58    | 113.40   | 113.22    |
| C3-C2                | 1.392     | 1.392    | 1.403     | N2-C6-C2           | 118.05    | 117.59   | 117.37    |
| C3-C4                | 1.367     | 1.391    | 1.386     | C3-C2-C6           | 137.11    | 137.30   | 136.42    |
| C5-C4                | 1.395     | 1.395    | 1.408     | N1-C2-C3           | 109.20    | 109.22   | 110.33    |
| C6-C2                | 1.406     | 1.400    | 1.401     | C2-C3-C4           | 106.50    | 106.44   | 105.23    |
| N2-C6                | 1.296     | 1.302    | 1.304     | C5-C4-C3           | 107.55    | 107.26   | 107.71    |
| N2-C7                | 1.429     | 1.431    | 1.441     | N1-C5-C4           | 109.74    | 109.72   | 110.23    |
| Fe1-N1               | 1.923     | 1.917    | 1.913     | C5-N1-C2           | 107.00    | 107.36   | 106.50    |
| Fe1-N2               | 1.997     | 2.006    | 1.999     | N1-Fe1-N2          | 81.92     | 81.26    | 81.37     |

De acordo com um procedimento da literatura,<sup>[32]</sup> tentou sintetizar-se o complexo **33** oxidando o complexo **28** com brometo de benzilo em vez do  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo (figura 2.12).



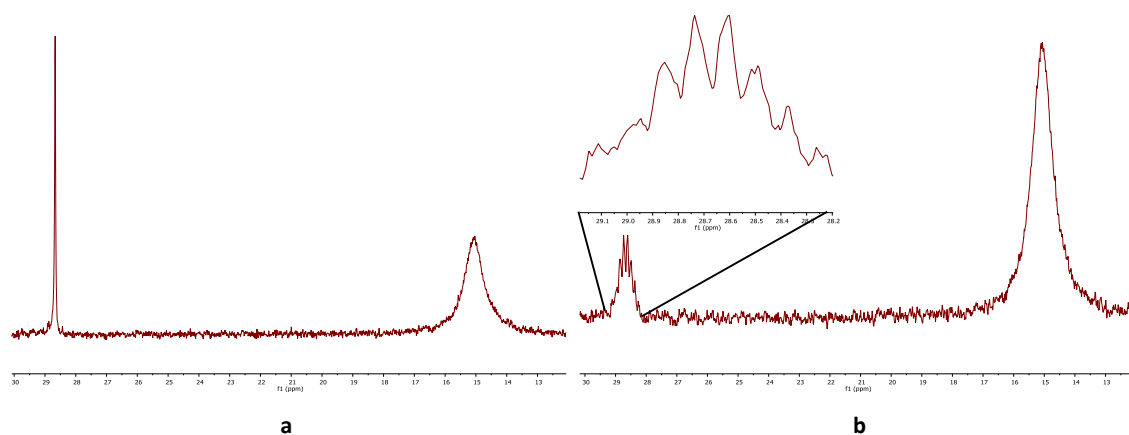
**Figura 2.12:** Tentativa de síntese alternativa do complexo **33**.

De modo a analisar se a síntese tinha resultado no produto desejado, efectuou-se a análise de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ , que se encontra na figura **2.13**.



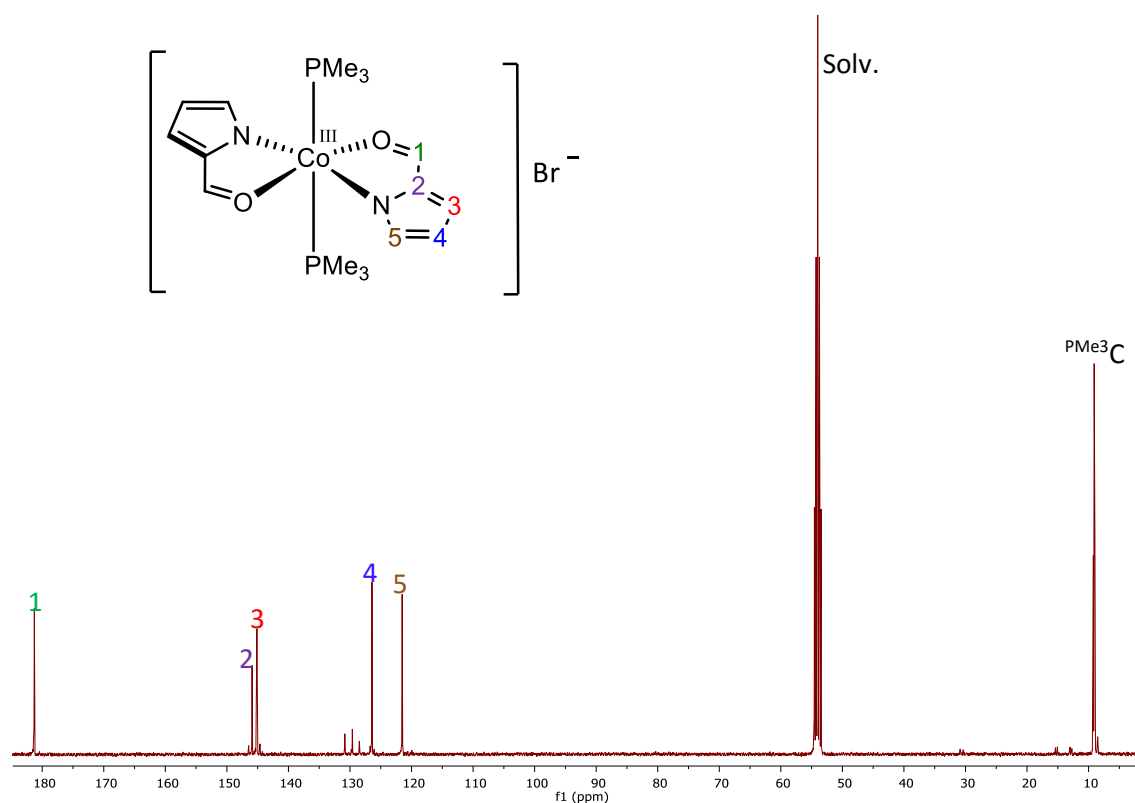
**Figura 2.13:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **33** obtido da síntese da figura **1.12** (400 Hz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

O espectro da figura **2.13**, referenciado em relação à ressonância prótio-residual de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a 5.32 ppm),<sup>(33)</sup> permite atribuir as ressonâncias do composto, entre 0.50 e 1.28 ppm o tripleto dos prótons da trimetilfosfina, as ressonâncias centradas a 6.71, 7.42 e 7.47 ppm são respectivamente os prótons ligados a C5, C4 e C3 dos anéis pirrólico, e a ressonância centrada a 7.66 ppm pertence ao próton do grupo formil. Este espectro apresenta também dois doubletos e uma ressonância alargada de um ou mais produtos secundários, o primeiro doubleto entre 1.91 e 2.27 ppm e o segundo doubleto entre 4.13 e 4.20 ppm, a ressonância alargada encontrando-se entre 7.39 e 7.27 ppm. Na figura **2.14** apresentam-se os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (a) e de  $^{31}\text{P}$  (b).



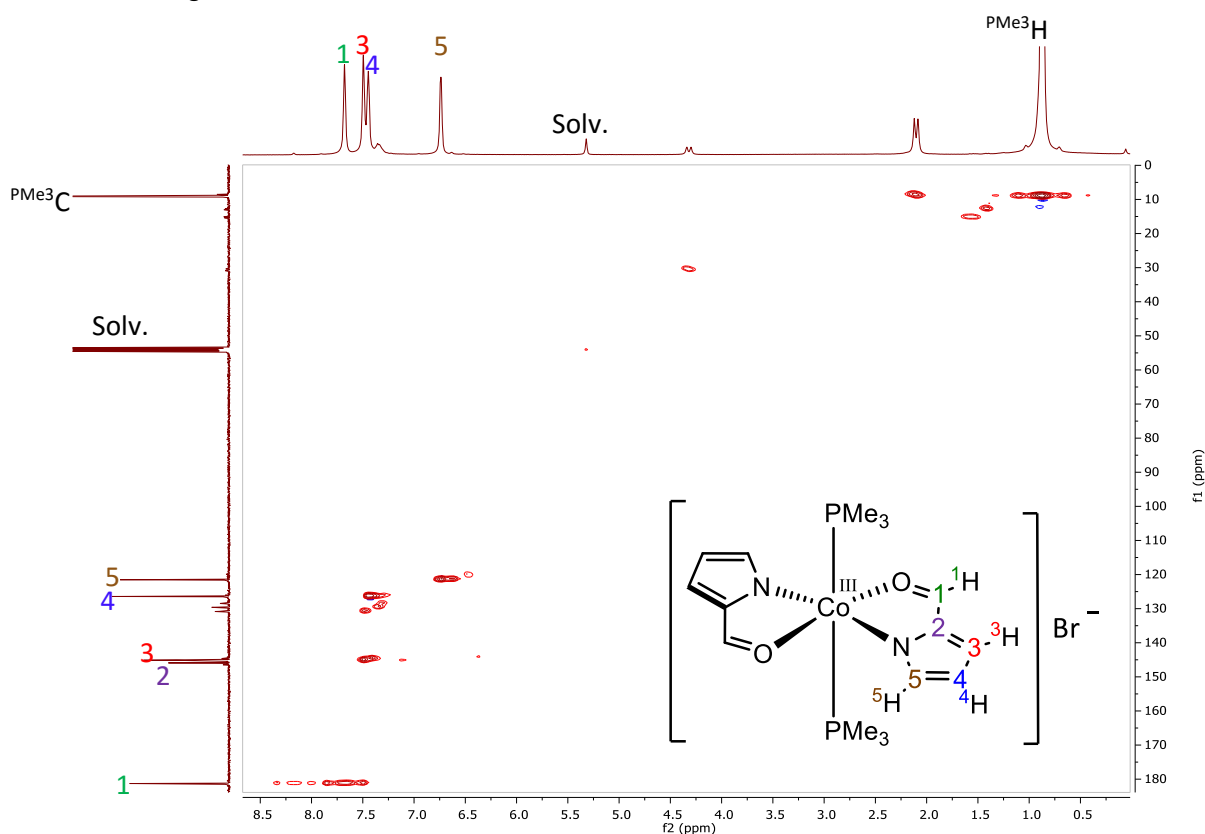
**Figura 2.14:** Espectros de RMN de: (a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e (b)  $^{31}\text{P}$  do complexo **33** obtido na síntese da figura 1.12 (161.98 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Os espectros de  $^{31}\text{P}$  apresentado na figura 2.14 permitem atribuir dois produtos de fósforo diferentes, no espectro **a** de fósforo desacoplado ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ), o primeiro a 28.67 ppm correspondente ao fósforo da trimetilfosfina coordenada ao metal e o segundo, a 15.04 ppm, ao produto secundário da reacção. No espectro **b**, de  $^{31}\text{P}$ , observa-se na ampliação um acoplamento particular. De forma a conhecer o produto secundário, realizou-se um espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  e uma correlação HSQC  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  que se apresentam nas figuras 2.15 e 2.16 respectivamente.



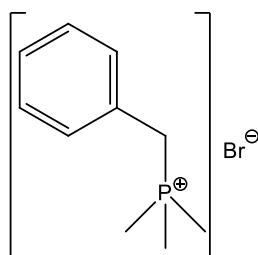
**Figura 2.15:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do complexo **33** obtido da síntese da figura 1.12 (100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Ao analisar o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  da figura 2.15, verificam-se três ressonâncias pertencentes às impurezas que não se conseguiram eliminar. A primeira ressonância situa-se entre 130.95 e 130.74 ppm, a segunda situa-se de 129.67 a 129.54 ppm e a terceira de 128.53 a 128.34 ppm. De modo a interpretar os resultados obtidos da análise dos espectros da figura 2.13-2.15, e a tentar conhecer a impureza, apresenta-se na figura 2.16 o espectro de RMN-2D HSQC de  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ , que possibilita o estudo das interações entre as ressonâncias dos prótons ( $^1\text{H}$ ) e o carbono respectivo ( $^{13}\text{C}$ ) a que se encontra ligado.



**Figura 2.16:** Correlação  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HSQC) do complexo **33** obtido da síntese da figura 1.12 (400 Hz, 25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Da análise do espectro da figura 2.16, observa-se que as ressonâncias de  $^{13}\text{C}$  de 129.67 a 129.54 ppm e de 128.53 a 128.34 ppm apresentam correlação com as ressonâncias dos prótons ( $^1\text{H}$ ) entre 7.39 a 7.27 ppm, que podem ser atribuídas a um grupo arilo benzílico, fragmento do brometo de benzilo. No espectro de  $^1\text{H}$ , a ressonância de 2.22 a 2.00 ppm, apresenta uma interação com um carbono minoritário de 8.62 a 8.47. Como a ressonância carbono minoritário referido encontra-se perto da ressonância do carbono da trimetilfosfina coordenada ao metal, e como há duas espécies de fósforo, pode provavelmente atribuir-se a grupos metilo do fósforo da impureza. O duplete do espectro de  $^1\text{H}$  entre 4.25 a 4.40 está relacionado com a ressonância do espectro de  $^{13}\text{C}$  de 30.92 a 30.30 ppm, o que poderá representar um carbono metilénico. Como os dobletos do espectro de  $^1\text{H}$ , apresentam uma integração relativa ( $^{\text{PMe}_3}\text{H}:\text{PhCH}_2$ ) de 9:2, pode suportar-se esta hipótese. Logo, o fragmento do radical do carbono primário da cisão homolítica do brometo de benzilo pode ter reagido com a trimetilfosfina originando o sal de fosfónio **38** apresentado na figura 2.17.



**Figura 2.17:** Possível impureza formada na síntese da figura 2.12.

## 2.2 Panorama inicial de reactividade do sistema em polimerização:

Este trabalho teve como objectivo estudar a reactividade do sistema para diferentes condições operatórias, pois a polimerização radicalar mediada por complexos metálicos apresenta um grande número de graus de liberdade.

As reacções de polimerização foram realizadas sob atmosfera inerte de azoto, já que em geral estes complexos oxidam-se na presença de oxigénio e/ou humidade e desactivam o sistema mediador.

### 2.2.1 Sistema à base de complexos de cobalto(II) com ligandos 2-formiminopirrolilo:

A reactividade do sistema era desconhecida, pelo que se fizeram alguns testes preliminares para determinar a viabilidade do sistema.

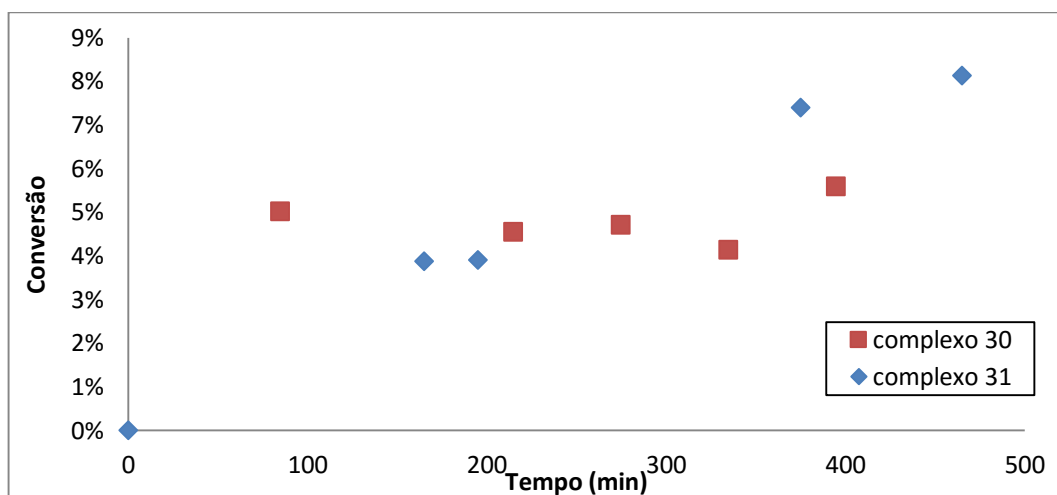
As reacções de polimerização foram realizadas em tolueno, pois todos os componentes do sistema são solúveis neste solvente, que não participa em reacções secundárias neste tipo de reacções e tem uma volatilidade ideal, isto é, tem um ponto de ebulição suficientemente elevado (cerca de 110 °C), para as reacções de polimerização.

Começou por testar-se a polimerização do MMA e do estireno a 70 °C, com todos os componentes do sistema (MMA, complexo  $[\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NC}_6\text{H}_5)_2]$  **29** e iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo), usando uma razão molar monómero:complexo:iniciador de 500:1:1. Ao fim de 7.5 h, este sistema não apresentava sinais de polimerização para nenhum dos monómeros. Decidiu então, usar-se o complexo para o  $[\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  **30** e seguidamente o  $[\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  **31**, mantendo as condições mencionadas anteriormente. Ao fim do tempo de reacção, estes sistemas apresentavam um pequeno sinal de polimerização mas apenas para o caso em que o monómero era o MMA, não apresentando quaisquer sinais de polimerização para o caso em que o monómero era o estireno.

Foram tiradas alíquotas periódicas, de modo a estudar a conversão ao longo do tempo. A conversão foi calculada a partir da fórmula 2.1, onde  $m_M$ , representa a massa de monómero no instante inicial:

$$conv = \frac{m_{polimero} \times \frac{V_{reaccional}}{V_{aliquota}}}{m_M} \quad (2.1)$$

Como pode observar-se na figura 2.18, o complexo 30 parece desactivar-se, pois não há um aumento da conversão com o tempo, como seria expectável. Já para o caso do complexo 31 existe um aumento da conversão com o tempo, apesar de a conversão ser relativamente baixa.



**Figura 2.18:** Representação gráfica da conversão de MMA em função do tempo para a razão (monómero:complexo:iniciador) 500:1:1 e a 70 °C.

Com a equação 1.25 que se deduziu no capítulo 1 e, atendendo a que  $[M] = (1-x)[M]_0$ , pela definição de conversão, pode escrever-se a equação 2.2, a qual permite elucidar a cinética de propagação, ou seja, a velocidade a que se adicionam novas moléculas de monómero à cadeia em propagação.

$$-\ln(1-x) = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} \times t \quad (2.2)$$

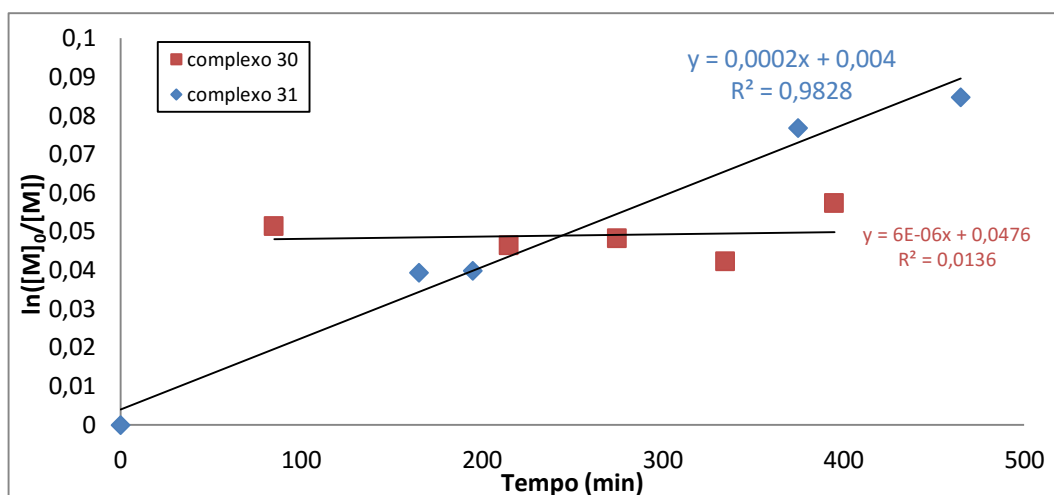
em que:

$$k'_p = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} \quad (2.3)$$

Da igualdade 2.3 e da equação 1.25 já mencionada pode concluir-se:

$$-\ln(1-x) = \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) \quad (2.4)$$

Com as equações 2.3 e 2.4 pode obter-se os resultados representados no gráfico da figura 2.19.



**Figura 2.19:** representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  função do tempo para a polimerização do MMA com uma razão (monómero:complexo:iniciador) 500:1:1 e a 70 °C.

Como se pode observar na figura 2.19, o complexo 31 apresenta uma boa correlação com a equação 2.4. O valor do declive da recta representa  $k'_p$ , constante cinética aparente da reacção de propagação da cadeia. É de notar também que o valor da ordenada na origem é próxima de zero. Estes factos permitem concluir que o sistema se comporta segundo uma cinética de primeira ordem, condição necessária mas não suficiente para que a polimerização apresente um comportamento controlado. Já o complexo 30 aparenta ter-se desactivado no decorrer da reacção de polimerização, pois, apresenta um declive próximo de zero.

Por esta família de complexos não apresentar resultados satisfatórios, pois os seus complexos, ou não eram activos (complexo 29), ou, sendo activos, desactivavam-se passado pouco tempo de reacção (complexo 30), ou a actividade era muito baixa (complexo 31), decidi terminar-se os estudos para esta família medindo os pesos moleculares por GPC e a taticidade do polímero por RMN de  $^1\text{H}$ , continuando os estudos desta dissertação com outros complexos, nomeadamente o complexo catiónico de cobalto(III) 33.

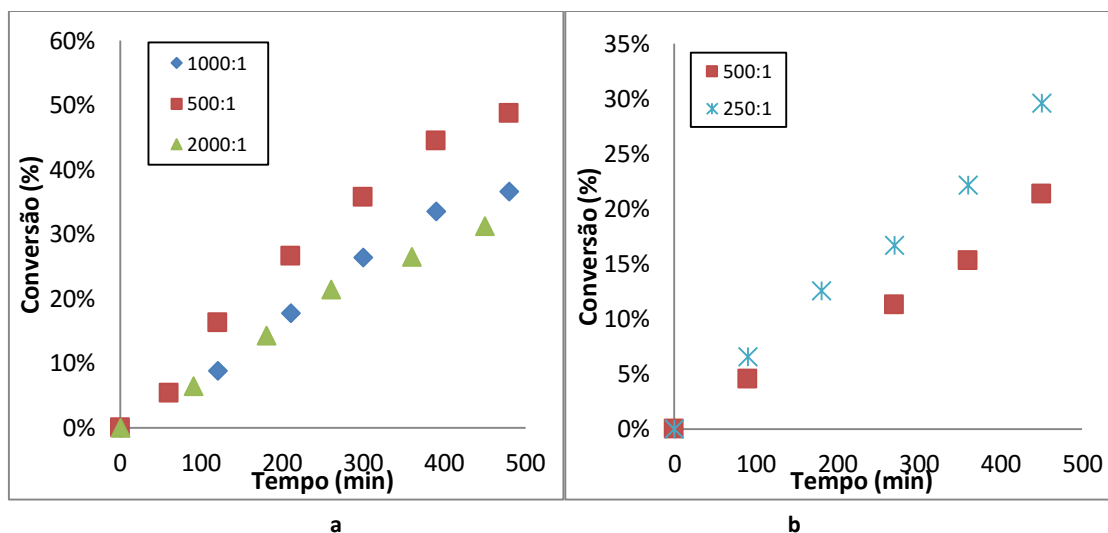
## 2.2.2 Sistema à base do complexo catiónico de cobalto(III) com ligandos 2-formilpirrolilo, trimetilfosfina e contra-íão brometo

Este sistema de cobalto(III) catiónico (complexo 33), é obtido a partir de um outro já estudado (o complexo neutro 28 de Co(II)) mencionado no capítulo 1, dado que 33 foi isolado como espécie precipitada no meio reaccional das polimerizações mediadas pelo complexo 28 e  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, em tolueno. Apesar de a sua actividade ser desconhecida pressupôs-se que teria uma actividade semelhante, daí que o primeiro teste preliminar fosse com uma razão monómero: complexo de 500:1 e 50 °C, para o MMA, e de 500:1 a 70°C, para o estireno. É de notar que neste sistema, ao contrário do sistema de cobalto(II) já estudado,<sup>(30)</sup> não há a necessidade da adição de iniciador radicalar para que seja activo na polimerização de MMA ou de estireno.

As reacções de polimerização deste sistema, foram realizadas em 1,2-dicloroetano, pois o complexo só é solúvel em solventes polares halogenados, tendo este solvente um ponto de ebulição suficientemente elevado (84 °C) face às temperaturas utilizadas nas reacções de polimerização.

Os ligandos de ambos os sistemas mencionados, complexos **28** e **33**, são iguais, pelo que não se realizaram novos brancos, assumindo então os resultados previamente obtidos para **28**.<sup>(30)</sup> Resumidamente, para o MMA tinham sido efectuado um branco apenas com o monómero e outro com o monómero e o precursor de ligando 2-formilpirrole, ambos a 90 °C, não se verificando a ocorrência de polimerização. Para o estireno testou-se, também, só o monómero a 70 °C e a 90 °C, verificando-se que apenas a 90 °C é que ocorreu auto-iniciação térmica do estireno com uma conversão de 7% ao fim de 6 h.

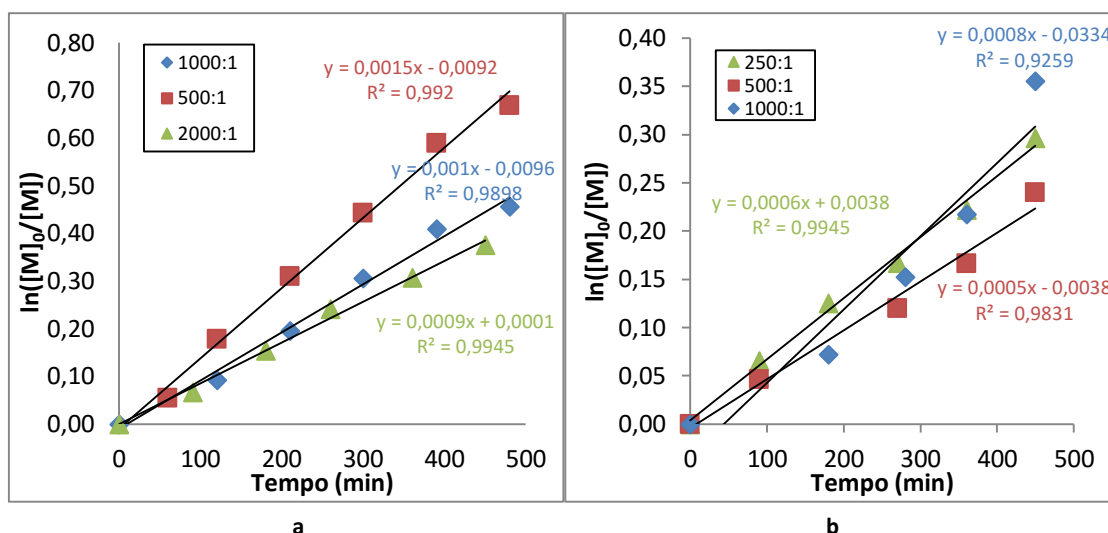
Na figura **2.19** apresentam-se os gráficos com a conversão em função do tempo para as reacções de polimerização variando a razão monómero:complexo **33**.



**Figura 2.20:** Representação gráfica da conversão em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para diferentes razões molares monómero:complexo **33**.

Como podemos observar da figura **2.20** quer para o MMA, gráfico **a**, quer para o estireno gráfico **b**, a actividade aumenta com a diminuição da razão do monómero, pois a concentração do complexo é maior e logo pode iniciar mais cadeias, aumentando assim a conversão. Pode também observar-se que a conversão é sempre maior para o caso do MMA.

Na figura **2.21** apresentam-se os correspondentes gráficos com  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo para as reacções de polimerização variando a razão molar monómero:complexo **33**.



**Figura 2.21:** Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para diferentes razões monômero:complexo **33**.

Da figura **2.21** constata-se que todas as rectas apresentam um bom ajuste à equação **2.4**, através dos respectivos coeficientes de correlação. Pode observar-se também que o valor das ordenadas na origem são próximas de zero. Logo, este sistema, apresenta uma cinética de primeira ordem que poderá indiciar um comportamento de polimerização controlada.

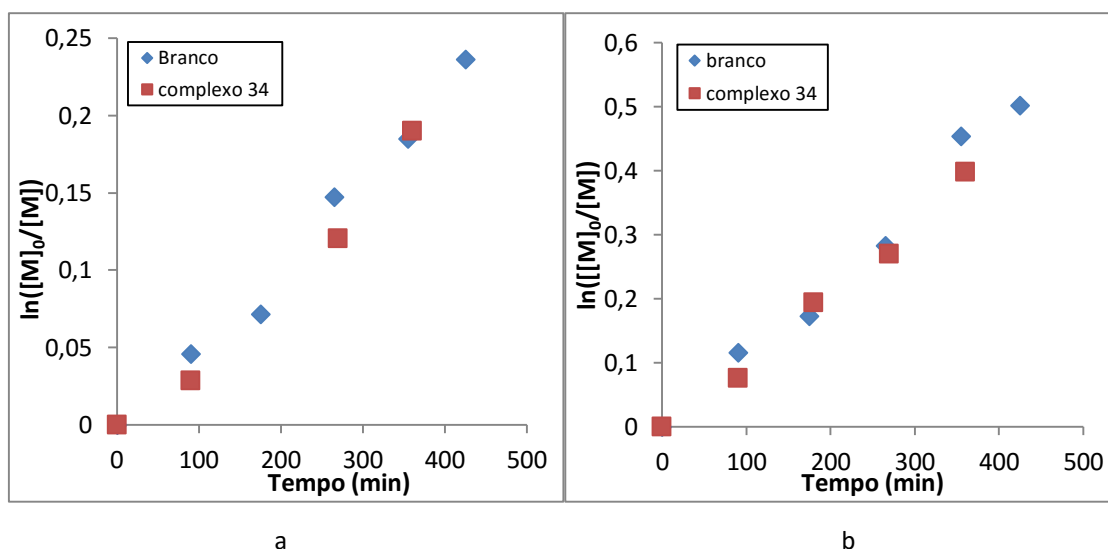
Nos estudos de polimerização mencionados, para o caso do MMA a razão solvente:monómero foi de 2:1 de modo a evitar o efeito de gel ou efeito de Trommsdorff.<sup>(34)</sup> Este efeito deve ser minimizado, pois faz aumentar a viscosidade da solução, podendo ocorrer picos térmicos de auto-aceleração devido à reacção de polimerização ser controlada difusionalmente.

### 2.2.3 Sistema à base do complexo de cobre(I) com ligando 2-formiminopirrolilo

Este sistema foi testado em polimerização radicalar controlada por ATRP, não se demonstrando activo na polimerização quer do MMA quer do estireno. Possivelmente devido à interacção com o iniciador radicalar, o complexo de Cu(I) **32** oxidou-se a cobre(II), formando o composto  $[Cu^{II}(NC_4H_3C(H)=N-2,6-Pr_2C_6H_3)_2]$ . Esta hipótese será abordada em mais detalhe adiante neste trabalho.

### 2.2.4 Sistema à base de complexos de cobalto(II) com ligandos 2-formilpirroilo e piridina

Este sistema à base do complexo de Co(II) **34** foi testado em polimerização controlada do MMA a 50 °C e do estireno a 70 °C para uma razão monômero:complexo **34**:iniciador de 500:1:1, iniciada pelo  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo (*i.e.* condições ATRP), não apresentando quaisquer evidências de polimerização. Decidiu então testar-se para as mesmas temperaturas e razões molares a polimerização dos mesmos monómeros, mas assumindo que o controle seria assegurado pelo mecanismo de CMRP, utilizando AIBN como iniciador. Fizeram-se ainda os brancos correspondentes à polimerização apenas com AIBN. Os resultados da polimerização e os respectivos brancos são apresentados na figura **2.22**, de modo a analisar se o complexo teve influência na cinética da polimerização.



**Figura 2.22:** Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo para a polimerização do: (a) MMA a 50 °C; e (b) estireno a 70 °C, para a razão molar monómero:complexo **34**:iniciador de 500:1:1.

Da cinética da polimerização do MMA e do estireno não se observam quaisquer diferenças em relação ao branco da polimerização do respectivo monómero. Seria de esperar que cineticamente a velocidade de polimerização diminuísse se ocorresse algum controle por um mecanismo de CMRP, visto que o equilíbrio deste deve ser deslocado para o lado da espécie dormente, para que ocorra controle da polimerização. De modo a garantir se houve ou não algum controle analisou-se a variação do peso molecular em função da conversão (ver abaixo no capítulo **2.4.3**).

Para este sistema testou-se também a polimerização de acetato de vinilo em CMRP, usando AIBN como iniciador, pois na literatura existem exemplos de CMRP deste monómero com sistemas semelhantes.<sup>(35)</sup> No presente caso, o complexo foi inibidor da reacção de polimerização de acetato de vinilo, já que o branco feito em condições de polimerização radicalar livre (apenas com AIBN) revela a ocorrência de polimerização.

Mais adiante neste trabalho apresentar-se-ão as hipóteses pelas quais este sistema, que potencialmente poderia ser activo à semelhança do complexo **28**, é de facto inactivo.

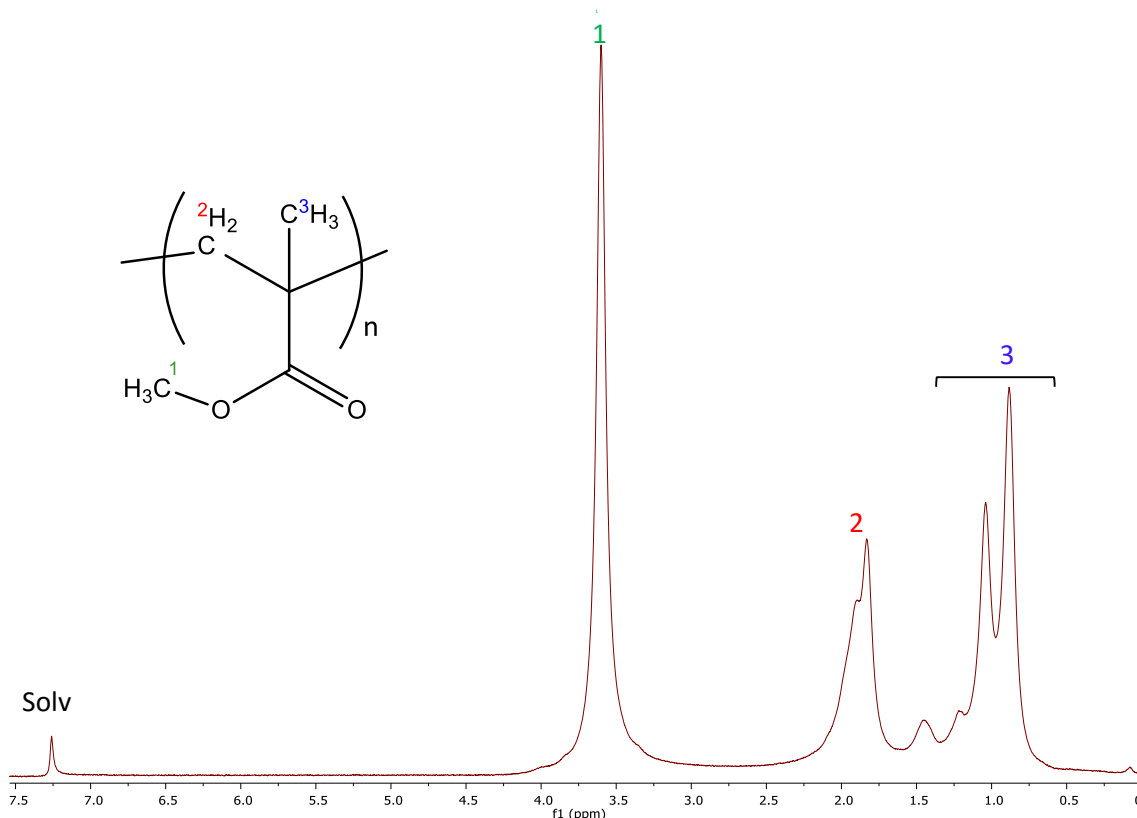
## 2.3 Microestrutura dos homopolímeros obtidos:

### 2.3.1 Poli(metacrilato de metilo)

A taticidade dos polímeros pode ser observada por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , a taticidade pode ser observada no próton  $\alpha$ -metilo ( $\text{CH}_3$ ), pois, apesar destes prótons serem equivalentes, a influência do campo magnético gerado pelos grupos vizinhos assimétricos divide o sinal em três tríades (mm, mr, rr). Em  $\text{CDCl}_3$ , os prótons metílicos do grupo éster ( $-\text{COOCH}_3$ ) não são sensíveis às sequências, no entanto, em benzeno o sinal divide-se em tríades devido à solvatação dos grupos carboxilato do polímero.

#### 2.4.1 Sistema à base dos complexos de cobalto(II) com ligando 2-formiminopirrolilo:

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresentado na figura 2.23 corresponde ao PMMA obtido na polimerização de MMA com o complexo **31** para a razão molar monómero:complexo **31**:iniciador de 500:1:1 a 70 °C, ao fim de 3 horas e 15 minutos de polimerização, pois, esta alíquota era a que apresentava o  $M_n$  mais baixo.

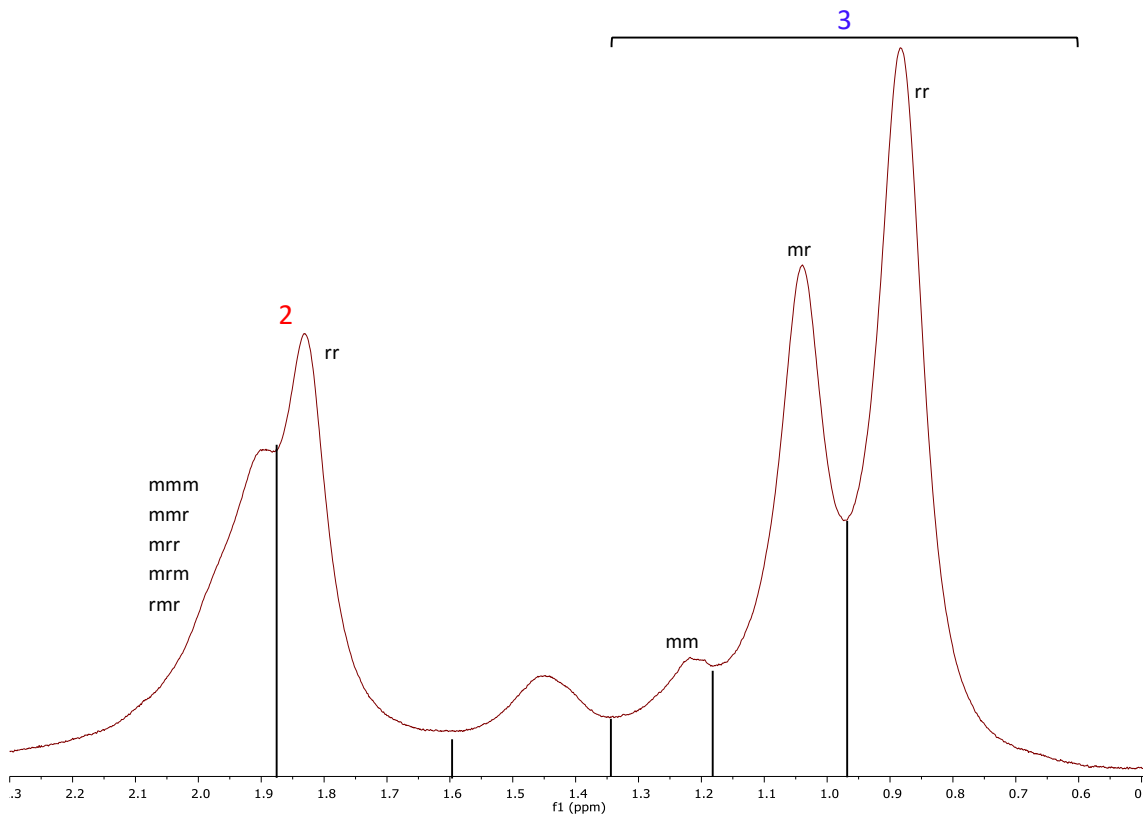


**Figura 2.23:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA obtido em reação de polimerização com razão molar monómero:complexo **31**:iniciador de 500:1:1, a 70°C (300 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro representado na figura 2.23, referenciado em relação à ressonância prótio-residual de  $\text{CDCl}_3$  (singuleto a 7.26 ppm),<sup>(33)</sup> permite atribuir o singuleto dos prótons metílicos do grupo éster a 3.6 ppm. Entre 0.5 e 2.5 ppm é a zona das ressonâncias dos prótons metílicos do grupo  $\alpha$ -metilo, ligado ao carbono quiral da cadeia, que são sensíveis às tríades, bem como a zona dos prótons metilénicos da cadeia. A figura 2.24 representa uma ampliação desta mesma zona.

As integrações relativas das ressonâncias dos prótons do grupo  $\alpha$ -metilo (3), metilénicos (2) e do grupo metilo do éster (1) deveriam integrar respectivamente 1.5:1:1.5. Das integrações feitas no espectro da figura 2.23 obtém-se uma razão semelhante 1.53:1:1.53. Estes pequenos desvios podem ser devidos à contaminação com matéria paramagnética, proveniente do metal e do sistema de iniciação

e/ou de sobreposição das ressonâncias dos prótons, dos grupos terminais do polímero, como por exemplo o grupo *tert*-butilo do fragmento do iniciador.



**Figura 2.24:** Ampliação do espectro da figura 2.23 na zona entre 0.5 e 2.5 ppm

Da figura 2.24 pode observar-se na zona entre 0.6 e 1.35 ppm três zonas correspondentes aos prótons do grupo α-metilo, a primeira entre 1.33 e 1.18 ppm com máximo a 1.22 ppm corresponde à tríade mm, que é a mais desblindada, a segunda entre 0.97 e 1.18 ppm corresponde às tríades mr e rm e a terceira, entre 0.6 e 1.18, corresponde à tríade rr.

De forma a poder calcular o índice de sindiotacticidade (*P<sub>r</sub>*) tem que se ter em conta a equação 2.5, condição de normalização das tríades e a equação 2.6, relação entre díades e tríades.<sup>(36,37)</sup>

$$P_{mm} + P_{mr} + P_{rr} = 1 \tag{2.5}$$

$$P_r = P_{rr} + 0.5 P_{mr} \tag{2.6}$$

Na tabela 2.4 apresentam-se as fracções molares das tríades, que resultam da integração relativa das ressonâncias normalizadas para a unidade.

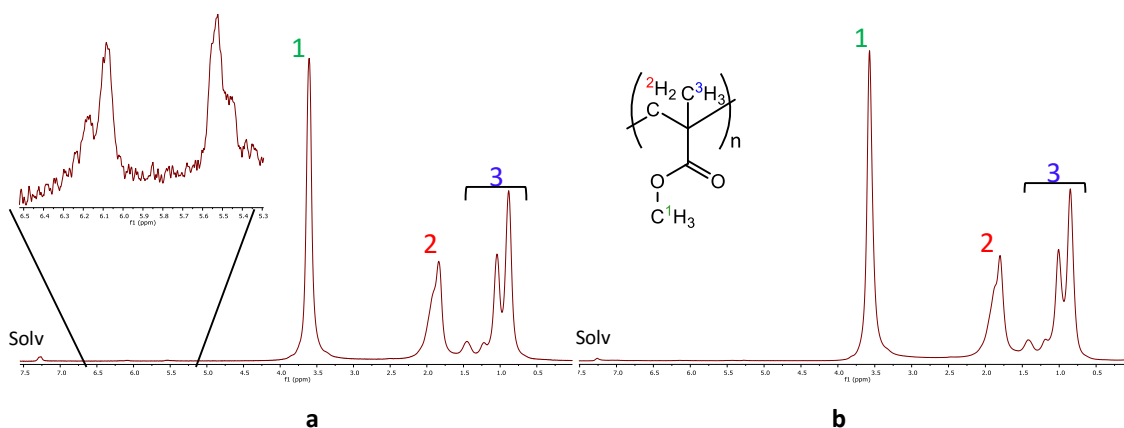
**Tabela 2.3:** Fracções molares das tríades normalizadas.

| <i>P<sub>mm</sub></i> | <i>P<sub>mr</sub></i> | <i>P<sub>rr</sub></i> |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.07                  | 0.39                  | 0.54                  |

Dos dados da tabela 2.4 e da equação 2.6 obtém-se um valor de  $P_r=0.74$ , que indica que este PMMA é maioritariamente sindiotático.

#### 2.4.2 Sistema à base dps complexos catiónicos de cobalto(III) com ligandos 2-formilpirrolilo, trimetilfosfina e contra-íon brometo

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  apresentados na figura 2.25 foram obtidos para o PMMA obtido na polimerização com o complexo 33, para a razão monómero:complexo 33:iniciador de 1000:1:0 (a) e de 1000:1:1 (b), onde o iniciador era AIBN, a 70 °C, ao fim de 2 horas de polimerização, pois esta alíquota era a que apresentava o  $M_n$  mais baixo.



**Figura 2.25:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA das amostras sintetizadas usando razões molares monómero:complexo 33:iniciador de: (a) 1000:1:0; e (b) 1000:1:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

Os espectros representados na figura 2.25 estão referenciados em relação à ressonância prótio-residual de  $\text{CDCl}_3$  (singuleto a 7.26 ppm).<sup>(33)</sup>

As integrações relativas do espectro a em relação aos prótons do grupo  $\alpha$ -metilo (3), metilénicos (2) e do grupo metilo do éster (1) são de 1.62:1:1.61; já para o caso do espectro b são 1.47:1:1.39. As razões que levam a este desvio são as mesmas do caso da figura 2.23.

Da análise da ampliação do espectro a da figura 2.25, verifica-se a existência de dois dobletos entre 5.3 a 6.2 ppm. Estes dobletos verificam-se também para o espectro b da figura 2.25 e representam ligações duplas terminais do grupo vinílico, pois não se verificam ressonâncias centradas a 1.95 ppm e 3,75 ppm,<sup>(38)</sup> que indicariam a presença de MMA que não reagiu.

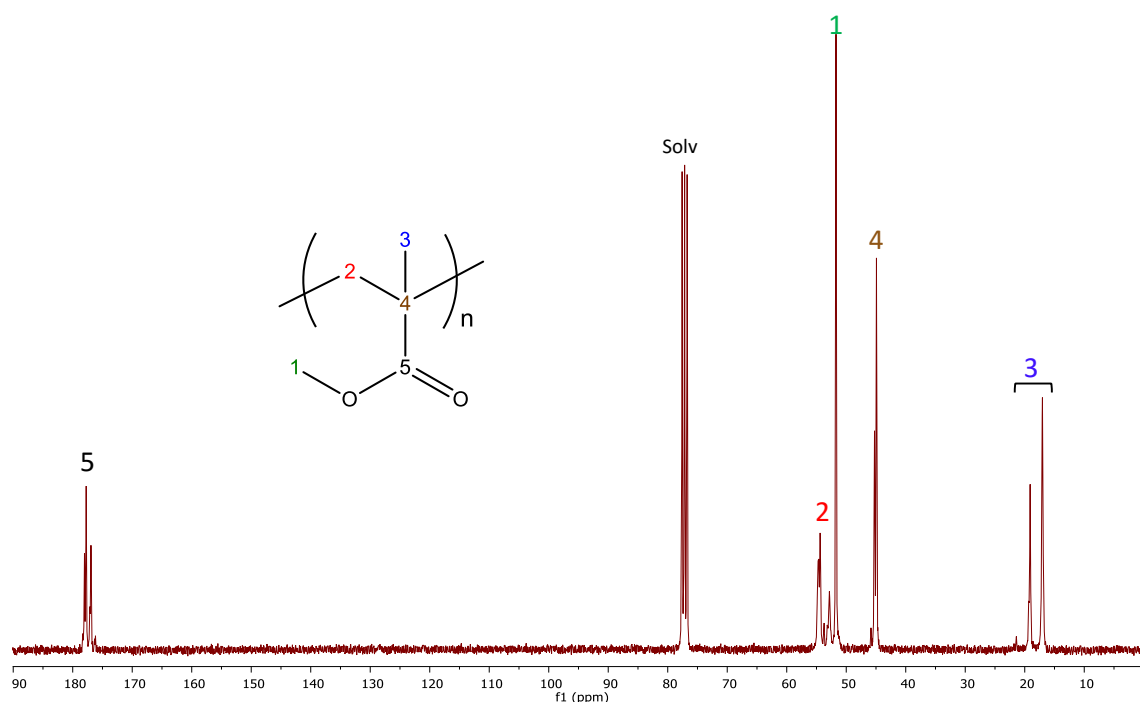
Apresentam-se na tabela 2.5, as fracções molares das tríades destes polímeros:

**Tabela 2.4:** Fracções molares das tríades normalizadas das amostras de PMMA da fig. 2.25: (a) sem AIBN; e (b) com AIBN.

|          | $P_{mm}$ | $P_{mr}$ | $P_{rr}$ |
|----------|----------|----------|----------|
| <b>a</b> | 0.06     | 0.35     | 0.59     |
| <b>b</b> | 0.12     | 0.41     | 0.47     |

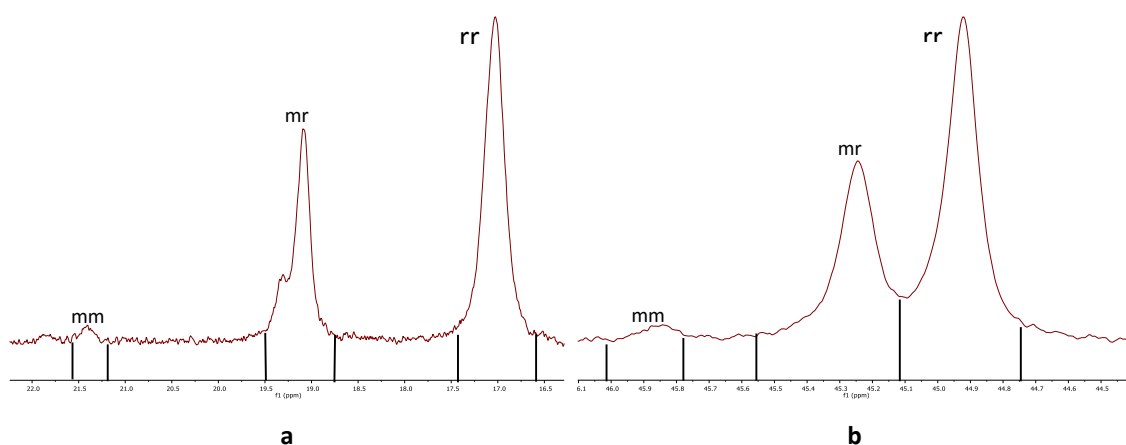
Com a equação **2.6** e a tabela **2.5** calculou-se para o espectro **a** um  $P_r=0.77$  e para o espectro **b** um  $P_r=0.68$ , para ambos os casos sendo o PMMA maioritariamente sindiotático, com o ressalvo de que a adição de AIBN diminuiu ligeiramente a sindiotaticidade. A repulsão estereoquímica entre os grupos  $\alpha$ -metílicos e éster do monómero que é adicionado e a penúltima e antepenúltima unidade na cadeia polimérica, tendem a favorecer a ocorrência da adição em díades sindiotáticas.<sup>(39)</sup>

De modo a detalhar a caracterização do PMMA, apresenta-se na figura **2.26** o espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , para o mesmo polímero da figura **2.25 (b)**.



**Figura 2.26:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do PMMA da amostra obtida na polimerização com razão molar monómero:complexo **33**:iniciador de 1000:1:1 a 70 °C (75 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro da figura **2.25** está referenciado para o  $\text{CDCl}_3$  (triplete a 77.1ppm).<sup>(33)</sup> Este permitiu atribuir o grupo  $\alpha$ -metilo entre 16.32 a 22.01 ppm e o carbono quaternário da cadeia entre 44.59 a 45.99 ppm. Estes são sensíveis às tríades, apresentando-se ampliados na figura **2.27 a** e **b** respectivamente. O carbono quaternário do grupo carboxilato, observado entre 176.04 e 178.49 ppm, é sensível às pentades, apresentando-se ampliado na figura **2.28**.



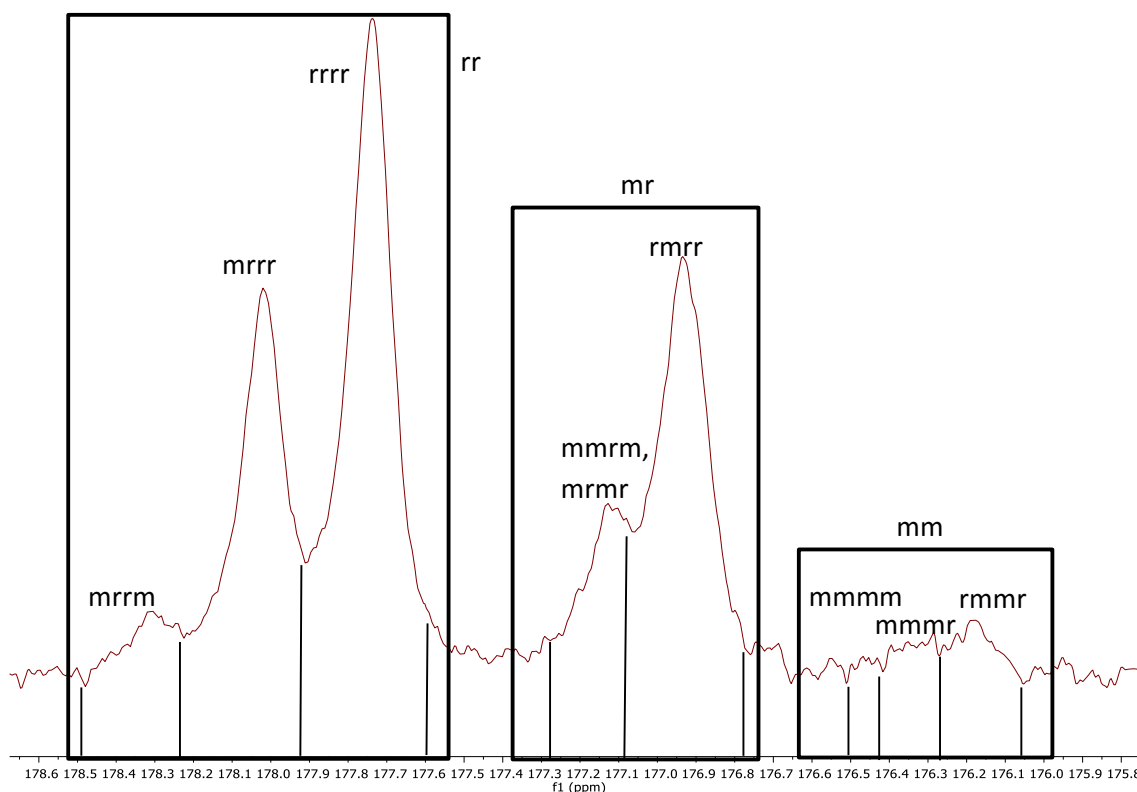
**Figura 2.27:** Ampliações do espectro da figura 2.26: **(a)** ressonância do carbono do grupo  $\alpha$ -metilo; e **(b)** ressonância do carbono quaternário da cadeia.

Nos espectros da figura 2.27, pode analisar-se, como já mencionado, as tríades do polímero. Como o polímero é maioritariamente sindiotático, como já verificado com a análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , as tríades mm são quase inexistentes e as tríades rr são as que apresentam maior intensidade. No espectro **a** da figura 2.27, situado na ressonância do carbono do grupo  $\alpha$ -metilo, as tríades mm, mr e rr estão centradas a 21.40, 19.09 e 17.03 ppm, respectivamente. No espectro **b** da figura 2.27, as tríades mm, mr e rr, respectivamente, centradas a 45.84 ppm, 45.24 ppm e 44.92 ppm são as tríades mm, mr e rr, respectivamente.

**Tabela 2.5:** Fracções molares das tríades normalizadas das amostras de PMMA da fig. 2.27: **(a)** para o carbono do grupo  $\alpha$ -metilo; e **(b)** para o carbono quaternário da cadeia.

|          | <i>mm</i> | <i>mr</i> | <i>rr</i> |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>a</b> | 0.03      | 0.35      | 0.63      |
| <b>b</b> | 0.04      | 0.34      | 0.61      |

A partir da equação 2.5 e tabela 2.6, calculou-se o índice de sindiotaticidade ( $P_r$ ) a partir das ressonâncias do carbono do grupo  $\alpha$ -metilo e do carbono quaternário da cadeia, obtendo respectivamente, um valor de 0.80 e 0.79, enquanto o valor obtido a partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  foi de 0.77, estas diferenças apesar de pequenas podem estar relacionadas com o modo como se integram as respectivas ressonâncias e as diferenças de sensibilidade entre as duas experiências de RMN.



**Figura 2.28:** Ampliação do espectro da figura 2.26 na ressonância do carbono quaternário do grupo carboxilato.

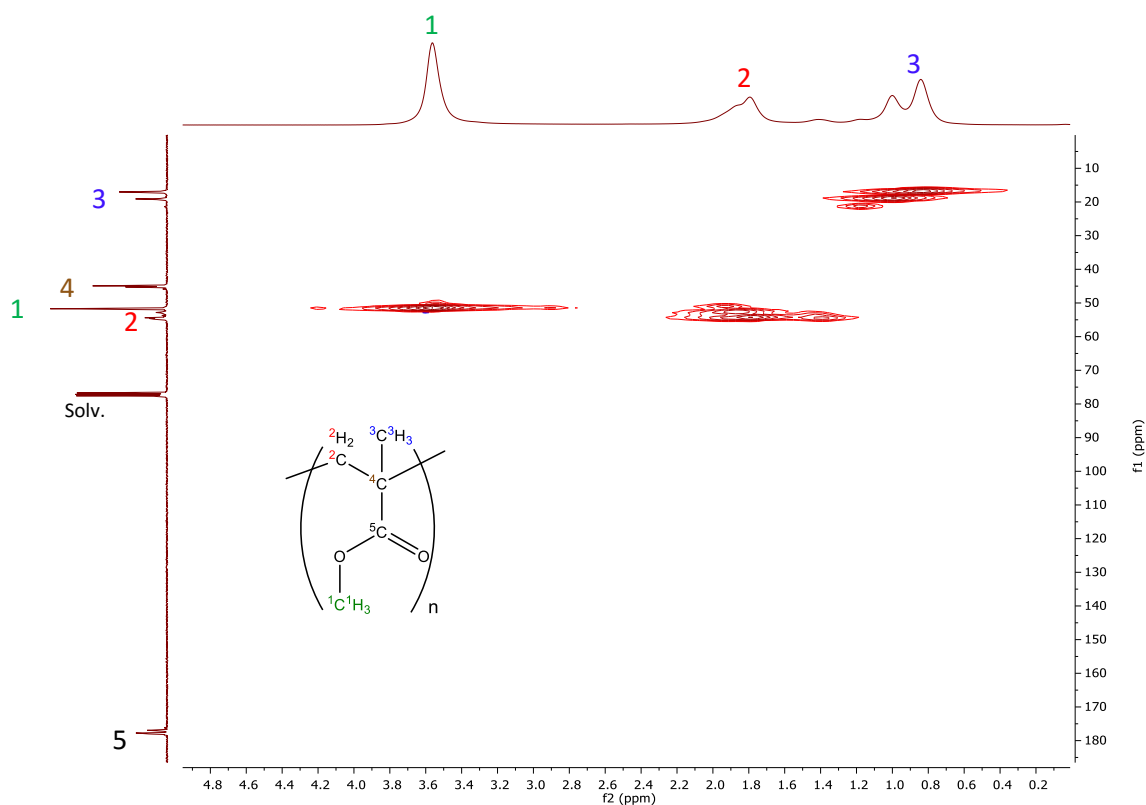
Na figura 2.28, observa-se que o carbono quaternário do grupo carboxilato é sensível às pentades e, logo, às tríades. Mais uma vez se observa, como seria de esperar para um PMMA sindiotático, que a tríade *mm* é a ressonância de menor intensidade e que a ressonância da tríade *rr* é a dominante, em concordância com os dados anteriores. Na tabela 2.7 apresenta-se o valor das frações das tríades. Para as tríades *rr*, com ressonância situadas entre 177.53 e 178.48 ppm, é possível observar as pentades *mrrm*, *mrrr* e *rrrr*; para a tríade *mr*, na zona entre 176.76 a 177.33 ppm, observam-se as pentades *mmrm*, *mrmr* e *rmrr*; por último na tríade *mm*, entre 176.05 e 176.51 ppm, é possível encontrar as pentades *mmmm*, *mmmr* e *rmmr*.

**Tabela 2.6:** Frações molares das tríades normalizadas para o carbono quaternário do grupo carboxilo.

| <i>mm</i> | <i>mr</i> | <i>rr</i> |
|-----------|-----------|-----------|
| 0.06      | 0.33      | 0.61      |

Da tabela 2.7 e da equação 2.6 obtém-se um índice sindiotaticidade ( $P_r$ ) de 0.77, concordante com os restantes valores acima mencionados.

De modo a confirmar a estrutura do polímero fez-se também um espectro de de RMN-2D, uma correlação entre as ressonâncias de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (HSQC), figura 2.29.



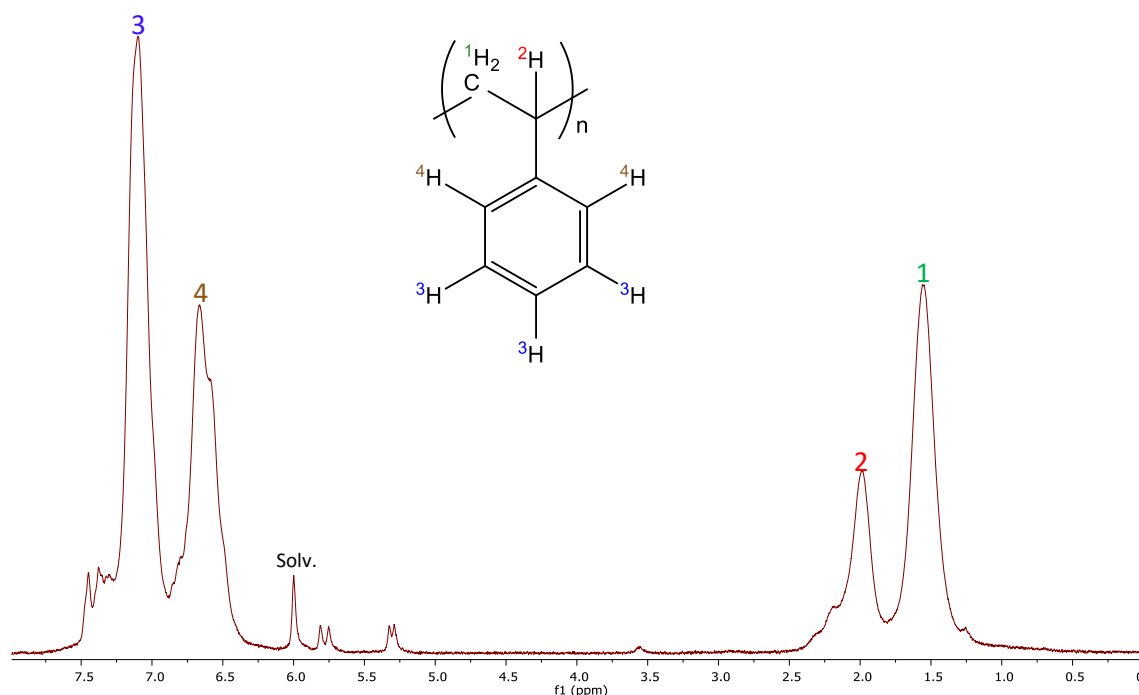
**Figura 2.29:** Correlação  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (HSQC) da amostra de PMMA sintetizada com razão molar monómero:complexo **33**:iniciador de 1000:1:1 a 70 °C (300 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

A partir do espectro de HSQC da figura **2.29**, que apresenta as correlações entre as ressonâncias de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , confirmou-se a microestrutura do PMMA.

### 2.3.2 Poli(estireno)

Como já mencionado, o estireno só polimerizou com o complexo **33**, tendo-se estudado o poliestireno obtido por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , com a finalidade de analisar a sua microestrutura (taticidade).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(estireno), obtido numa reacção de polimerização com uma razão monómero:complexo **33** de 250:1 e a uma temperatura de 70 °C, encontra-se representado na figura **2.30**.



**Figura 2.30:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do Poli(estireno) da amostra obtida na polimerização de estireno usando uma razão molar monómero:complexo **33** de 250:1 a 70 °C (300 MHz, 120 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>).

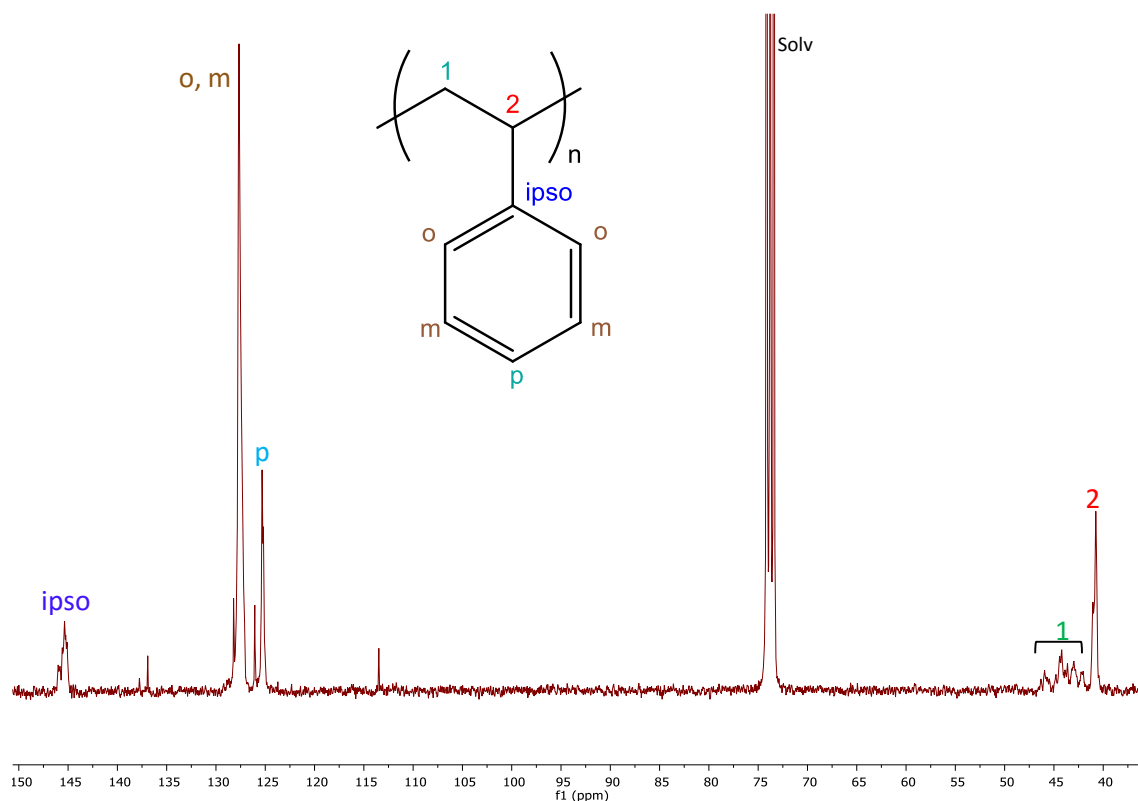
O espectro representado na figura **2.30**, referenciado em relação à ressonância prótio-residual de C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (singlete a 6.0 ppm), permite atribuir duas zonas importantes, uma entre 1.33 e 2.22 ppm, correspondente aos prótons metilénicos e metínicos da cadeia e outra entre 6.30 e 7.26 ppm que corresponde aos prótons aromáticos.

Quanto à zona entre 1.29 e 2.32 ppm, a ressonância dos prótons metilénicos (CH<sub>2</sub>) está centrada a 1.56 ppm e a ressonância dos prótons metínicos (CH) da cadeia está centrada a 1.98 ppm. A integração relativa das ressonâncias (1:2.06) encontra-se próxima do esperado (1:2).

Relativamente à zona entre 6.30 a 7.26 ppm, a ressonância dos prótons *orto* do anel está centrada a 6,65 ppm e a ressonância dos prótons *meta* e *para* do anel está centrada a 7.10 ppm. A separação das duas ressonâncias dos prótons *orto* e *meta/para* é devida às correntes de anel dos anéis aromáticos constrangidos, que fazem com que os prótons *orto* apareçam diferenciados e mais blindados. Este facto ocorre apenas para polímeros com grau de polimerização superiores a 5 (DP<sub>n</sub>>5), pois as cadeias destes encontram-se com maiores constrangimentos conformacionais.<sup>(40)</sup>

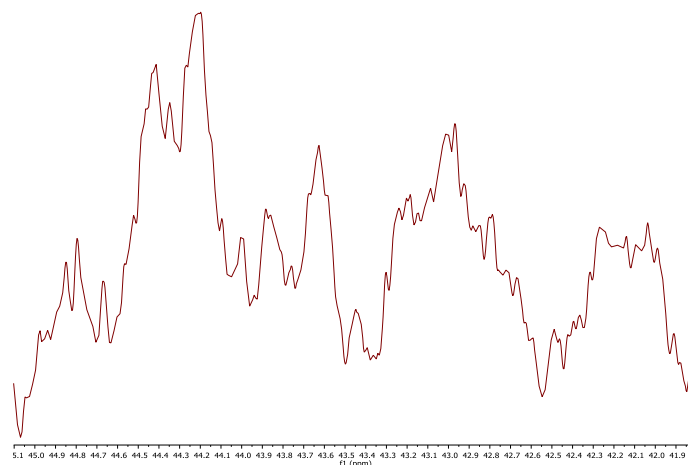
No espectro da figura **2.30** verifica-se ainda dois doubletos entre 5.15 e 5.84 ppm, assim como duas ressonâncias uma entre 7.25 e 7.45 ppm e a outra centrada a 6.60 ppm, estas representando as ressonâncias do estireno livre,<sup>(38)</sup> monómero que não se conseguiu eliminar mesmo lavando rigorosamente o poli(estireno) com metanol.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentam pouca resolução ou mesmo nenhuma, no caso de poli(estireno) atático,<sup>(41)</sup> pelo que foi necessário recorrer ao espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  que é apresentado na figura 2.31.



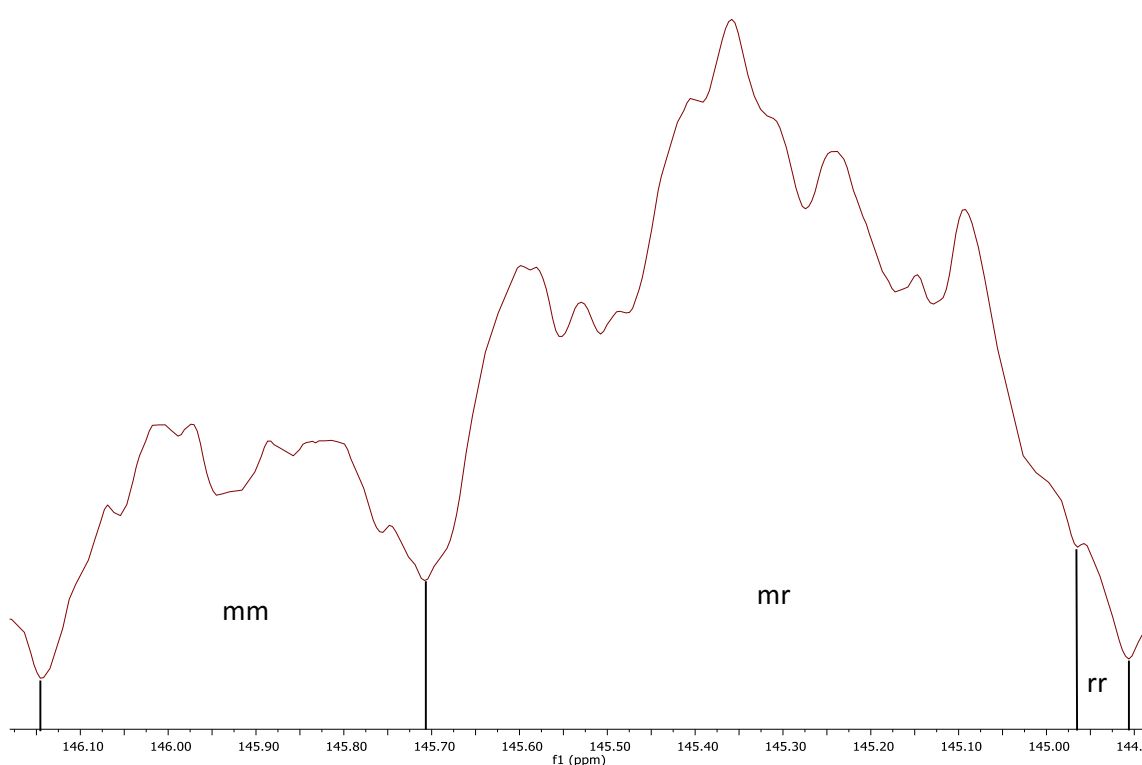
**Figura 2.31:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do Poli(estireno) da amostra sintetizada com razão molar monómero:complexo **33** de 250:1 a 70 °C (75 MHz, 120 °C,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ).

O espectro da figura 2.31 pode dividir-se em três zonas, a primeira entre 40 a 45 ppm, que corresponde aos carbonos metínicos e aos carbonos metilénicos, com ressonâncias entre 41.5 e 44.3 ppm, que é uma zona sensível às tétrades, que se encontra ampliada na figura 2.32. A segunda zona com ressonâncias entre 124.7 e 127.7 ppm corresponde aos carbonos *orto*, *meta* e *para* do anel aromático, que não são sensíveis à taticidade do polímero. Por fim, a terceira zona compreendida entre 145.8 e 144.6 ppm corresponde aos carbonos *ipso* os quais são sensíveis às tétrades, encontrando-se ampliada na figura 2.33.



**Figura 2.32:** Ampliação do espectro da figura 2.31 na zona da ressonância dos carbonos metilénicos após apodização.

O espectro da figura 2.32 não apresenta nem intensidade nem resolução suficientes para que se possa fazer uma análise rigorosa das tétrades, daí que se tenha que recorrer a outra ressonância para avaliar a tacticidade deste polímero.



**Figura 2.33:** Ampliação do espectro da figura 2.31 na zona da ressonância dos carbonos *ipso* após apodização.

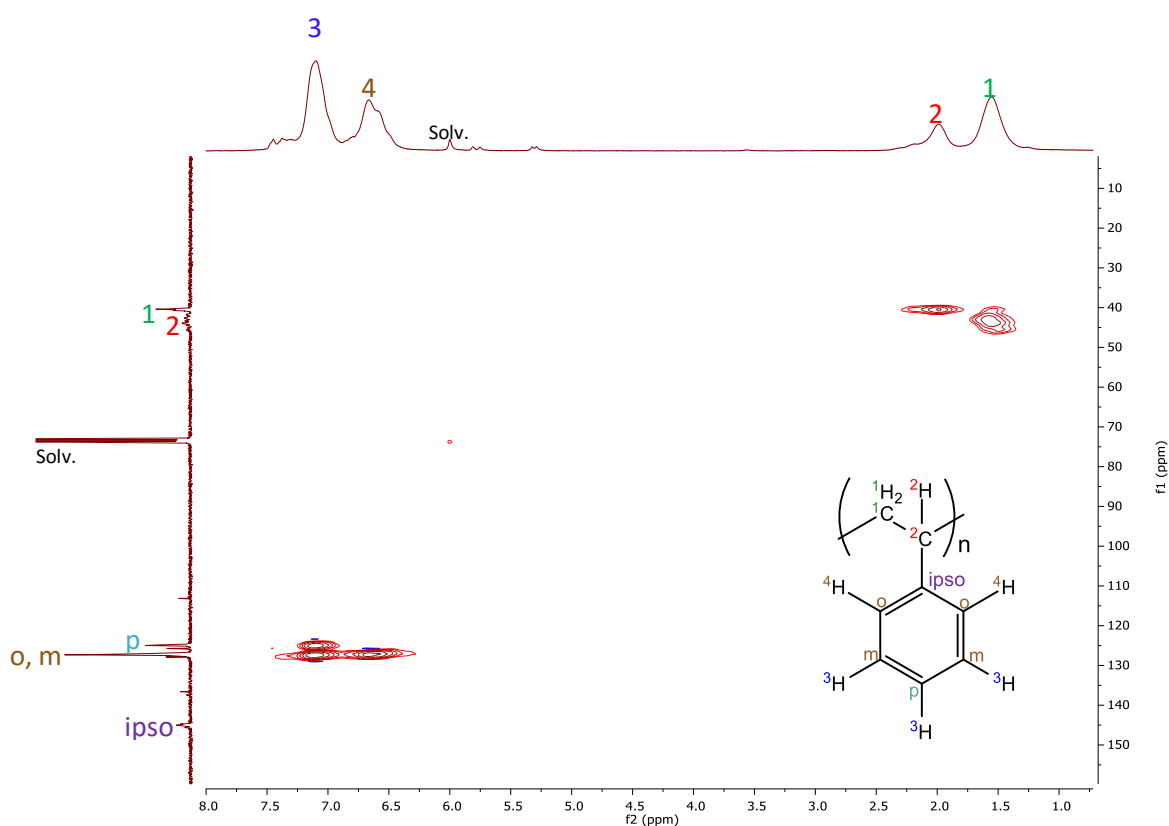
Da análise da figura 2.33 pode delimitar-se as zonas das tríades com relativa facilidade. As tríades mm corresponde à zona entre 145.36 e 145.8 ppm, as tríades mr ou rm compreendida entre 144.62 e 145.36 ppm e as tríades rr situadas entre 144.56 e 144.62 ppm. Na tabela 2.5 apresentam-se os valores das integrações relativas normalizadas das tríades.

**Tabela 2.7:** Fracções molares normalizadas das tríades.

| $P_{mm}$ | $P_{mr}$ | $P_{rr}$ |
|----------|----------|----------|
| 0.19     | 0.79     | 0.02     |

Com os valores da tabela 2.8 e com a equação 2.6 obteve-se o valor de  $P_r=0.41$ , o que indica que se trata de poli(estireno) essencialmente atático. Esta observação implica que a adição de novos monómeros não é estereoselectiva, pois não existe uma assimetria no ambiente envolvente do radical  $sp_2$  planar que se propaga.<sup>(39)</sup>

De modo a confirmar a estrutura do polímero fez-se também um espectro de RMN-2D, uma correlação entre  $^{13}C$  e  $^1H$  (HSQC), figura 2.34.



**Figura 2.34:** Correlação  $^1H/^{13}C$  do poli(estireno) da amostra sintetizada com razão molar monómero:complexo **33**:iniciador de 250:1 a 70 °C (300MHz, 120 °C,  $C_2D_2Cl_4$ ).

A partir do espectro de HSQC da figura 2.34, que apresenta as correlações entre as ressonâncias de  $^{13}C$  e  $^1H$ , confirmou-se a estrutura do poli(estireno).

## 2.4 Controlabilidade da polimerização dos sistemas estudados

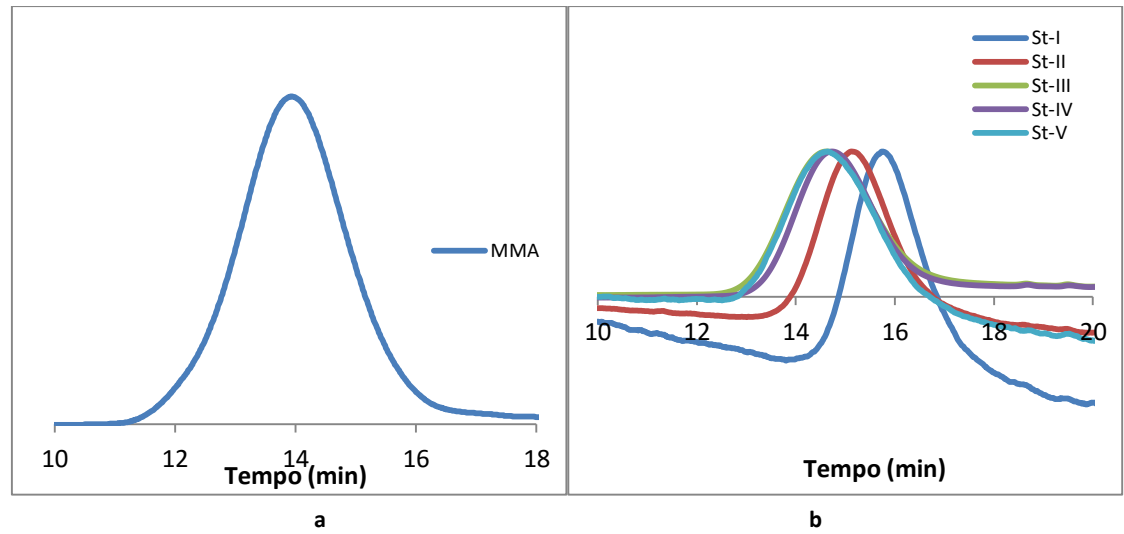
Um dos parâmetros mais importantes na polimerização radical controlada é o controle da dispersividade e do peso molecular com a evolução da conversão. A partir deste estudo pode garantir-se se a polimerização levada a cabo teve um carácter controlado ou não. A polimerização tem um carácter

controlado se a evolução da média numérica do pesos moleculares ( $M_n$ ) varia linearmente com a conversão do monómero, consoante uma constante de proporcionalidade igual a  $M_{UR}[M]_0/[I]_0$ , como se pode observar na equação 1.17, podendo apresentar uma dispersividade próxima de um.

Os pesos moleculares médios e as dispersividades foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel/Cromatografia de Exclusão de Tamanhos (GPC/SEC).

**Tabela 2.8:** Resumo dos dados obtidos para a polimerização do estireno apresentada no cromatograma **b** da figura 2.35.

| Alíquota    | St-I  | St-II | St-III | St-IV | St-V  |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Tempo (min) | 90    | 180   | 270    | 360   | 450   |
| Conversão   | 6.6%  | 12.5% | 16.7%  | 22.2% | 29.6% |
| $M_n$       | 11000 | 21000 | 29000  | 30000 | 32000 |



**Figura 2.35:** Cromatogramas de GPC/SEC do: (a) Poli(MMA) sintetizado com uma razão monómero:complexo **33** de 1000:1 a 50 °C; e (b) para o poli(estireno) sintetizado para uma razão monómero:complexo **33** de 250:1 a 70 °C, para todas as alíquotas.

Na figura 2.35 observa-se que os polímeros apresentados têm uma distribuição monomodal. Na representação **b** observa-se um exemplo de uma polimerização controlada de estireno e, como seria de esperar, quanto maior é o peso molecular do polímero menor é o seu tempo de retenção, daí que a alíquota com maior tempo de retenção seja a primeira, pois trata-se de cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC). Assim, segundo tabela 2.8, o peso molecular aumenta com a conversão. Os pesos moleculares e dispersividades foram medidos pela técnica de GPC/SEC, com calibração com padrões de poli(estireno) de modo a poder relacionar o tempo de retenção dos picos com o volume hidrodinâmico. Os volumes hidrodinâmicos do poli(estireno) e do PMMA são diferentes, dada as naturezas diferentes de polaridade dos grupos laterais e, portanto, de forças intermoleculares polímero-solvente. Por esta razão, o valor dos pesos moleculares teve de ser corrigido através dos parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada<sup>(42,43)</sup> da equação 2.7 e da tabela 2.9. Apesar das medidas de GPC terem sido realizadas a 30°C e os parâmetros de Mark-Houwink serem a 25°C, comete-se um pequeno erro na correcção dos pesos moleculares, que mesmo assim é menor que não corrigir estes valores.

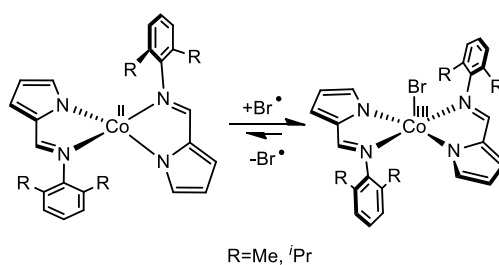
$$\log M_2 = \left( \frac{1}{1+a_2} \right) \log \left( \frac{K_1}{K_2} \right) + \left( \frac{a_1}{a_2} \right) \log M_1 \quad (2.7)$$

**Tabela 2.9:** Parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada para o poli(estireno) e para o MMA, a 25°C.

|                       |   |              |        |
|-----------------------|---|--------------|--------|
| <b>Poli(estireno)</b> | { | $K_1$ (mL/g) | 0.011  |
|                       |   | $a_1$        | 0.725  |
| <b>Poli(MMA)</b>      | { | $K_2$ (mL/g) | 0.0104 |
|                       |   | $a_2$        | 0.697  |

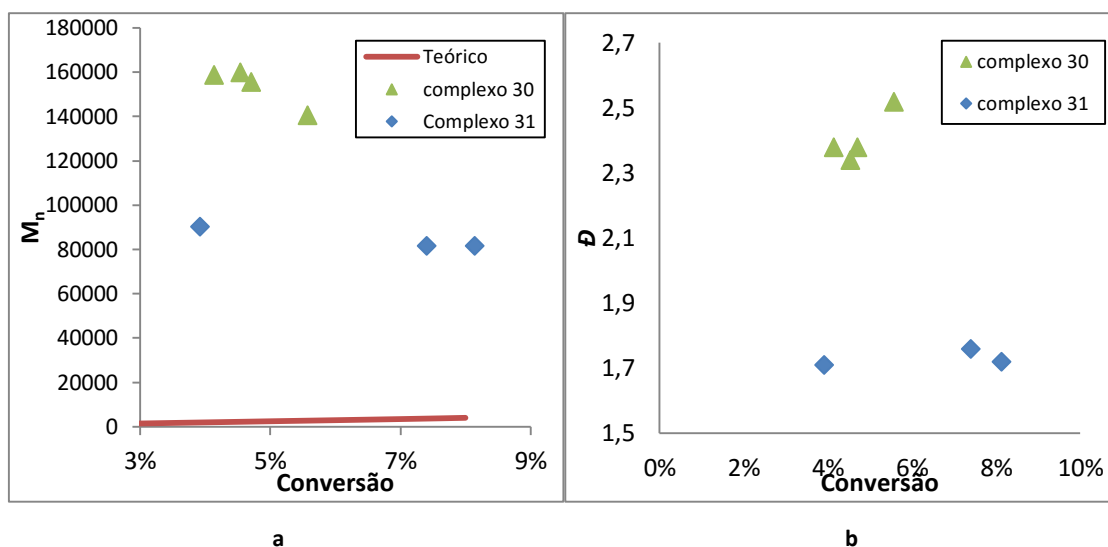
#### 2.4.1 Sistema à base de complexo de cobalto(II) com ligando 2-formiminopirrolilo:

Para este sistema admitiu-se inicialmente que o controle seria assegurado por um mecanismo de ATRP, onde existiria um equilíbrio entre a espécie de cobalto(II) e cobalto(III), pela troca do átomo de bromo entre a espécie dormente e a espécie de cobalto(II), originando o radical activo e a espécie de cobalto(III). Tendo em conta que a espécie de cobalto(II) tem 15 electrões e a espécie de cobalto(III) apresenta 16 electrões, esta será mais estável.



**Figura 2.36:** Presumível equilíbrio desactivação/activação.

Os resultados da evolução do  $M_n$ s e dispersividades do PMMA em função da conversão é apresentado na figura 2.37 para ambos os complexos. Admite-se que o complexo **30** polimerizou MMA, mas a medição da conversão encontrava-se dentro do erro da experiência.



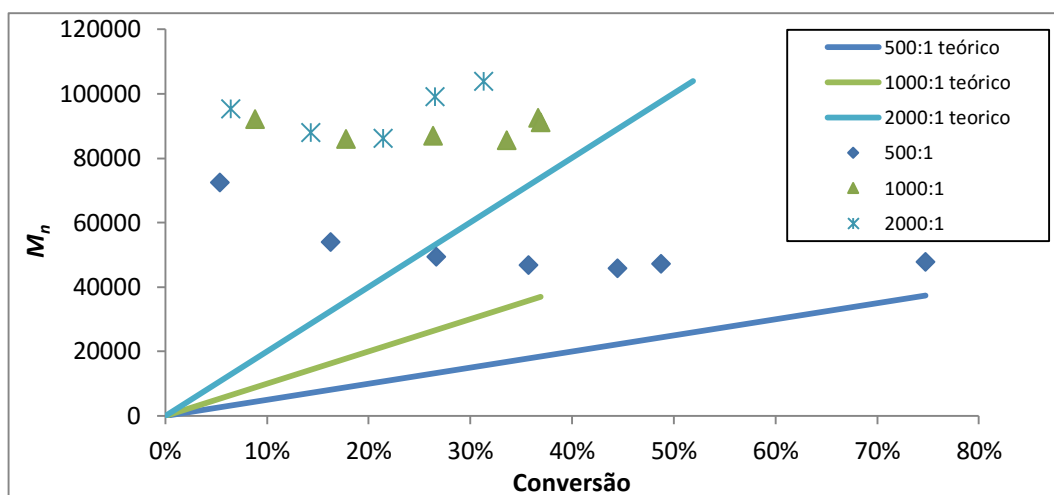
**Figura 2.37:** Representação da variação de: (a)  $M_n$ ; e (b)  $\bar{D}$  em função da conversão para o MMA a 70 °C e uma razão monômero:iniciador:complexo **30** (ou **31**) de 500:1:1.

Como se pode observar no gráfico **a** da figura **2.37** ambos os complexos dão origem a PMMAs com pesos moleculares muito afastados da linha teórica, significando então que os complexos não controlam o peso molecular e não actuam como mediadores. Observa-se também que o controle do peso molecular é melhor quanto maior for o impedimento estereoquímico do complexo, pois, mesmo que os pesos moleculares não sejam controlados, o  $M_n$  para o complexo **31** onde  $R = iPr$ , está mais próximo da linha teórica. Como o complexo **31** é mais impedido que o complexo **30** a correspondente espécie de Co(III) contendo o ligando Br será mais estável que a correspondente ao complexo 30, esta última não sendo provavelmente estável e sofrendo reacções bimoleculares de decomposição, que justificam a paragem da polimerização para baixas conversões. Do mesmo modo, a dispersividade do complexo **31** é bastante mais baixa do que a dispersividade do complexo **30**, apesar de ambas as dispersividades dos polímeros serem elevadas e superiores a 1.7.

#### 2.4.2 Sistema à base do complexo catiónico de cobalto(III) com ligandos 2-formilpirrrollo, trimetilfosfina e contra-ião brometo

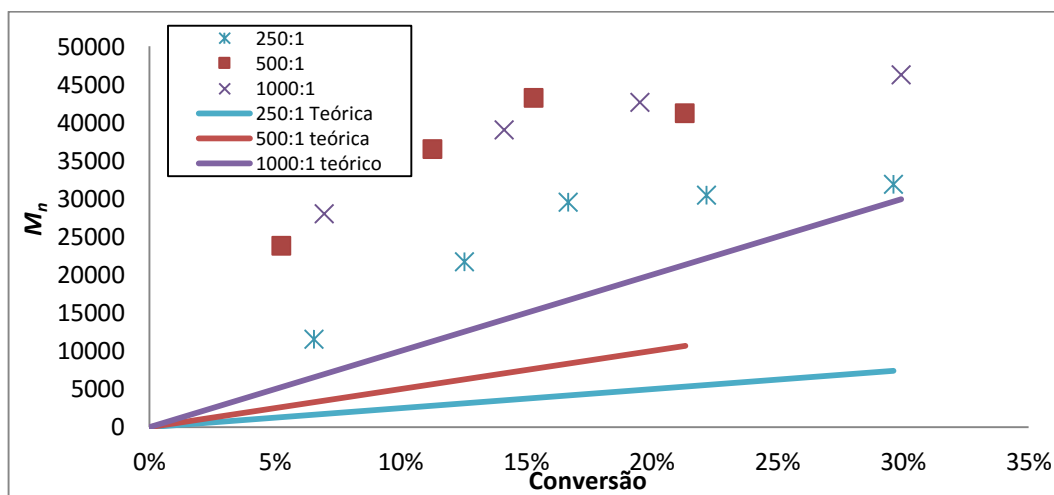
Inicialmente, desconhecia-se o modo como este sistema iniciava e controlava a polimerização. Sendo este um complexo de cobalto(III) com contra-ião brometo, a iniciação e controle pode dar-se por um mecanismo de ATRP reversa, ou iniciação pelo átomo de bromo seguido de um mecanismo de ATRP normal, ou mesmo um mecanismo de CMRP com iniciação pelo átomo de bromo.

Na figura **2.38** apresentam-se graficamente os resultados dos pesos moleculares em função da conversão para reacções de polimerização onde se varia a razão monómero:complexo **33**, quer para o MMA como para o estireno.



**Figura 2.38:** Representação da variação de  $M_n$  em função da conversão para os PMMAs obtidos para diferentes razões monômero:complexo **33** a 50 °C.

Como se pode observar no gráfico da figura **2.38**, o peso molecular não é controlado para nenhuma das razões monômero:complexo testadas. O peso molecular apresenta um carácter de uma polimerização radicalar livre<sup>(44)</sup> para conversões baixas. O peso molecular é alto e vai diminuindo com a conversão até ficar constante para altas conversões. O caso que melhor exemplifica esta conclusão é o da polimerização para uma razão monômero complexo de 500:1.

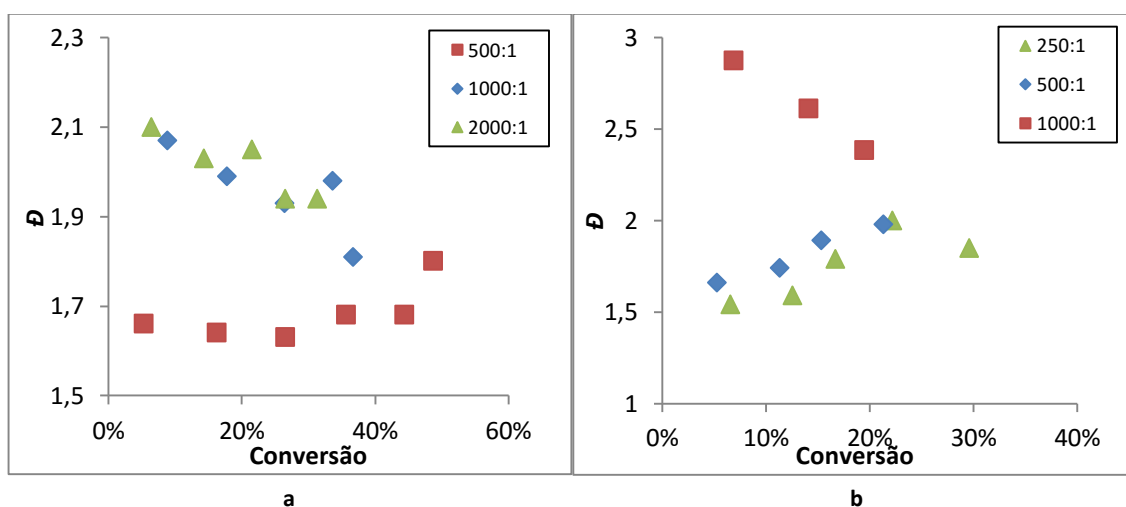


**Figura 2.39:** Representação da variação de  $M_n$  em função da conversão para os poli(estireno) obtidos para diferentes razões monômero:complexo **33** a 70 °C.

Para o caso do poli(estireno), de um modo geral, o peso molecular é controlado, pois aumenta de forma linear com a conversão. No entanto, não se trata de polimerização radicalar “viva”, pois os pontos experimentais são 4 a 8 vezes superiores aos previstos pela equação **1.17**. Caso a terminação dos radicais poliestirénicos ocorra por recombinação, o peso molecular será aproximadamente o dobro do esperado. No entanto, como os pesos moleculares são mais de o dobro do valor esperado, os resultados obtidos são indicadores de que o equilíbrio desactivação/activação se encontra mais desviado para o

lado da espécie activa ou radical em propagação, fazendo assim aumentar o peso molecular em relação à polimerização viva ou teórica.

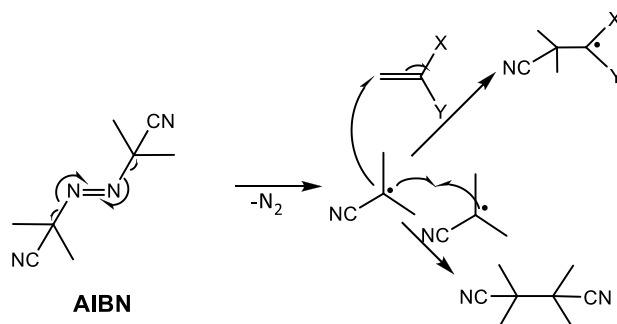
A dispersividade tanto para o MMA como para o estireno é elevada face ao valor da polimerização “viva” e é sempre superior a 1.5. Para o caso do MMA, gráfico **a** da figura **2.40**, observa-se que a razão monómero:complexo de 500:1 é a que mais se aproxima dos valores previstos para a polimerização “viva”. As razões monómero:complexo de 1000:1 e 2000:1 apresentam o mesmo comportamento quanto à dispersividade: diminuem com a conversão e apresentam valores semelhantes em função da conversão. Também para a polimerização do estireno, as amostras que apresentam dispersividades mais próximas das previstas para polimerização “viva”, foram as sintetizadas com uma razão monómero:complexo mais baixa, de 250:1.



**Figura 2.40:** Representação da variação de  $\bar{D}$  em função da conversão para o: (a) MMA a 50 °C; (b) estireno a 70 °C, ambos para diferentes razões monómero:complexo **33**.

#### 2.4.2.1 Efeito da presença do AIBN como iniciador radicalar

De modo a testar se o mecanismo da polimerização poderia seguir via ATRP reversa, adicionou-se AIBN como iniciador radicalar. Na figura **2.41** apresenta-se a reactividade esperada do AIBN na iniciação da polimerização.



**Figura 2.41:** Representação esquemática do mecanismo de iniciação com AIBN.

Testou-se o MMA e o estireno, nas mesmas razões monómero:complexo do caso anterior, com razão complexo:iniciador de 1:1. Os resultados são apresentados na figura 2.42, para o MMA, e na figura 2.46, para o estireno.

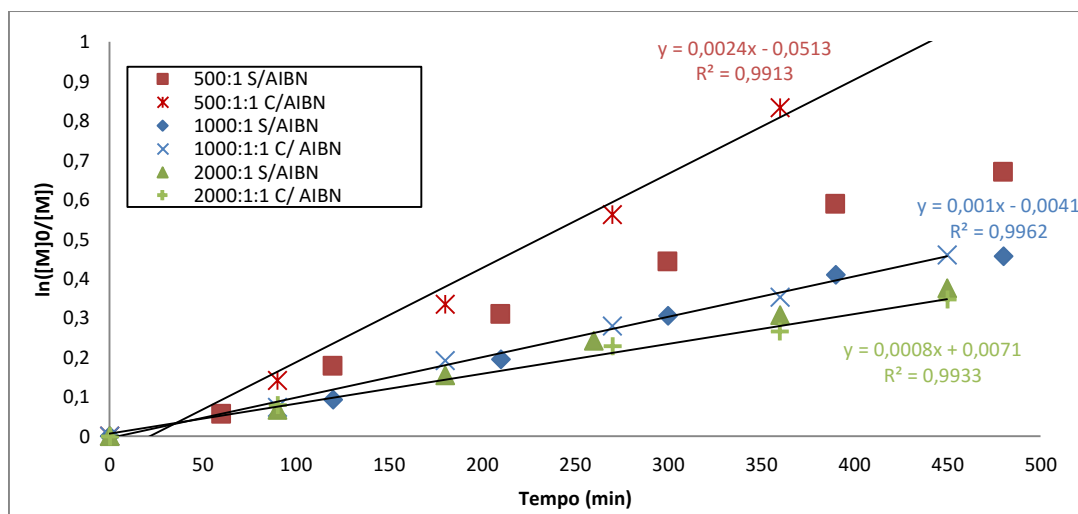


Figura 2.42: Representação do  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo, para a polimerização de MMA a 50 °C, com e sem AIBN, variando a razão monómero:complexo 33:iniciador.

Exceptuando a razão monómero:complexo 33 de 500:1 a 50 °C, a adição do AIBN não tem qualquer efeito na cinética do sistema. Esta observação pode ser devida a duas razões: ou não ocorreu cisão homolítica do AIBN dada a temperatura ser baixa demais,<sup>(45)</sup> ou, mais provavelmente, a cisão homolítica do AIBN não foi suficientemente rápida para ter efeito sobre o sistema, pois este não necessita de iniciador para ser activo. Assim, o complexo pode ter gerado o radical que se propaga, iniciando a polimerização mais rapidamente do que a cisão homolítica do AIBN, a 50 °C. Na figura 2.43 apresenta-se graficamente a variação dos pesos moleculares com a conversão, de modo a concluir acerca da influência do AIBN no sistema.

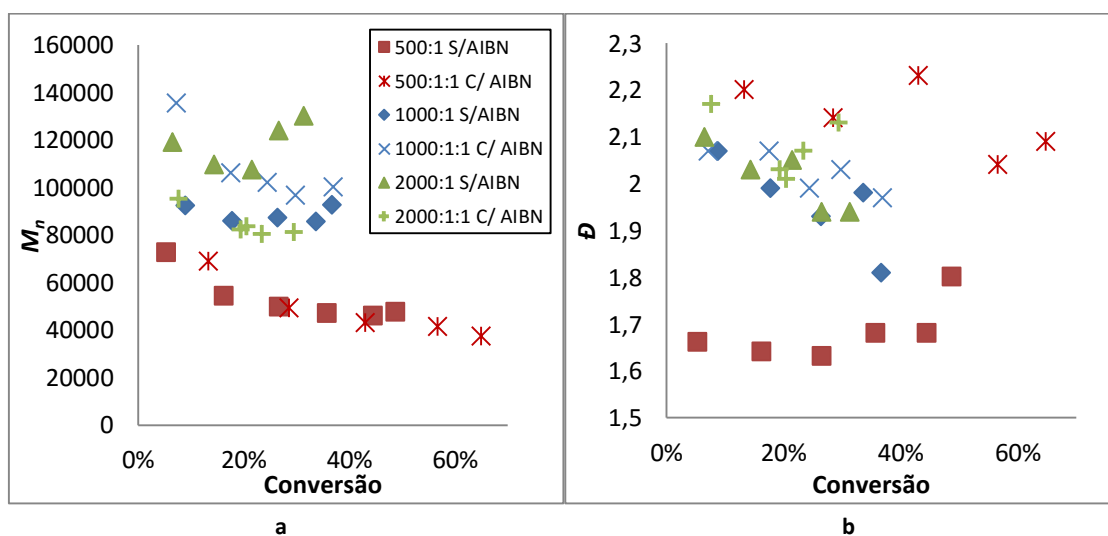
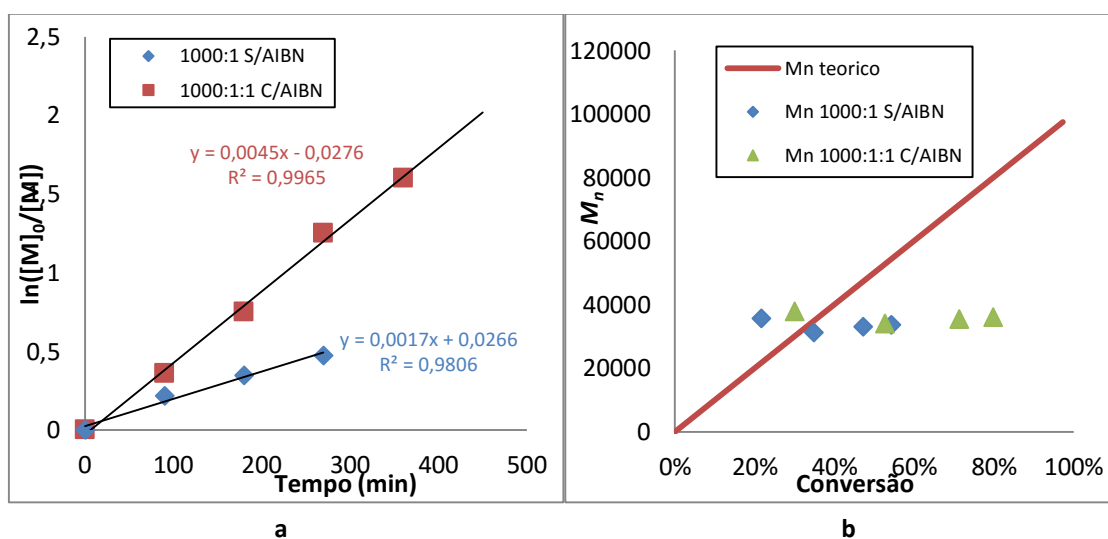


Figura 2.43: Representação gráfica de: (a)  $M_n$ ; e (b)  $\bar{D}$  em função da conversão, para a polimerização do MMA a 50 °C, com e sem AIBN, variando a razão monómero:complexo 33:iniciador.

Da figura **2.43** conclui-se que o AIBN não conferiu qualquer tipo de controle do peso molecular nem influência sobre o sistema, como indicava o estudo cinético apresentado na figura **2.42**. Os pesos moleculares com e sem AIBN são idênticos assim como as dispersividades, com excepção dos obtidos com a razão monómero:complexo **33** de 500:1, que possivelmente terá uma contribuição de polimerização livre do AIBN, pois as dispersividades são elevadas e apresenta uma actividade mais elevada, que o sistema sem AIBN.

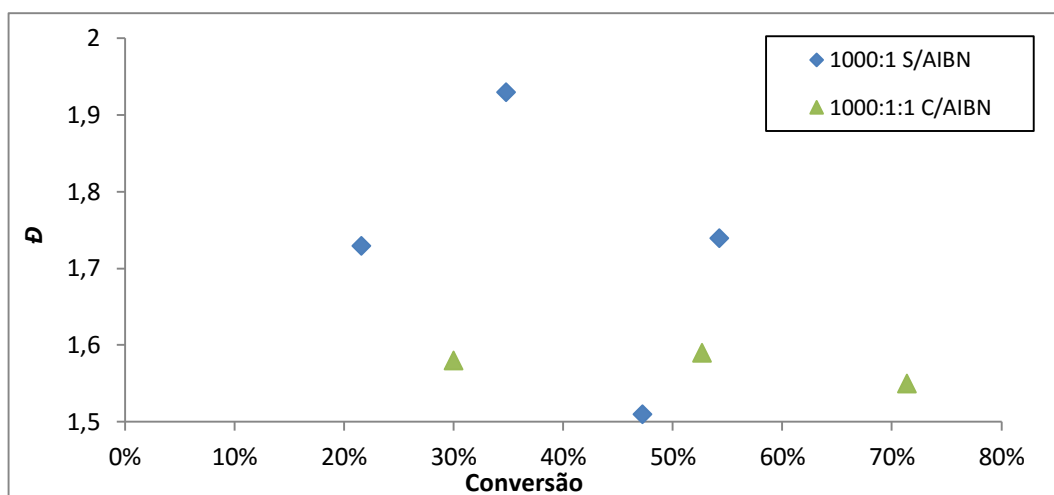
De modo a promover a cisão homolítica do AIBN, aumentou-se a temperatura da polimerização para 70 °C. Desta forma, pretendeu promover-se a velocidade de iniciação do AIBN em relação ao sistema sem iniciador radicalar, de modo a verificar se a adição do AIBN promove ou não um mecanismo controlado por ATRP reversa.



**Figura 2.44:** Representação gráfica de: (a)  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo de reacção; e (b)  $M_n$  em função da conversão, a 70 °C, para uma razão monómero:complexo **33**:iniciador de 1000:1:1 (com AIBN) e 1000:1 (sem AIBN).

Analisando os gráficos **a** e **b** da figura **2.44** verifica-se que a adição do AIBN aumenta a actividade do sistema a 70 °C, ao contrário do sistema a 50 °C. Uma vez que os valores de  $M_n$  na presença de AIBN são idênticos aos valores de  $M_n$  sem AIBN, conclui-se que o iniciador radicalar não tem influência no controle do peso molecular, e que a diminuição do peso molecular do polímero, para aproximadamente metade, é devido ao aumento da temperatura. Este aumento faz com que seja favorecida a transferência de cadeia por eliminação de hidrogénio- $\beta$ .

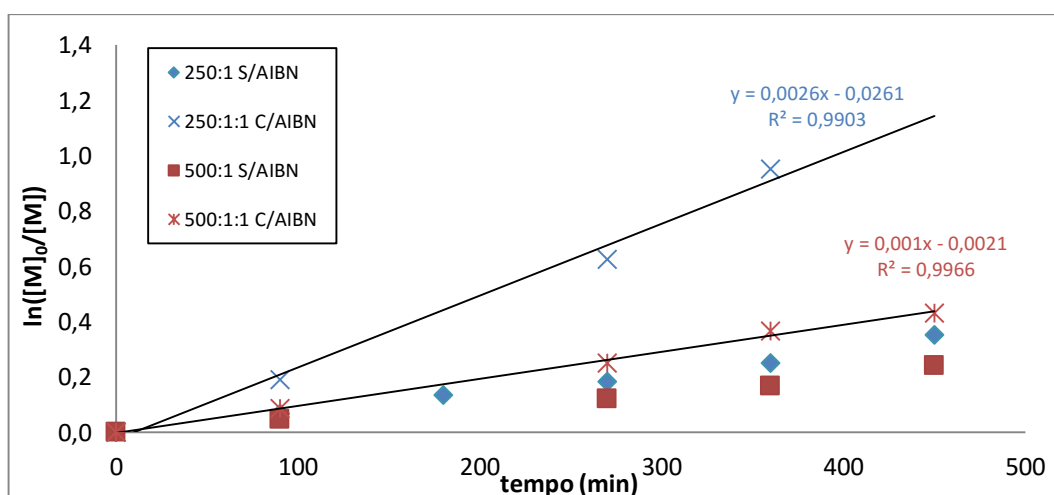
Analisando agora a dispersividade do polímero na figura **2.45**, observa-se que o polímero iniciado por AIBN tem uma dispersividade aproximadamente constante, não sendo conclusivo se esta melhoria tenha sido influenciada apenas pela iniciação através do AIBN.



**Figura 2.45:** Representação de  $\bar{D}$  em função da conversão, para a polimerização de MMA a 70 °C, com e sem AIBN, usando uma uma razão monómero:complexo **33**:iniciador de 1000:1:1 e 1000:1, respectivamente.

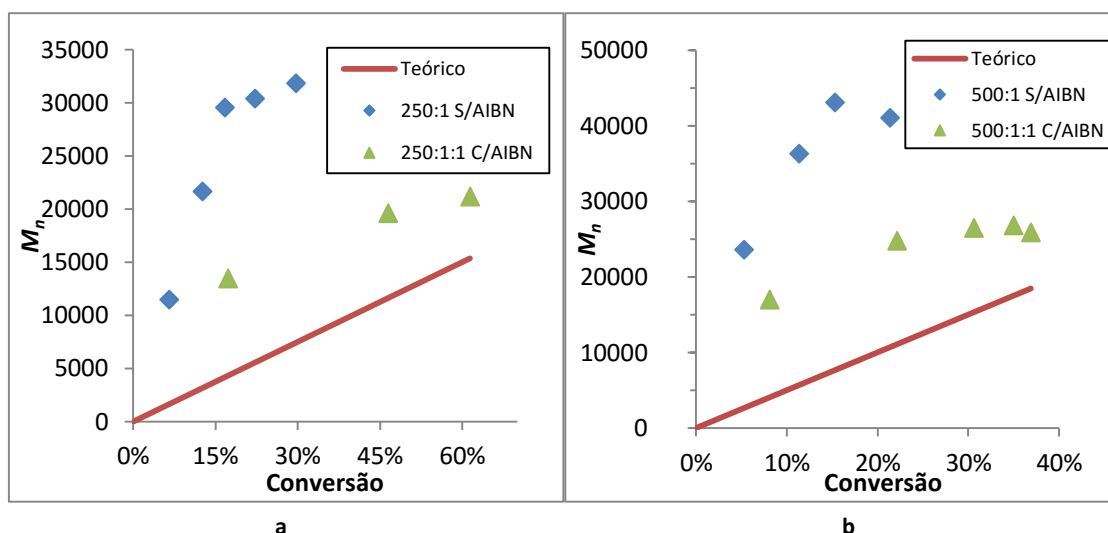
Concluindo para o caso do MMA, tal como observado nos diferentes casos estudados, este sistema não controla o peso molecular.

Analisar-se-á abaixo se a polimerização de estireno iniciada por AIBN apresenta algum grau de controle sobre peso molecular do polímero. Como já mencionado, o sistema mediador na ausência de iniciador apresenta algum grau de controle do peso molecular do estireno. Na figura **2.46** representa-se o estudo da cinética da polimerização que indicará se houve ou não influência do AIBN na reacção.



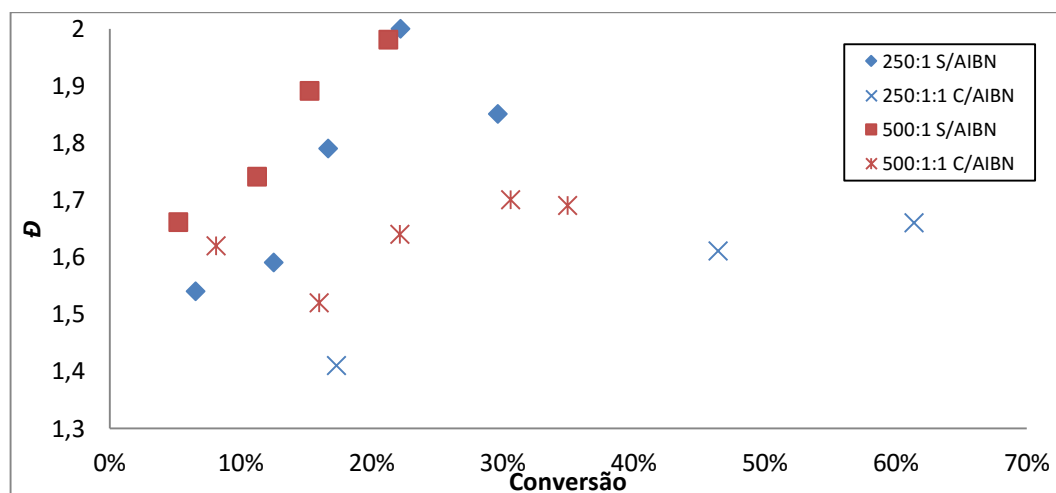
**Figura 2.46:** Representação de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo, a 70 °C, para a polimerização do estireno usando diferentes razões monómero:complexo **33**:iniciador.

Para o caso da polimerização do estireno a 70 °C, a iniciação do sistema na presença de AIBN aumenta a actividade da polimerização e os pontos experimentais ajustam-se bem à equação **2.6**, condição necessária, mas não suficiente, para controle de peso molecular do polímero. Para tal, analisa-se na figura **2.47** a comparação dos pesos moleculares experimentais e dos que seriam previstos numa polimerização controlada em função da conversão, para o sistema com e sem o iniciador radicalar AIBN.



**Figura 2.47:** Representação de  $M_n$  em função da conversão para a polimerização do estireno usando uma razão monômero:complexo **33** de: (a) 250:1; e (b) 500:1, ambos a 70 °C.

Ao analisar a figura 2.47, verifica-se que, para o estireno, a iniciação com AIBN diminui os pesos moleculares de cerca de oito vezes superiores aos da linha teórica que representa as condições de polimerização viva para valores de cerca de duas vezes superiores. Esta observação pode ser devida ou à reacção secundária de decomposição do AIBN ou à terminação do polímero ocorrer por recombinação. Na figura 2.48, ao comparar as dispersividades dos polímeros verifica-se que os iniciados por AIBN têm dispersividades mais baixas e constantes.



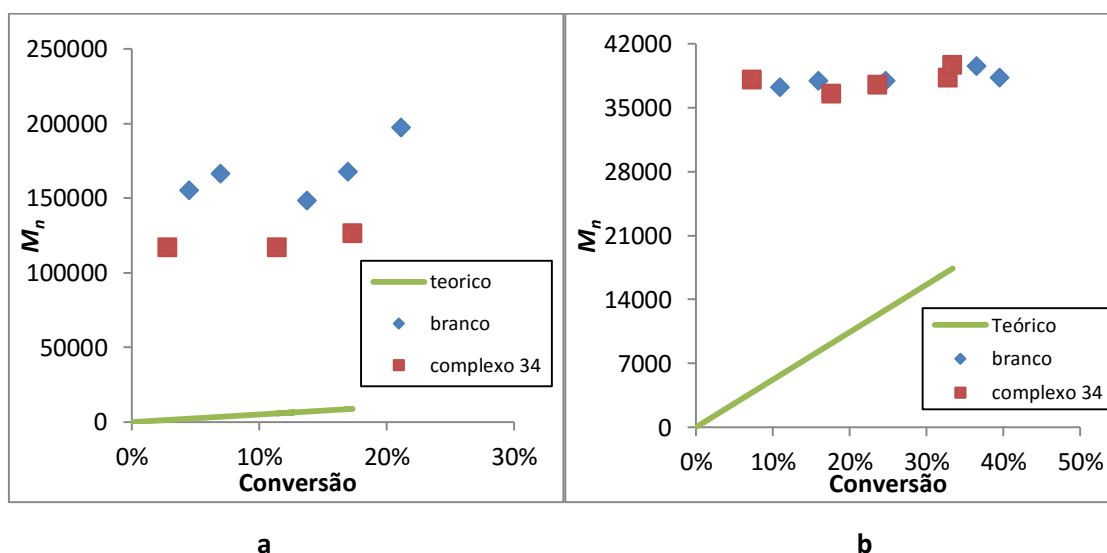
**Figura 2.48:** Representação de  $\bar{D}$  em função da conversão, para a polimerização do estireno a 70 °C, com e sem AIBN, usando diferentes razões monômero:complexo **33**.

A partir destes resultados pode concluir-se, com algum grau de certeza, que a adição de AIBN como iniciador radicalar, induz o controle do sistema de polimerização através de um mecanismo de ATRP reversa (ver abaixo no subcapítulo 2.5.2, figura 2.58).

### 2.4.3 Sistema à base do complexo de cobalto(II) com ligandos 2-formilpirrolilo e piridina

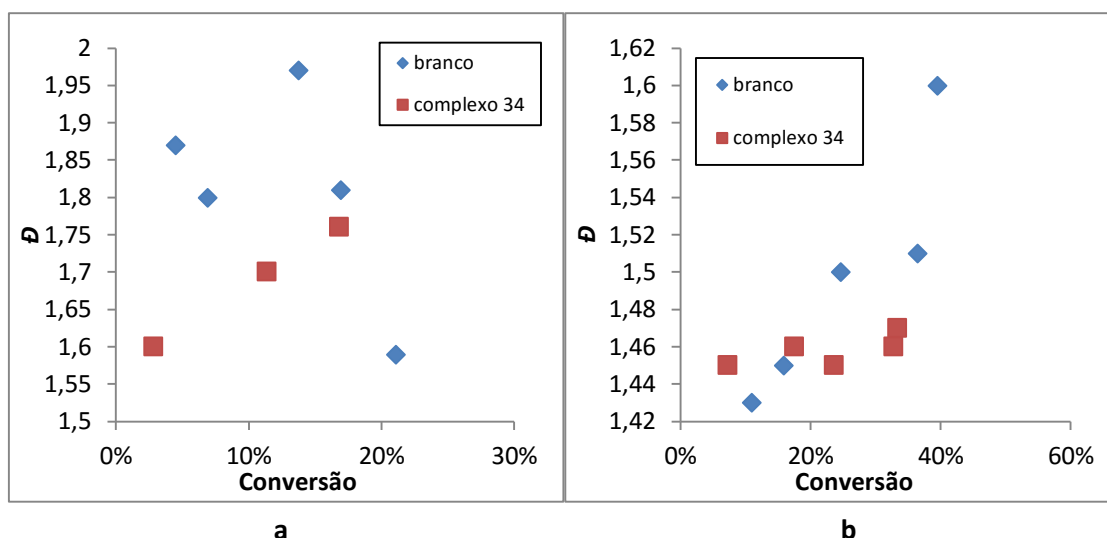
Para este sistema, admitiu-se inicialmente que o controle seria assegurado por um mecanismo de ATRP, onde existiria um equilíbrio entre as espécies de cobalto(II) e cobalto(III), através da troca do átomo de bromo entre a espécie dormente e a espécie de cobalto(II), originando o radical activo e a espécie de cobalto(III). No entanto, como já mencionado, este sistema não foi activo por um mecanismo de ATRP, razão pela qual se averiguou se poderia polimerizar por um mecanismo de CMRP. De acordo com este mecanismo existiria um equilíbrio entre a espécie de cobalto(II) e cobalto(III) pela coordenação/descoordenação da cadeia polimérica, sendo que a espécie de cobalto(II) tem 19 electrões e a espécie mais estável será a de 18, com uma concomitante dissociação de uma ou ambas as piridinas.

Os resultados da evolução do  $M_n$  com a conversão para a polimerização do MMA a 50 °C e do estireno a 70 °C para uma razão monómero:complexo **34**:iniciador de 500:1:1, assim como respectivos brancos, são apresentados na figura 2.49



**Figura 2.49:** Representação de  $M_n$  em função da conversão usando uma razão monómero:complexo **34**:iniciador de 500:1:1 na: (a) polimerização do MMA a 50 °C; e (b) polimerização do estireno a 70 °C.

A evolução dos  $M_n$  com a conversão não apresenta diferenças relevantes entre o branco e a polimerização com o complexo, tanto para o caso do MMA como do estireno, tal como indicara o estudo cinético apresentado no capítulo 2.2.4. De modo a concluir sem dúvidas se houve ou não influência do complexo na polimerização, apresenta-se na figura 2.50 a variação da dispersividade em função da conversão para a polimerização de ambos os monómeros.



**Figura 2.50:** Representação de  $\bar{D}$  em função da conversão usando uma razão monómero:complexo **34**:iniciador de 500:1:1 na: (a) polimerização do MMA a 50 °C; e (b) polimerização do estireno a 70 °C.

Com a representação das dispersividades em função da conversão, observa-se que não existem diferenças apreciáveis entre os brancos e as polimerizações de ambos os monómeros com o complexo. Assim, conclui-se que o complexo não é activo em CMRP, sendo então a polimerização apenas devido à iniciação do AIBN, seguida de uma polimerização radicalar livre, sem qualquer influência deste complexo de Co(II).

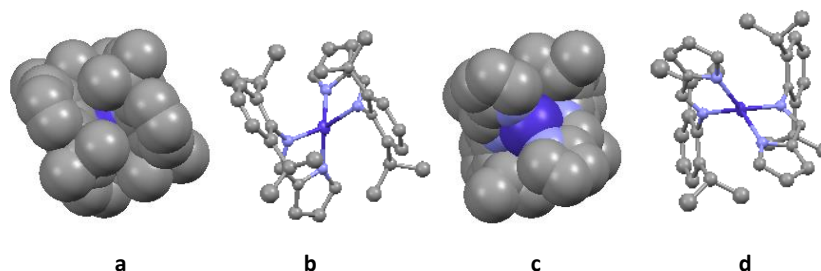
## 2.5 Conclusões mecanísticas sobre os diferentes sistemas

Neste capítulo, a partir dos resultados expostos anteriormente, discutir-se-ão possíveis mecanismos para os sistemas estudados tanto na polimerização do MMA como do estireno ou, ainda, as razões pelas quais alguns sistemas são inactivos.

### 2.5.1 Sistema à basede complexos de cobalto(II) com ligando 2-formiminopirrolilo:

Este sistema envolveu o complexo **29**, que não foi activo na polimerização do MMA ou do estireno, o complexo **30**, que se desactivou passado algum tempo de polimerização do MMA e foi inactivo na polimerização do estireno, e o complexo **31**, que foi activo apenas na polimerização do MMA. Este comportamento diverso na actividade dos sistemas pode estar relacionado com o impedimento estereoquímico dos ligandos que estão coordenados ao metal. Dada a sua insaturação electrónica (são complexos de 15 electrões de valência), a presença de grupos volumosos nos ligandos impede de alguma forma reacções secundárias de decomposição destes complexos, que ao não terem protecção suficiente, se decompõem em maior ou menor grau na solução reaccional e nas condições experimentais utilizadas. Com efeito, a única reacção que seguiu uma cinética de primeira ordem foi a da polimerização do MMA na presença do complexo **31** mais impedido estereoquimicamente. Apesar do impedimento estereoquímico evidenciado na figura 2.51, este último complexo poderá ainda acomodar a coordenação de um átomo adicional na sua esfera de coordenação, como o Br, que lhe

confere a capacidade de mediação na polimerização ATRP do MMA. Os complexos **29** e **30**, contendo grupos *N*-fenil e *N*-2,6-dimetifenil, respectivamente, têm mais espaço disponível na esfera de coordenação e, portanto, menos protecção do metal face a outras reacções que *per se* podem conduzir a reacções redox (ou outras) que desvirtuam a natureza mediadora do metal. A maior disponibilidade estereoquímica permitirá rearranjos na esfera de coordenação, e maior acesso a reacções bimoleculares indesejáveis, onde, por exemplo, se possam coordenar dois átomos de bromo ao metal, decompondo o complexo.

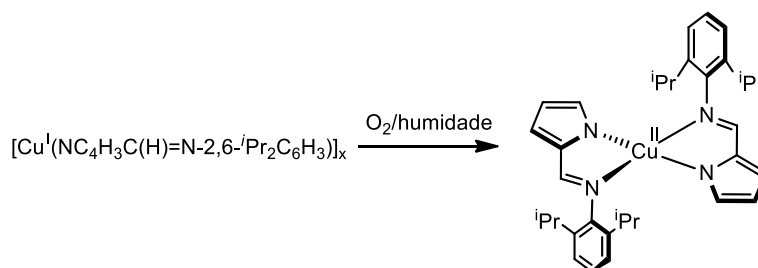


**Figura 2.51:** As estruturas **a** e **c** são duas vistas de imagens “spacefill” (com os átomos afectados pelos seus raios de van der Waals) do complexo **31**, que permitem visualizar o impedimentos estereoquímicos existente naquela molécula. As estruturas **b** e **d** são as correspondentes vistas de imagens tradicionais (em que os átomos estão representados com os seus raios covalentes).

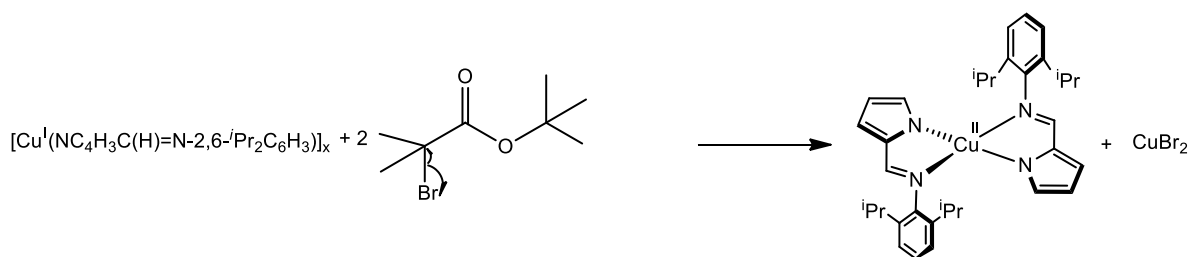
No caso da polimerização do estireno é possível que a energia de activação da iniciação, ou seja, a cisão homolítica do iniciador e sucessiva iniciação do estireno e coordenação do bromo ao metal com oxidação do mesmo, seja demasiado elevada, não se estabelecendo o equilíbrio de activação/desactivação.

### 2.5.2 Sistema à base de um complexo de cobre(I) com um ligando 2-formiminopirrolilo:

Este complexo de Cu(I) não se mostrou activo em polimerização radicalar via ATRP. De notar que a reacção do complexo na presença de O<sub>2</sub>/humidade, leva à sua oxidação e posterior rearranjo originando o complexo de bis(2-iminopirrolilo)cobre(II), tal como representado na figura **2.52**. Logo, uma reacção semelhante poderá ocorrer com a adição do iniciador radicalar ( $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo). Com a cisão homolítica deste, o complexo pode reagir por dismutação com o átomo de bromo, obtendo-se o complexo de bis(2-iminopirrolilo)cobre(II) e dibrometo de cobre, tal como apresentado na figura **2.53**. Nesta hipótese, ambos seriam inactivos em polimerização de estireno e de MMA, o que justificaria a inactividade do sistema num mecanismo por ATRP.



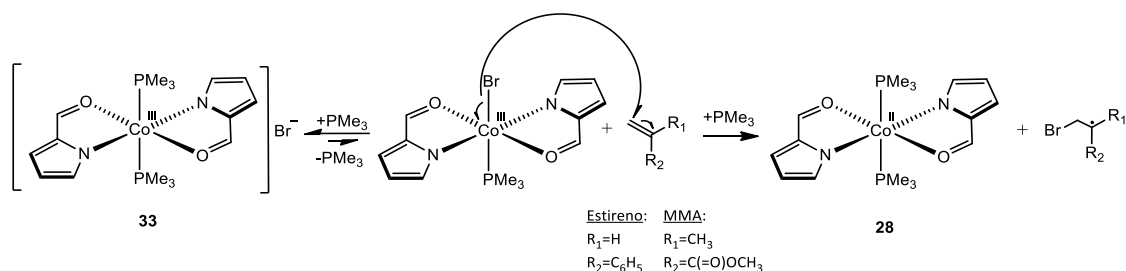
**Figura 2.52:** Reacção que ocorre na presença de O<sub>2</sub>/humidade.



**Figura 2.53:** Possível reacção de desactivação do sistema.

### 2.5.2 Sistema à base de complexos catiónicos de cobalto(III) com ligandos 2-formilpirrolilo, trimetilfosfina e contra-íão brometo

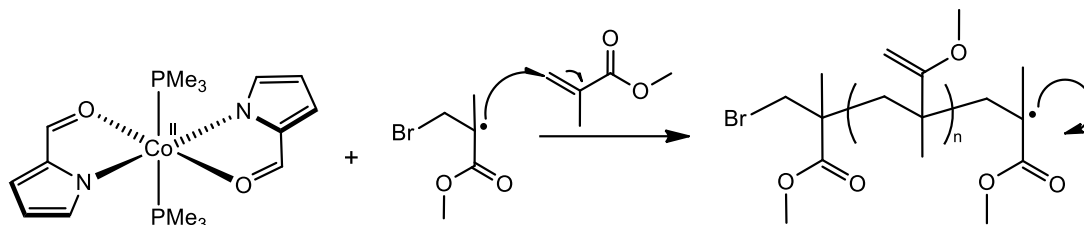
Com base no mecanismo do equilíbrio da literatura<sup>(30)</sup> e das experiências efectuadas é possível propôr um mecanismo para a iniciação para as polymerizações do MMA e do estireno pelo complexo **33** sem adição de qualquer iniciador radicalar (figura 2.54). Neste mecanismo assume-se um equilíbrio de substituição envolvendo a coordenação do contra-íão  $\text{Br}^-$  e a substituição de uma das  $\text{PMe}_3$  coordenadas. A posterior cisão homolítica da ligação  $\text{Co-Br}$ , com re-coordenação de  $\text{PMe}_3$  ao centro de cobalto, conduz à formação do complexo **28** e, conseqüente ataque nucleófilo do radical brometo ao carbono menos substituído do monómero vinílico, que inicia a propagação da cadeia. De facto, a inactividade na polymerização de MMA e estireno de complexos catiónicos, tais como  $[\text{Co}(\kappa_2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$  e  $[\text{Co}(\kappa_2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , isoestruturais com o complexo **33** mas contendo aniões não-coordenantes como o  $[\text{BF}_4]^-$  e o  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ , verificada em estudos desta dissertação e outros, indicam claramente que o íão  $\text{Br}^-$  está envolvido na iniciação destas polymerizações e que o catião  $[\text{Co}(\kappa_2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$  não está (excluindo um mecanismo de iniciação catiónica por adição do complexo catiónico ao monómero).



**Figura 2.54:** Possível mecanismo de iniciação para o sistema em estudo.

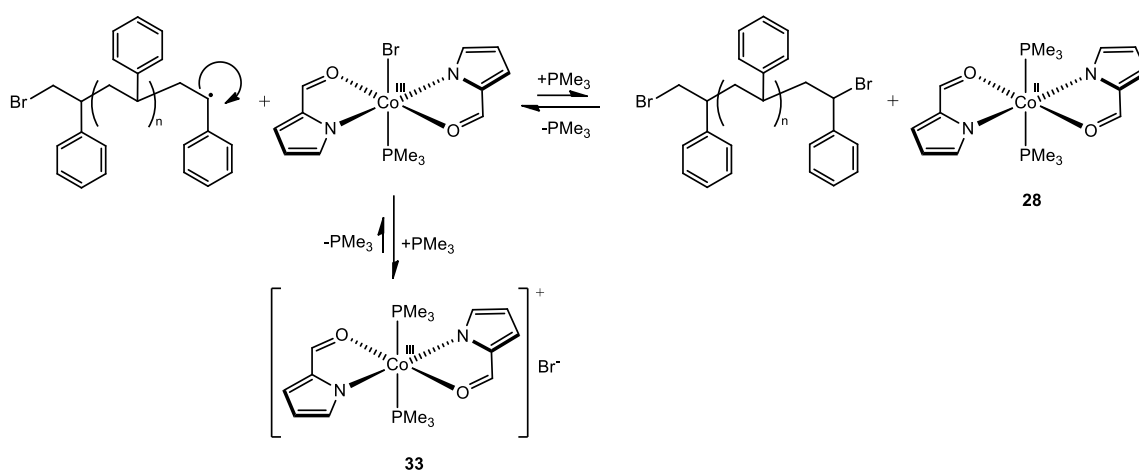
Pelos estudos efectuados, a polymerização de MMA mostra seguir uma polymerização radicalar livre. Poderá assumir-se que no passo de iniciação todos os átomos de bromo são consumidos para iniciar as cadeias e, como a reacção de transferência de cadeia é mais rápida que a reacção de equilíbrio de activação/desactivação, o complexo **28** deixa de mediar o controle do peso molecular, excluindo a hipótese do sistema seguir a partir, deste ponto, um mecanismo por CMRP ou ATRP. Para o caso em que

se adicionou AIBN como iniciador radicalar, é possível que o aumento da actividade seja devido à iniciação de cadeias tanto pelo AIBN como pelo mecanismo da figura 2.54. Exclui-se assim a hipótese de um mecanismo de ATRP reversa. Na figura 2.55 apresenta-se o mecanismo de propagação da cadeia do PMMA.



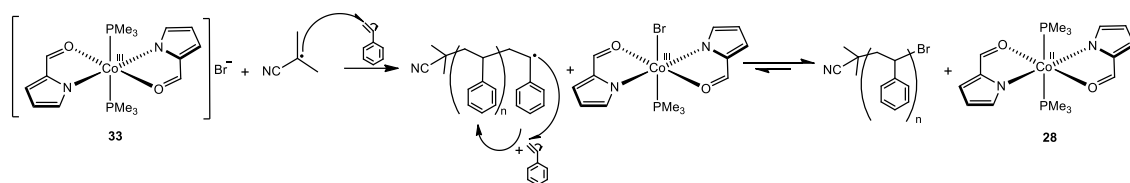
**Figura 2.55:** Possível mecanismo de propagação de cadeia.

Na polimerização do estireno com o complexo **33** temos uma pequena variante no mecanismo em relação à polimerização do MMA, pois existe um aumento do peso molecular com a conversão, indicando que há algum grau de controle do  $M_n$ . Como na ausência de iniciador radicalar os pesos moleculares e dispersividades são muito acima dos valores previstos para uma polimerização viva, é possível sugerir que a iniciação do estireno poderá seguir o mecanismo da figura 2.54, em que a propagação estaria de acordo com a figura 2.56, na qual o equilíbrio de activação/desactivação estivesse desviado no sentido da cadeia em propagação. Seria então de esperar que os pesos moleculares e dispersividades obtidas sejam elevados quando comparados com os previstos numa polimerização viva.



**Figura 2.56:** Possível equilíbrio de activação/desactivação.

Para a polimerização do estireno, a adição do iniciador radicalar AIBN resulta numa melhoria do controle do peso molecular, contrariamente ao caso da polimerização do MMA nas mesmas condições. Dado que se trata de um complexo de cobalto(III), é possível que a adição de AIBN como iniciador radicalar, promova um controle do peso molecular por um mecanismo de ATRP reversa, como se encontra representado na figura 2.57, levando assim a uma diminuição do peso molecular do polímero, bem como da dispersividade.



**Figura 2.57:** Representação do possível mecanismo de ATRP reversa do estireno na presença do iniciador radicalar AIBN.

### 2.5.3 Sistema à base do complexo de cobalto(II) com ligandos 2-formilpirrolilo e piridina

O complexo de Co(II) **34**, contendo ligandos piridina, não era activo em polimerização por um mecanismo de ATRP ou CMRP, ao contrário do complexo **28** (que contém os ligandos mais doadores PMe<sub>3</sub>), podendo admitir-se que os ligandos piridina não conferem a estabilidade necessária ao complexo, que se tornará ainda menos estável quando uma das piridinas tem que se dissociar para que o metal se oxide e ocorra o equilíbrio de activação/desactivação. Com a introdução do iniciador radicalar,  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo ou AIBN, o complexo decompõe-se e não medeia a polimerização.



### 3. Parte Experimental

Utilizou-se uma linha dupla de vácuo/azoto com *trap* de azoto líquido para realizar as operações que envolveram compostos sensíveis ao oxigénio e/ou à humidade e que necessitam de atmosfera inerte. Para garantir a atmosfera inerte, realizaram-se três ciclos de evacuação dos recipientes até a um mínimo de vácuo de  $10^{-1}$  mmbar e admissão de azoto gasoso. O material utilizado foi previamente seco na estufa a 130 °C e/ou flamejado com pistolas de aquecimento a 300-500 °C.

Os solventes utilizados foram recolhidos para ampolas previamente desarejadas (equipadas com torneiras do tipo J. Young) e secos num equipamento de purificação de solventes MBraun SPS-800, por passagem em 2 colunas contendo enchimentos próprios para essas operações, sendo o solvente recolhido à saída. Alternativamente, os solventes foram pré-secos com peneiros moleculares, refluxados sob atmosfera inerte de azoto na presença de agentes de secagem apropriados (sódio para éter dietílico, THF e tolueno e  $\text{CaH}_2$  para diclorometano, 1,2-dicloroetano e *n*-hexano), consoante descrito na literatura,<sup>(46)</sup> e recolhidos à saída das destiladeiras para as referidas ampolas desarejadas.

Para transferir líquidos foram usadas cânulas de aço inox, por diferença de pressão de azoto. No caso das filtrações usaram-se cânulas adaptadas com filtros de microfibras de vidro.

As evaporações com atmosfera inerte foram realizadas com linha dupla vácuo/azoto, usando vácuo dinâmico com pré-*trap* de azoto líquido, no caso em que os compostos fossem sensíveis ao oxigénio e/ou humidade. Caso os compostos não fossem sensíveis, as evaporações foram realizadas no rotovapor.

A purificação de monómeros (estireno, MMA e acetato de vinilo) foi efectuada com o agente de secagem  $\text{CaH}_2$  à temperatura ambiente,<sup>(46)</sup> sob agitação e atmosfera inerte com purga de voláteis. Após a secagem, destilava-se o monómero *trap-to-trap* sob vácuo estático.

Os reagentes sólidos, caso não estivessem na caixa-de-luvas, foram secos e desarejados sob vácuo mínimo de  $10^{-1}$  mbar durante *ca.* 30 min. O  $\text{CoCl}_2$  foi seco sob vácuo e a 100 °C, até peso constante.

#### 3.1 Síntese de precursores de ligandos e de complexos:

##### 3.2.1 2-Formilpirrole:

Preparou-se uma solução com 11.2 ml (120 mmol) de  $\text{POCl}_3$  em tolueno, que foi adicionada, lentamente, e sob atmosfera de azoto, a uma solução de 10.8 ml (140 mmol) de dimetilformamida em tolueno, em banho de gelo. Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente obtendo-se uma mistura bifásica.

À mistura anterior adicionou-se, lentamente, uma solução de 13.4 ml (200 mmol) de pirrole em tolueno, passando de amarelo claro a amarelo escuro. Deixou-se a mistura com agitação e com fluxo lento de azoto durante a noite.

Adicionou-se à mistura reaccional, água e gelo, em banho de gelo. Adicionou-se de seguida NaHCO<sub>3</sub> até pH 7 e, posteriormente, adicionou-se uma solução de NaOH em água (40% m/v) até pH 12. A mistura reaccional obtida tinha uma cor vermelha-alaranjada. Deixou-se com agitação durante 60 minutos e filtrou-se a solução obtendo-se um sólido castanho.

Extraíu-se a fase aquosa com clorofórmio e secou-se com MgSO<sub>4</sub>. Filtrou-se a solução e evaporaram-se os voláteis no rotovapor, obtendo-se um óleo acastanhado. Extraíu-se o óleo com *n*-hexano a quente e guardou-se a solução resultante -20°C. Precipitou um sólido de cor amarelo-alaranjado, o qual foi filtrado e seco.

### 3.2.2 2-(N-2,6-R<sub>2</sub>-fenilformimino)pirrole (R=H, Me, <sup>i</sup>Pr):<sup>(28)</sup>

Num balão de 100 ml suspendeu-se 1.4262 g (15 mmol) de 2-formilpirrole, 15 mmol da anilina correspondente, uma quantidade catalítica de ácido *p*-toluenosulfónico e MgSO<sub>4</sub> em etanol (7.5-8ml). A mistura foi aquecida até refluxar, numa montagem com um condensador e tubo de guarda munido de CaH<sub>2</sub>, e deixou-se sob agitação durante 3 dias. Para neutralizar o ácido adicionou-se NaHCO<sub>3</sub>, enquanto quente. Deixou-se a mistura arrefecer até à temperatura ambiente e adicionou-se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A suspensão foi filtrada sob Celite® e lavada com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Evaporaram-se os voláteis no rotovapor. O produto foi extraído em *n*-hexano a refluxar e foi guardado a -20 °C. Precipitou um pó de cor castanha que foi filtrado e seco (rendimento: anilina= 63%, di-Me-anilina= não determinado, di-<sup>i</sup>Pr-anilina= 67.4%).

### 3.2.3 [Co(κ<sup>2</sup>N,N-NC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>C(H)=N-2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R=H (29), Me (30), <sup>i</sup>Pr (31)):

Num tubo de Schlenk suspendeu-se 85 mg (3.54 mmol) de NaH em THF e adicionou-se 385.1 mg (2.27 mmol) do precursor de ligando (R=H), lentamente com contra-corrente de azoto, deixou-se a suspensão com fluxo lento de azoto e sob agitação durante 90 minutos.

Num outro tubo de Schlenk suspendeu-se 146 mg (1.13 mmol) de CoCl<sub>2</sub> em THF e adicionou-se a suspensão anterior, gota-a-gota, com banho gelado a -80 °C. Deixou-se com agitação durante 1 hora, tirou-se o banho e deixou-se agitar durante mais 2 horas. Evaporaram-se os voláteis sob vácuo dinâmico e extraíu-se o complexo com *n*-hexano. Concentrou-se a solução e guardou-se a -20 °C. Precipitaram cristais castanhos (rendimento (R=H) 49.6%).

### 3.2.4 $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**28**):

Numa pipeta sob atmosfera de azoto preparou-se 4 ml de uma mistura de uma solução de  $\text{PMe}_3$  1M (4 mmol) em tolueno em 6 ml de THF. Num tubo de Schlenk suspendeu-se 260 mg (2 mmol) de  $\text{CoCl}_2$  em THF e adicionou-se a solução de  $\text{PMe}_3$ , gota-a-gota, em banho gelado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Tirou-se o banho e deixou-se a reagir durante 2 horas.

Suspendeu-se 105.6 mg (4.4 mmol) de NaH em THF, num tubo de Schlenk, e adicionou-se 380.4 mg (4 mmol) de 2-formilpirrole em contra-corrente de azoto, libertando-se  $\text{H}_2$ , e deixou-se a reagir sob agitação, durante 2 horas, sob fluxo lento de azoto.

Adicionou-se, gota-a-gota e com banho gelado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , o sal de sódio do ligando à solução anterior. Retirou-se o banho e deixou-se a reagir com agitação durante a noite.

Evaporam-se os voláteis sob vácuo dinâmico e extraiu-se com *n*-hexano até se obterem extractos incolores. Concentrou-se e guardou-se a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , precipitando cristais castanhos (rendimento 62%).

### 3.2.5 $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$ (**33**):

Preparou-se uma solução de 0.3 ml (1.61 mmol) de  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo em tolueno.

Dissolveu-se 498 mg (1.25 mmol) do complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**28**) num mínimo de tolueno e adicionou-se a solução anterior, gota-a-gota. Aqueceu-se a solução resultante a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  e deixou-se a reagir durante 24 horas. Precipitou um sólido alaranjado, filtrou-se a suspensão, lavou-se com tolueno e secou-se o pó. Dissolveu-se o pó em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , concentrou-se, fez-se dupla camada com *n*-hexano e guardou-se a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Precipitaram cristais vermelho-alaranjados, que foram filtrados, lavados com *n*-hexano e secos sob vácuo. Analisou-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , confirmando a sua estrutura (rendimento, 100%).

### 3.2.6 $[\text{Cu}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}]_x$ (**32**):

Num tubo de Schlenk suspendeu-se 54.7 mg (2.28 mmol) de NaH em THF e adicionou-se 509,8 mg (2 mmol) do ligando, lentamente com contra-corrente de azoto, deixou-se a suspensão com fluxo lento de azoto e sob agitação durante 90 minutos.

Num outro tubo de Schlenk suspendeu-se 287.8 mg (2,01 mmol) de CuBr e adicionou-se a solução anterior, gota-a-gota, com banho gelado a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , deixou-se com agitação durante a noite. Evaporam-se os voláteis sob vácuo dinâmico, lavou-se o complexo com *n*-hexano e éter etílico e extraiu-se com tolueno até se obterem extractos incolores. Concentrou-se, fez-se dupla camada com *n*-hexano

e guardou-se a -20 °C. Precipitou um pó amarelo pálido, filtrou-se e secou-se. Analisou-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , confirmando a sua estrutura (rendimento, 70%).

### 3.2.7 $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{py})_2]$ (34):

Num tubo de Schlenk suspendeu-se 157 mg (6.5 mmol) de NaH, em THF, e adicionou-se 389.9 mg (4.1 mmol) de 2-formilpirrole em contra-corrente de azoto, libertando-se  $\text{H}_2$ , e deixou-se a reagir sob agitação, durante 2 horas, sob fluxo lento de azoto.

Numa pipeta preparou-se uma solução com 2 ml (24.8 mmol) de piridina em 8 ml de THF. Num tubo Schlenk suspendeu-se 260 mg (2 mmol) de  $\text{CoCl}_2$  em THF e adicionou-se a solução de piridina, deixando-se a reagir durante 30 minutos.

Adicionou-se, gota-a-gota e com banho gelado a -80°C, o sal de sódio do ligando à suspensão anterior. Retirou-se o banho e deixou-se a reagir com agitação durante a noite.

Evaporam-se os voláteis sob vácuo dinâmico, lavou-se com *n*-hexano e extraiu-se com tolueno até se obterem extractos incolores. Concentrou-se e guardou-se a -20 °C, precipitando cristais castanhos, com qualidade para caracterização por difracção de raios-x (rendimento, 70%).

Análise elementar calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_2$ , experimental (calculado): C, 58.81 (59.27); H, 4.46 (4.48); 13.68 (13.82).

Momento magnético (método de Evans): 2.9  $\mu_B$ .

## 3.2 Tentativas de síntese de outros complexos:

### 3.2.1 $[\text{Fe}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=NC}_6\text{H}_5\}_2(\text{PMe}_3)]$ :

Num tubo Schlenk suspendeu-se 54 mg (2.25 mmol) de NaH em THF e adicionou-se 344.3 mg (2.02 mmol) do precursor de ligando lentamente, com contra-corrente de azoto, e deixou-se a suspensão com fluxo lento de azoto e sob agitação durante 90 minutos.

Num tubo de Schlenk suspendeu-se 260 mg (2 mmol) de  $\text{FeCl}_2$  em THF e adicionou-se, com banho gelado a -80 °C, 3 ml da solução de  $\text{PMe}_3$  1M em tolueno (3mmol), gota-a-gota, e deixou-se a agitar. Seguidamente adicionou-se a solução do sal de sódio do ligando, gota-a-gota, e deixou-se com agitação durante 1 hora. Retirou-se o banho e deixou-se com agitação durante a noite.

Evaporaram-se os voláteis com vácuo dinâmico, lavou-se com *n*-hexano e extraiu-se com éter etílico, concentrou-se, fez-se dupla camada com *n*-hexano e guardou-se a -20 °C, tendo precipitado cristais vermelhos (que não eram adequados para análise por difracção de raios-x), cristais pretos (que

foram analisados por difracção de raios-x), e uma pequena quantidade de um pó amorfo vermelho não caracterizado.

### 3.2.2 Alternativa à síntese de $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$ (33):

Preparou-se uma solução de 0.1 ml (0.8 mmol) brometo de benzilo em tolueno.

Dissolveu-se 231 mg (0.58 mmol) do complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (28) num mínimo de tolueno e adicionou-se a solução anterior, gota-a-gota. Aqueceu-se a solução a 30 °C e deixou-se a reagir durante 24 h. Precipitou um sólido alaranjado, filtrou-se a suspensão, lavou-se com tolueno e secou-se o pó em vácuo. Dissolveu-se o pó em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , concentrou-se, fez-se dupla camada com *n*-hexano e guardou-se a -20 °C. Precipitou um pó vermelho-alaranjado, filtrou-se, lavou-se com *n*-hexano e secou-se em vácuo. Analisou-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , confirmando a sua estrutura, mas com impurezas que não foram possíveis eliminar, sendo o rendimento elevado, embora não exactamente quantificado.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400M Hz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.66 (s, 1H, O=CH), 7.47 (s, 1H, C3<sub>pirrole</sub>H), 7.42 (s, 1H, C3<sub>pirrole</sub>H), 7.39-7.27 (b, impureza), 6.71 (s, 1H, C5<sub>pirrole</sub>H), 4.40-4.25 (d,  $J_{\text{HH}}=17.24\text{Hz}$ , impureza), 2.22-2.00 (d,  $J_{\text{HH}}=13.86\text{Hz}$ , impureza), 1.03-0.66 (t, 9H,  $\text{PMe}_3\text{H}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ }** (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  181.28 (C2<sub>pirrole</sub>), 145.90 (O=CH), 145.12 (C3<sub>pirrole</sub>), 130.95-130.74 (b, impureza), 129.85-129.49 (b, impureza), 128.53-128.34 (b, impureza), 126.43 (C4<sub>pirrole</sub>), 121.52 (C5<sub>pirrole</sub>), 30.92-30.79 (b, impureza), 30.42-30.30 (b, impureza), 15.66-14.98 (d,  $J_{\text{CH}}=31.37$ , impureza), 13.05-12.63 (d,  $J_{\text{CH}}=30.19$ , impureza), 9.37-8.87 (t,  $J_{\text{PC}}=13.25\text{Hz}$ ,  $^{\text{PMe}_3}\text{C}$ ), 8.62-8.47 (d,  $J_{\text{CH}}=7.01$ , impureza)

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  29.20-28.17 (m,  $J_{\text{PH}}=13\text{Hz}$ , impureza), 16.35-13.45(s,  $^{\text{PMe}_3}\text{P}$ )

**RMN  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ }** (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  28.67 (s, impureza), 16.41-13.59 (s,  $^{\text{PMe}_3}\text{P}$ )

### 3.3 Reacções de Polimerização:

#### 3.2.1 Procedimento geral:

Pesou-se a quantidade de catalisador necessária para um tubo de Schlenk desarejado e sob atmosfera de azoto, usando-se a técnica das “calcinhas de azoto”. Adicionou-se, através de uma seringa desarejada, o solvente apropriado (tolueno ou 1,2-dicloroetano) ao catalisador. Termostatizou-se a solução à temperatura desejada com um banho de óleo aquecido com uma placa de aquecimento. Adicionou-se rapidamente, através de uma seringa, a quantidade desejada de monómero purificado e desarejado à solução.

Usando-se uma pipeta graduada, retiraram-se alíquotas periódicas para um copo com metanol, ao ar, de modo a precipitar e lavar o polímero resultante. Transferiu-se para um balão, filtrou-se o polímero, secou-se sob vácuo dinâmico, pesou-se e armazenou-se em vials. As amostras foram analisadas por GPC/SEC e, em casos seleccionados, por RMN.

### 3.4 Técnicas de caracterização:

#### 3.3.1 Cromatografia de permeação de gel/Cromatografia de Exclusão de Tamanhos:

Determinou-se por GPC/SEC o peso molecular ( $M_n$ ), distribuição dos pesos moleculares e dispersividade ( $M_w/M_n$ ) das amostras dos polímeros. As amostras foram eluídas em THF através de duas colunas PolyPore (Polymer Labs), protegidas por uma coluna de guarda PolyPore (Polymer Labs), que estavam termostatizadas a 30 °C (termóstato Waters), sendo bombeadas por uma bomba em funcionamento isocrático Waters 515. As amostras foram detectadas por um refractómetro diferencial Waters 2414, colocado em linha. O *software* de aquisição de dados foi o Empower.

O THF foi primeiro filtrado em filtros de membrana de PTFE Pall 0.45µm e desarejado por ultrassons. As amostras foram filtradas através de filtros de PTFE GVS de 0.20 µm.

Para quantificar o resultado das amostras, o sistema foi calibrado com a injeção de padrões de poliestireno de diferentes pesos moleculares. Por esta razão, é necessário ter em conta que qualquer resultado quantificado será referente ao poliestireno, pelo que, se as amostras tiverem um comportamento hidrodinâmico diferente do estireno é necessário corrigir os resultados, através das constantes de Mark-Houwink-Sakurada.

A curva de calibração utilizada relacionava o logaritmo de peso molecular médio dos padrões com o correspondente tempo de retenção, através de um ajuste polinomial de 3ª ordem.

#### 3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Os compostos diamagnéticos foram analisados por espectroscopia de RMN. Os espectros foram obtidos nos aparelhos de RMN Bruker "AVANCE III" 300 e 400 (respectivamente:  $^1\text{H}$ , 300.130 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 75.468 MHz;  $^{31}\text{P}$ , 121.495 MHz; e  $^1\text{H}$ , 400.130 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 100.613 MHz;  $^{31}\text{P}$ , 161.976 MHz). Para a aquisição de dados usou-se o *software* Topspin e para o tratamento desses dados usou-se o *software* MestReNova. As amostras a analisar foram dissolvidas no solvente deuterado comercial apropriado. Os solventes deuterados encontravam-se armazenados a 4 °C sobre peneiros moleculares ( $\text{CDCl}_3$ ), ou sob atmosfera inerte de azoto e sobre peneiros moleculares ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , tolueno- $d_8$ ), após desarejamento pela técnica *freeze-pump-thaw*.

O shimming das amostras foi feito de forma automática (topshim), sempre que possível.

No caso em que as amostras eram polímeros, a temperatura da análise foi de 55 °C para o PMMA, com *spinner* de plástico, e de 120 °C para o PS, com *spinner* cerâmico.

As medidas de susceptibilidade magnética foram determinadas por RMN de  $^1\text{H}$  através do método de Evans, dissolvendo-se o composto em solvente tolueno- $d_8$  com 3% de hexametildisiloxano, como padrão, contendo um capilar com solução idêntica 3% de hexametildisiloxano em tolueno- $d_8$ .<sup>(47,48)</sup>

### 3.3.3 Difracção de Raios-X:

Os compostos cristalinos que eram sensíveis ao oxigénio e/ou humidade foram recolhidos sob corrente de azoto e cobertos com óleo poly(floroether), e montados num anel de *nylon*. Os dados cristalográficos dos compostos foram obtidos usando uma radiação monocromada de grafite de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) num difractómetro Bruker ASX-KAPPA APEX II equipado com um criostato em fluxo de azoto, a 150 K. Os parâmetros das células foram obtidos usando *software* Bruker SMART e refinadas no Bruker SAINT em todas as reflexões observadas. As correcções das absorções foram aplicadas usando SADABS. As soluções e refinamentos das estruturas foram efectuados com métodos directos usando os programas SIR97, SIR2004, ambos incluídos no pacote de programas WINGXv2014.1 e SHELXL.



## 4. Conclusões e perspectivas:

Testou-se a reactividade de quatro sistemas na polimerização controlada de MMA e estireno, composto pelo iniciador radicalar  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo e 4 tipos de complexos de coordenação: a)  $[\text{Co}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]$ , onde R representava H (**29**), Me (**30**) ou *i*Pr (**31**); b)  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$  (**33**); c)  $[\text{Cu}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]$  (**32**); e d)  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{Py})_2]$  (**34**). No primeiro, terceiro e quarto tipos de complexos, pretendia-se averiguar o seu potencial papel mediador no controle do peso molecular através de um mecanismo de ATRP. Para o quarto tipo de sistema testou-se também a sua capacidade de mediação em CMRP iniciada pelo iniciador radicalar AIBN. No segundo sistema testado, onde a iniciação se dava sem a adição de qualquer iniciador radicalar, pretendia-se conhecer de que forma o complexo, actuava e controlava a polimerização de ambos os monómeros mencionados.

Deste estudo conclui-se que:

- Conseguiu-se, com sucesso, reproduzir a síntese dos complexos reportados na literatura pelo grupo de investigação (complexos  $[\text{Co}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]$  (R= H (**29**); Me (**30**); *i*Pr (**31**)) e  $[\text{Cu}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]_x$  (**32**), assim como o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$  (**33**) que não estando ainda reportado, encontrava-se já caracterizado. Para o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{Py})_2]$  (**34**), que ainda não se encontra reportado na literatura, conseguiu-se fazer a sua caracterização por difracção de raios-X de monocristal.
- De entre a família de complexos  $[\text{Co}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]$ , apenas o complexo com R= *i*Pr (**31**) foi activo na polimerização do MMA a 70 °C, tendo no entanto revelado uma actividade muito baixa.
- O complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$  (**33**) foi bastante activo na polimerização de MMA, até uma razão monómero:complexo de 2000:1, a 50 °C, e de estireno, até uma razão monómero:complexo de 1000:1, a 70 °C.
- Os polímeros obtidos apresentaram microestruturas típicas de polimerização radicalar, o PMMA sendo maioritariamente sindiotático e o poli(estireno) atáctico.
- Para família de complexos  $[\text{Co}\{\kappa^2N,N\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=N-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]$ , o complexo com R= *i*Pr (**31**), não controlou o peso molecular do PMMA, sendo os resultados típicos de polimerização radicalar livre.
- Algum grau de controle do peso molecular foi apenas conseguido para o estireno com o complexo catiónico  $[\text{Co}\{\kappa^2N,O\text{-NC}_4\text{H}_3\text{C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$  (**33**), apesar de resultar em pesos moleculares duas a oito vezes superior aos previstos em condições de polimerização viva. Este complexo polimerizou o MMA presumivelmente através de um mecanismo radicalar livre.

- Para averiguar se o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$  (**33**) poderia seguir um mecanismo de ATRP reversa, adicionou-se AIBN ao sistema. Apenas o poli(estireno) apresentou melhoria do peso molecular, indicando que um mecanismo de ATRP reversa podia estar a operar.
- Para a polimerização de MMA a adição de AIBN não apresentou qualquer melhoria no controle do peso molecular.
- Os estudos efectuados sugerem que, no caso do complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$  (**33**), a iniciação dos monómeros seja efectuada a partir de um radical brometo, originado da cisão homolítica de uma ligação Co-Br, seguindo uma polimerização radicalar livre para o PMMA e uma polimerização relativamente controlada para o estireno, atarvés um mecanismo tipo ATRP.
- O complexo  $[\text{Cu}\{\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}]_x$ , não foi activo na polimerização de MMA ou estireno, por um mecanismo de ATRP, iniciado por  $\alpha$ -bromoisobutirato *tert*-butilo.
- O complexo  $\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{Py})_2$ , não foi activo na polimerização de MMA ou de estireno, quer por um mecanismo de ATRP or por CMRP, iniciado por  $\alpha$ -bromoisobutirato *tert*-butilo ou AIBN, respectivamente.

De modo a saber se o sistema de iniciação formado pelo complexo catiónico **33** e AIBN podia seguir uma polimerização radicalar “viva”, seria interessante estudar no futuro novas razões de monómero:complexo:iniciador, pois a eficiência do AIBN não é total, podendo ainda decompor-se através de reacções secundárias.

Noutros estudos futuros seria interessante testar outros monómeros em polimerização radicalar controlada com o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$ , como por exemplo o cloreto de vinilo e, para a família de complexos  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\}]_2$ , seria interessante testar se a polimerização segue um mecanismo controlado por CMRP.

## 5. Referências Bibliográficas

- (1) – Braun, D. *Int. J. Polym. Sci.* **2009**, Article ID 893234, 10 pages.
- (2) – O’Lenick, T.; O’Lenick Jr., A. J.; *Radical Polymer*, Chapter 1; [documento www] [Visionado a 9 Outubro 2015]. [http://www.alluredbooks.com/sample\\_pages/poly\\_path\\_vers\\_tech\\_ch1.pdf](http://www.alluredbooks.com/sample_pages/poly_path_vers_tech_ch1.pdf).
- (3) – Haramina, T. *Free Radical Polymerization* **2004**; Report on Project Week; Universität Göttingen
- (4) – *Polymer Synthesis* [documento www] [Visionado a 4 Março 2015]  
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/synth/synth.htm>.
- (5) – Odian, G.; *Principles of Polymerization*; 4th ed., Wiley, **2004**.
- (6) – Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168–1169.
- (7) – Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series, **1998**.
- (8) – Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93–146.
- (9) – Su, Wei-Fang; *Principles of Polymer Design and Synthesis*, Springer, **2013**.
- (10) – Wikipedia *Living Polymerization* [documento www] [Visionado a 4 Março 2015].  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Living\\_polymerization](http://en.wikipedia.org/wiki/Living_polymerization).
- (11) – Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*, 1st ed., Wiley, **2002**.
- (12) – Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721–1723.
- (13) – Wang, Jin-Shang; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614–5615.
- (14) – Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, 45, 4015–4039.
- (15) – The Matyjaszewski Polymer Group [documento www] [Visionado a 15 Junho 2015]  
<http://www.cmu.edu/maty/chem/fundamentals-atrp/atrp.html>.
- (16) – Tang, w.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 1858-1863.
- (17) – Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, Jen-Lung; Grimaud, T.; Patten, T. E. *Macromolecules* **1998**, 31, 6836-6840.
- (18) – The Matyjaszewski Polymer Group [documento www] [Visionado a 15 junho 2015].  
<http://www.cmu.edu/maty/atrp-how/procedures-for-initiation-of-ATRP/reverse-atrp.html>.
- (19) – Wayland, B. B.; Pozmik, G.; Fryd, M. *Organometallics* **1992**, 11, 3534-3542.

- (20) – Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943–7944.
- (21) – Arvanitopoulos, L.D.; Greuel, M. P.; Harwood, H. J. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1994**, *35*, 549–550.
- (22) – Hurtgen, M.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Debuigne, A. *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 188-213.
- (23) – Allan, L. E. N.; Perry, M. R.; Shaver, M. P. *Prog. in Polym. Sci.* **2012**, *37*, 127– 156.
- (24) –Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôm, R.; Detrembleur, C. *Polymer Science* **2009**, *34*, 211–239.
- (25) – Debuigne, A.; Caille, J. R.; Jérôm, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101–1104.
- (26) – Carabineiro, S. A.; Gomes, P. T.; Veiros, L. F.; Freire, C.; Pereira, L. C. J.; Henriques, R. T.; Warren, J. E.; Pascu, S. I. *Dalton Trans.* **2007**, 5460–5470.
- (27) – Carabineiro, S. A.; Bellabarba, R. M.; Gomes, P. T.; Pascu, S. I.; Veiros, L. F.; Freire, C.; Pereira, L. C. J.; Henriques, R. T.; Oliveira, M. C.; Warren, J. E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8896-8911.
- (28) – Carabineiro, S. A.; Silva, L. C.; Gomes P. T.; Pereira, L. C. J.; Veiros, F.; Pascu, S. I.; Duarte, M. T.; Henriques, R. T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6880-6890.
- (29) – Gomes, C. S. B.; Duarte, M. T.; Teixeira, P. T. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 167-176.
- (30) – Cruz, Tiago Filipe Carpinteiro, Polimerização radicalar controlada de metacrilato de metilo e de estireno com sistemas de iniciação à base de complexos de cobalto(II), Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, IST, **2013**
- (31) – Garrido, Daniel O. Alonso; Buldain, Graciela; Frydman, Benjamin; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2619-2622.
- (32) – Fryzuk, M. D.; Leznoff, D. B.; Thompson, R. C.; Rettig, S. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10126-10135
- (33) – Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- (34) – Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments*; 4th ed.; Springer; **2005**.
- (35) – Debuigne, Antoine; Poli, Rinaldo; Jérôme, Christine; Jérôme, Robert, Detrembleur, Christophe; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 211-239
- (36) – Miri, M. J.; Pritchard, B. P.; Cheng, H. N. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 1767–1780.

- (37) – Matsuzaki, K.; Uryū, T.; Asakura, T. *NMR Spectroscopy and Stereoregularity of Polymers*, 1st ed., Karger, **1996**.
- (38) – [documento www] [Visionado a 18 julho 2015]. [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- (39) – Satoh, K.; Kamigaito, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5120-5156.
- (40) – Bovey, F. A.; Tiers, G. V. D.; Filipovich, G. *J. Polym. Sci.* **1959**, *38*, 73–90.
- (41) – Bovey, F. A.; Hood, F. P.; Anderson, E. W.; Snyder, L. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3900.
- (42) – Brandrup, J.; Immergut, M. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*, Vol. 1; 4th ed., Wiley, **2003**.
- (43) – Wagner, Herman L.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 165-173.
- (44) – Graessley, W. W.; Uy, W. C.; Gandhi, A.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 696-700.
- (45) – Dewick, Paul M.; *Essentials of Organic Chemistry: For Students of Pharmacy, Medicinal Chemistry and Biological Chemistry*, Wiley, **2006**.
- 46 – Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of laboratory Chemicals*, 4th ed., Butterworth Heinemann, Oxford, **1997**.
- 47 – Sur, Sandip K.; *J. Magn. Res.* **1989**, *82*, 169-173
- 48 – Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.



**Tabela A.1:** Polimerizações realizadas ( $[M]_0$  = concentração inicial de monômero;  $[m]_0$  = concentração inicial de complexo;  $[I]_0$  = concentração inicial de iniciador)

| Complexo                                                                                                                                       | Monómero   | Solvente         | Iniciador                                                | [M] <sub>0</sub> : [m] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> | Temperatura | [Solvente]: [m] <sub>0</sub> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|------------------------------|
| {Co(κ <sup>2</sup> N,N'-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }                                    | MMA        | Tolueno          | (CH <sub>3</sub> )COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br | 500:1:1                                                | 70 °C       | 1:1                          |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
| {Co(κ <sup>2</sup> N,N'-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=N-2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }               | MMA        |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
| {Co(κ <sup>2</sup> N,N'-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=N-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } | MMA        |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
| {Co(κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=O) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }                                  | MMA        | 1,2-Dicloroetano | -                                                        | 500:1:0                                                | 25 °C       | 1:1                          |
|                                                                                                                                                |            |                  |                                                          | 500:1:0                                                | 50 °C       |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  |                                                          | 1000:1:0                                               |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  |                                                          | 2000:1:0                                               |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  |                                                          | 5000:1:0                                               |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  |                                                          | 500:1:0                                                |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  | AIBN                                                     | 500:1:1                                                | 2:1         |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  | -                                                        | 1000:1:0                                               |             | 70 °C                        |
|                                                                                                                                                |            |                  | AIBN                                                     | 1000:1:1                                               |             | 50 °C                        |
|                                                                                                                                                |            |                  | -                                                        | 2000:1:0                                               |             | 50 °C                        |
|                                                                                                                                                | AIBN       |                  | 2000:1:1                                                 |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | -          |                  | 1000:1:0                                                 | 70 °C                                                  | 5:1         |                              |
|                                                                                                                                                | -          |                  | 250:1:0                                                  |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | AIBN       |                  | 250:1:1                                                  |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | -          |                  | 500:1:0                                                  |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | AIBN       |                  | 500:1:1                                                  |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | -          |                  | 1000:1:0                                                 |                                                        |             |                              |
| [Cu(κ <sup>2</sup> N,N-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=N-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | MMA        | Tolueno          | (CH <sub>3</sub> )COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br | 500:1:1                                                | 70 °C       | 1:1                          |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
| {Co(κ <sup>2</sup> N,O-NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C(H)=O) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> }                                                 | MMA        | Tolueno          | (CH <sub>3</sub> )COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br | 500:1:1                                                | 70 °C       | 1:1                          |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  | AIBN                                                     |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  | (CH <sub>3</sub> )COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                |            |                  | AIBN                                                     |                                                        |             |                              |
| -                                                                                                                                              | Ac. Vinilo | Tolueno          | AIBN                                                     | 500:0:1                                                | 70 °C       | 1:1                          |
|                                                                                                                                                | MMA        |                  |                                                          |                                                        |             |                              |
|                                                                                                                                                | Estireno   |                  |                                                          |                                                        |             |                              |

**Tabela A.2:** Resultados dos testes de polimerização para a família de complexos  $\{\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NC}_6\text{H}_5)_2\}$  com R=H, Me, <sup>i</sup>Pr. ( $[\text{M}]_0$  = concentração inicial de monómero;  $[\text{m}]_0$  = concentração inicial de complexo;  $[\text{I}]_0$  = concentração inicial de iniciador)

| Complexo                                                                                                                      | Monómero        | $[\text{M}]_0:[\text{m}]_0:[\text{I}]_0$ | Temperatura | Tempo (min) | Conversão (%) | $-\ln(1-x)$ | $M_n$  | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $k_p'$ (s <sup>-1</sup> )      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------|-----------------------|--------------------------------|
| $\{\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NC}_6\text{H}_5)_2\}$                                 | MMA<br>Estireno | 500:1:1                                  | 70 °C       | 450         | -             |             |        |                       |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 375         | -             |             |        |                       |                                |
| $\{\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}$          | MMA             | 500:1:1                                  | 70 °C       | 0           | 0             | 0           | 0      |                       | -                              |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 85          | 5.0           | 0.051       | -      | -                     |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 215         | 4.5           | 0.046       | 201000 | 2.3                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 275         | 4.7           | 0.048       | 196000 | 2.4                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 335         | 4.1           | 0.042       | 200000 | 2.4                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 395         | 5.6           | 0.057       | 178000 | 2.5                   |                                |
|                                                                                                                               | Estireno        | 500:1:1                                  | 70 °C       | 375         | -             |             |        |                       |                                |
| $\{\text{Co}(\kappa^2N,N'-\text{NC}_4\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}$ | MMA             | 500:1:1                                  | 70 °C       | 0           | 0             | 0           | 0      |                       | $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 165         | 3.9           | 0.039       | -      | -                     |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 195         | 3.9           | 0.039       | 91000  | 1.7                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 285         | Desprezado    | Desprezado  | 91000  | 1.6                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 375         | 7.4           | 0.077       | 82000  | 1.8                   |                                |
|                                                                                                                               |                 |                                          |             | 465         | 8.1           | 0.085       | 82000  | 1.7                   |                                |
|                                                                                                                               | Estireno        | 500:1:1                                  | 70 °C       | 450         | traços        |             |        |                       |                                |

**Tabela A.3:** Resultados dos testes de polimerização para o complexo  $\{Co(\kappa^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(PMe_3)_2\}Br$ , sem iniciador radicalar. ( $[M]_0$  = concentração inicial de monômero;  $[m]_0$  = concentração inicial de complexo;  $[I]_0$  = concentração inicial de iniciador)

| Monômero | $[M]_0:[m]_0:[I]_0$ | Temperatura | Tempo (min) | Conversão (%) | $-\ln(1-x)$ | $M_n$  | $\bar{D}=M_w/M_n$ | $k_p'$ (s <sup>-1</sup> )        |
|----------|---------------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------|-------------------|----------------------------------|
| MMA      | 500:1:0             | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(2.44 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 60          | 5.4           | 0.055       | 72000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 120         | 16.3          | 0.177       | 54000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 210         | 26.6          | 0.310       | 50000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 300         | 35.7          | 0.442       | 47000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 390         | 44.5          | 0.588       | 46000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 480         | 48.7          | 0.669       | 47000  | 1.8               |                                  |
|          | 1000:1:0            | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.69 \pm 0.09) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 120         | 8.8           | 0.092       | 92000  | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 210         | 1.7           | 0.195       | 86000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 300         | 26.3          | 0.306       | 87000  | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 390         | 33.6          | 0.409       | 85000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 480         | 36.6          | 0.456       | 93000  | 1.8               |                                  |
|          | 1000:1:0            | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}$   |
|          |                     |             | 90          | 21.6          | 0.243       | 36000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 34.8          | 0.428       | 31000  | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 47.2          | 0.639       | 33000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 360         | Desprezado    | Desprezado  | 33000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 54.3          | 0.782       | 34000  | 1.7               |                                  |
|          | 2000:1:0            | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.42 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 90          | 6.5           | 0.066       | 119000 | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 14.3          | 0.154       | 109000 | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 260         | 21.5          | 0.241       | 107000 | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 26.4          | 0.308       | 123000 | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 31.3          | 0.375       | 130000 | 1.9               |                                  |
| Estireno | 250:1:0             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.24 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 90          | 6.6           | 0.068       | 12000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 12.5          | 0.134       | 22000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 16.7          | 0.182       | 30000  | 1.8               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 22.2          | 0.250       | 30000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 29.6          | 0.351       | 32000  | 1.9               |                                  |
|          | 500:1:0             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(8.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$   |
|          |                     |             | 90          | 4.5           | 0.046       | -      | -                 |                                  |
|          |                     |             | 180         | Desprezado    | Desprezado  | 24000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 11.3          | 0.120       | 36000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 15.3          | 0.166       | 43000  | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 21.3          | 0.240       | 41000  | 2.0               |                                  |
|          | 1000:1:0            | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$   |
|          |                     |             | 90          | 4.5           | 0.046       | -      | -                 |                                  |
|          |                     |             | 180         | Desprezado    | Desprezado  | 24000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 11.3          | 0.120       | 36000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 15.3          | 0.166       | 43000  | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 21.3          | 0.240       | 41,000 | 2.0               |                                  |

**Tabela A.4:** Resultados dos testes de polimerização para o complexo  $\{Co(\kappa^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(PMe_3)_2\}Br$ , com iniciador radicalar AIBN. ( $[M]_0$  = concentração inicial de monómero;  $[m]_0$  = concentração inicial de complexo;  $[I]_0$  = concentração inicial de iniciador)

| Monómero | $[M]_0:[m]_0:[I]_0$ | Temperatura | tempo (min) | Conversão (%) | $-\ln(1-x)$ | $M_n$  | $\bar{D}=M_w/M_n$ | $k_p'$ (s <sup>-1</sup> )        |
|----------|---------------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------|-------------------|----------------------------------|
| MMA      | 500:1:1             | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$   |
|          |                     |             | 90          | 13.2          | 0.142       | 69000  | 2.2               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 28.5          | 0.335       | 49000  | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 43.0          | 0.561       | 43000  | 2.2               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 56.5          | 0.833       | 41000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 64.8          | 1.043       | 37000  | 2.1               |                                  |
|          | 1000:1:1            | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.71 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 90          | 7.1           | 0.074       | 135000 | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 17.5          | 0.192       | 106000 | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 24.4          | 0.279       | 102000 | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 29.7          | 0.353       | 97000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 36.9          | 0.460       | 100000 | 2.0               |                                  |
|          | 1000:1:1            | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(7.6 \pm 0.3) \times 10^{-5}$   |
|          |                     |             | 90          | 30.0          | 0.357       | 38000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 180         | 52.7          | 0.748       | 34000  | 1.9               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 71.36         | 1.250       | 36000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 79.8          | 1.599       | 36000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 450         | Desprezado    | Desprezado  | 38000  | 1.7               |                                  |
|          | 2000:1:1            | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.26 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 90          | 7.6           | 0.079       | 95000  | 2.2               |                                  |
|          |                     |             | 180         | Desprezado    | Desprezado  | 82000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 20.4          | 0.229       | 84000  | 2.0               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 23.4          | 0.266       | 80000  | 2.1               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 29.4          | 0.348       | 81000  | 2.1               |                                  |
| Estireno | 250:1:1             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(4.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$   |
|          |                     |             | 90          | 17.3          | 0.190       | 13000  | 1.4               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 46.5          | 0.625       | 20000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 61.4          | 0.952       | 21000  | 1.7               |                                  |
|          | 500:1:1             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(8.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$   |
|          |                     |             | 90          | 8.1           | 0.084       | 17000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 180         | Desprezado    | Desprezado  | 23000  | 1.5               |                                  |
|          |                     |             | 270         | 22.1          | 0.250       | 25000  | 1.6               |                                  |
|          |                     |             | 360         | 30.6          | 0.366       | 26000  | 1.7               |                                  |
|          |                     |             | 450         | 35.0          | 0.430       | 27000  | 1.7               |                                  |

**Tabela A.5:** Resultados dos testes de polimerização para o complexo  $\{Co(k^2N,O-NC_4H_3C(H)=O)_2(Py)_2\}Br$ , com o iniciador radicalar AIBN. ( $[M]_0$  = concentração inicial de monómero;  $[m]_0$  = concentração inicial de complexo;  $[I]_0$  = concentração inicial de iniciador)

| Monómero | $[M]_0:[m]_0:[I]_0$ | Temperatura | tempo (min) | Conversão (%) | $-\ln(1-x)$ | $M_n$  | $\bar{D}=M_w/M_n$ | $k_p'$ (s <sup>-1</sup> )       |
|----------|---------------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------|-------------------|---------------------------------|
| MMA      | 500:1:1             | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(8.7 \pm 0.8) \times 10^{-6}$  |
|          |                     |             | 90          | 4.4           | 0.028       | 116000 | 1.6               |                                 |
|          |                     |             | 180         | Desprezado    | Desprezado  | -      | -                 |                                 |
|          |                     |             | 270         | 17.8          | 0.121       | 116000 | 1.7               |                                 |
|          |                     |             | 360         | 27.1          | 0.190       | 126000 | 1.8               |                                 |
|          |                     |             | 450         | Desprezado    | Desprezado  | -      | -                 |                                 |
|          | 500:0:1             | 50 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(9.3 \pm 0.5) \times 10^{-6}$  |
|          |                     |             | 90          | 4.5           | 0.046       | 155000 | 1.9               |                                 |
|          |                     |             | 175         | 6.9           | 0.071       | 166000 | 1.8               |                                 |
|          |                     |             | 265         | 13.7          | 0.146       | 148000 | 2.0               |                                 |
|          |                     |             | 355         | 16.9          | 0.185       | 168000 | 1.8               |                                 |
|          |                     |             | 425         | 21.1          | 0.236       | 197000 | 1.7               |                                 |
| Estireno | 500:1:1             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(1.8 \pm 0.09) \times 10^{-5}$ |
|          |                     |             | 90          | 7,3           | 0.076       | 38000  | 1.5               |                                 |
|          |                     |             | 180         | 17.6          | 0.194       | 36000  | 1.5               |                                 |
|          |                     |             | 270         | 23.7          | 0.270       | 37000  | 1.6               |                                 |
|          |                     |             | 360         | 32.8          | 0.398       | 38000  | 1.7               |                                 |
|          |                     |             | 450         | Desprezado    | Desprezado  | 40000  | 1.8               |                                 |
|          | 500:0:1             | 70 °C       | 0           | 0             | 0           |        |                   | $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$  |
|          |                     |             | 90          | 10.91         | 0.116       | 37000  | 1.4               |                                 |
|          |                     |             | 175         | 15.9          | 0.173       | 38000  | 1.5               |                                 |
|          |                     |             | 256         | 24.6          | 0.283       | 38000  | 1.5               |                                 |
|          |                     |             | 355         | 36.5          | 0.454       | 40000  | 1.5               |                                 |
|          |                     |             | 425         | 39.5          | 0.502       | 38000  | 1.6               |                                 |