

**Polimerização radicalar controlada de metacrilato de metilo e de estireno com sistemas de iniciação à base de complexos de cobalto(II)**

**Tiago Filipe Carpinteiro Cruz**

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

**Júri**

Presidente: Professor Sebastião Manuel Tavares Silva Alves

Orientador: Professor Pedro Manuel Machado Teixeira Gomes

Orientador externo: Professor João Carlos Moura Bordado

Vogal: Professor José Paulo Sequeira Farinha

Vogal: Doutora Clara Sofia Barreiro Gomes

**Outubro de 2013**



## Agradecimentos

Ao Professor Pedro Teixeira Gomes, pela confiança depositada, pela transmissão de valioso conhecimento teórico e experimental, pelo acolhimento no seu laboratório de investigação, pela dedicação ao trabalho realizado, pela amizade e, fundamentalmente, por me iniciar na investigação científica, ensinando-me que por vezes precisamos de falhar e persistir para atingir o sucesso.

Ao Professor João Bordado por me ter dado a possibilidade de realizar este trabalho em parceria com a empresa *Greenseal Research* (Vendas Novas) e pela transmissão de alguns conselhos.

À (Doutora) Clara Gomes, que, de forma “gratuita”, me ensinou praticamente tudo o que fiz nestes últimos meses, não apenas na bancada, mas também no RMN, na leitura de estruturas de raios-X, no GPC e nas trocas de impressões em relação ao meu trabalho. Destaco também a forma como me fez sentir integrado no nosso grupo de trabalho e a amizade, dedicação e boa-disposição sempre patentes.

Ao grupo do Professor João Bordado pela disponibilização de reagentes, em especial à Doutora Margarida Mateus pela informação fornecida.

Ao grupo do Professor Jorge Morgado por disponibilizar o cromatógrafo que permitiu a realização das análises GPC. À Doutora Ana Charas, agradeço a ajuda oferecida no laboratório onde realizei as análises de GPC.

À Universidade Nova de Lisboa, por meio de Luz Fernandes, pela realização das análises MALDI-TOF e ajuda na sua interpretação.

Ao Professor João Paulo Telo pela realização das experiências de EPR.

À “malta” do Laboratório (de Organometálica e Catálise e de Cristalografia e Difração de Raios-X), Clara Gomes, Patrícia Lopes, Joselaine Gomes, Ana Coelho, Filipe Madeira, Cláudia Figueira, Luís Alves, Sónia Barroso, Abdallah Gamal (Thank You), Krishnamoorthy Parasivam (Thank You), Vânia André, Sílvia Quaresma, Marta Martins, Inês Martins, que tem sido, nos últimos meses, mais uma família para mim, pela amizade, troca de conhecimentos e força mutuamente transmitida.

Aos meus colegas de curso, pela partilha numa fase fulcral da minha vida, em especial ao João Marques, Tiago Baptista, Pedro Duarte e Pedro Couto, pela amizade, pelas refeições em locais de fraca qualidade, conversas moralmente questionáveis e partilha de desesperos e vitórias.

Aos meus amigos, pelas conversas, por aturarem as minhas inseguranças, por me fazerem crescer como pessoa e, por vezes, ouvirem falar de coisas chatas e incompreensíveis, como Química e Engenharia. Em especial, agradeço ao Pedro Pinheiro, André Alberto e João Martins, por todos estes anos das mais diversas conversas e partilhas.

À Inês Martins, por ter aparecido na minha vida, pela amizade, pelo carinho, pela dedicação, pelo companheirismo e por todos os dias fazer de mim uma melhor pessoa.

À minha família, pelo apoio de diversa índole, em especial aos meus avós, Luísa e Carlos, e ao meu tio, Carlos, um exemplo de força de vontade e admiração.

Aos meus pais, Alice e Rui, pela amizade, pela dedicação e por aturarem as minhas frustrações e os meus sucessos sem que eu, por vezes, reconheça isso.



## Resumo

Neste estudo avaliou-se a reatividade de sistemas iniciadores, constituídos por complexos de cobalto(II) combinados com iniciadores radiculares, na polimerização radicalar controlada de monómeros vinílicos.

Variaram-se razões molares monómero:metal:iniciador e temperaturas reacionais para os monómeros metacrilato de metilo (MMA) e estireno, no caso em que o iniciador usado era  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo e o mediador metálico era  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , obtendo-se rendimentos elevados de poli(MMA) e poli(estireno). A RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  revelaram PMMAs sindiotáticos ( $P_r > 0,7$ ) e poli(estireno)s atáticos ( $P_r = 0,49$ ). O sistema de iniciação é mais ativo no caso do MMA, controlando a polimerização do estireno a 50 e 70 °C e de MMA abaixo de 50 °C.

Verificou-se grande atividade na polimerização de MMA com  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , equiparável à verificada com  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ . Usando brometo de neopentilo como iniciador, a atividade do sistema diminuiu radicalmente, enquanto com AIBN observou-se uma diminuição na atividade. Em nenhum dos casos, MMA ou estireno, é observado controlo de peso molecular. O uso de um solvente coordenante (THF) tem influência na polimerização mediada por  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , diminuindo a sua atividade, sendo insensível no caso de  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , embora melhore o controlo do peso molecular.

A espetrometria de massa MALDI-TOF sugere que o poli(estireno) obtido controladamente apresenta um grupo terminal bromado, ao contrário do PMMA.

O MMA (co)polimerizou controladamente na presença do macroiniciador de poli(estireno), preparado em condições de controlo de peso molecular, levando à formação de poli(estireno)-*b*-poli(MMA), confirmada por GPC/SEC.

Concluiu-se que o estireno foi polimerizado via ATRP e o MMA via OMRP, sendo este último afetado por transferência de cadeia.

**Palavras-chave** *polimerização radicalar controlada/viva, monómeros vinílicos, ATRP, OMRP, CMRP, complexos de cobalto(II)*



## Abstract

This study evaluates the reactivity of initiator systems, composed by cobalt(II) complexes combined with radical initiators, in the controlled radical polymerization of vinyl monomers.

Monomer:metal:initiator molar ratios and reaction temperature were varied for methyl methacrylate (MMA) and styrene, the initiator used being *tert*-butyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate and the metal complex  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , to form poly(MMA) (PMMA) and poly(styrene) in high yields.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR showed syndiotactic-rich PMMAs ( $P_r > 0.7$ ) and atactic poly(styrene)s ( $P_r = 0.49$ ). The initiator system showed higher polymerization rate for MMA in comparison with that of styrene, controlling the polymerization of styrene at 50 and 70 °C and that of MMA below 50 °C.

With  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , very high activity was observed for MMA polymerization, similar to that observed using  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ . The use of initiator AIBN reduces the rate, whereas neopentyl bromide induces a drastic reduction, no control occurring in either MMA or styrene polymerization. The use of a coordinating solvent (THF) somehow influenced the polymerization mediated by  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , reducing its activity, but not such influence was observed in the case of  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , where an improvement of the molecular weight control occurs in the latter case.

MALDI-TOF mass spectrometry suggest chain-end bromination of the poly(styrene) obtained in a controlled way, as opposed to poly(MMA).

Controlled (co)polymerization of MMA in the presence of a poly(styrene) macroinitiator, prepared in molecular weight control conditions, resulted in the successful formation of poly(styrene)-*b*-poly(MMA), as confirmed by GPC/SEC.

One may conclude that styrene was polymerized via ATRP and MMA via OMRP, the latter being affected by catalytic chain transfer.

**Keywords** *controlled/living radical polymerization, vinyl monomers, ATRP, OMRP, CMRP, cobalt(II) 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 .....	3
1.2.1 Polimerização radicalar mediada por radicais livres estáveis (SFRP).....	5
1.2.2 Polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) .....	7
1.2.3 Processos de transferência degenerativa (DT).....	9
1.3 Polimerização radicalar mediada por compostos organometálicos (OMRP).....	11
1.3.1 Polimerização radicalar mediada por complexos de cobalto (CMRP).....	13
1.4 Técnicas de caracterização.....	15
1.4.1 Ressonância Magnética Nuclear em solução .....	15
1.4.2 Cromatografia de Permeação de Gel.....	17
1.5 Sistema em estudo e objetivos da tese.....	17
2 Resultados e Discussão.....	19
2.1 Síntese e caracterização dos complexos de cobalto(II).....	19
2.2 Panorama inicial da reatividade do sistema.....	21
2.3 Microestrutura dos homopolímeros obtidos .....	26
2.3.1 Poli(metacrilato de metilo) .....	26
2.3.2 Poli(estireno).....	33
2.4 Controlabilidade da polimerização radicalar com o sistema de iniciação em estudo ...	37
2.4.1 Panorama geral .....	37
2.4.2 Efeito do iniciador radicalar .....	42
2.4.3 Efeito da fonte de cobalto(II) .....	45
2.4.4 Efeito do solvente .....	46
2.5 Espectrometria de massa MALDI-TOF .....	48
2.5.1 Poli(metacrilato de metilo) .....	48
2.5.2 Poli(estireno).....	50
2.6 Testes de copolimerização.....	52
2.7 Ressonância paramagnética do eletrão.....	56

2.8	Tentativa de isolamento de um complexo de cobalto da reação estequiométrica entre $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $\alpha$ -bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo.....	57
2.9	Discussão mecanística.....	60
3	Parte Experimental.....	65
3.1	Técnicas gerais de manipulação e purificação .....	65
3.2	Síntese de ligandos e de complexos.....	66
3.3	Reações de polimerização .....	67
3.4	Técnicas de caracterização.....	68
3.4.1	Ressonância Magnética Nuclear.....	68
3.4.2	Cromatografia de permeação de gel.....	69
3.4.3	Espetrometria de massa MALDI-TOF .....	69
3.4.4	Ressonância Paramagnética do Eletrão .....	70
3.4.5	Análise elementar .....	70
4	Conclusões e perspectivas futuras .....	71
	Referências Bibliográficas .....	73
	Anexos.....	77
	Anexo I – Testes de polimerização efetuados .....	77
	Anexo II – Resultados dos testes de polimerização.....	78
	Anexo III – Tentativas infrutíferas de síntese .....	82

## Lista de Abreviaturas

AN	Acrilonitrilo
ATRA	Adição Radicalar por Transferência Atômica ( <i>Atom Transfer Radical Adition</i> )
ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência Atômica ( <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> )
CMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Complexos de Cobalto ( <i>Cobalt Mediated Radical Polymerization</i> )
CRP	Polimerização Radicalar Controlada ( <i>Controlled Radical Polymerization</i> )
DHB	Ácido di-hidroxibenzóico
DT	Transferência Degenerativa ( <i>Degenerative Transfer</i> )
Et	Etilo
GPC	Cromatografia de Permeação de Gel ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> )
LRP	Polimerização Radicalar Viva ( <i>Living Radical Polymerization</i> )
MA	Acrilato de metilo
MALDI-TOF	Ionização/Dessorção a Laser Assistida por Matriz em Tempo de Voo ( <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time Of Flight</i> )
Me	Metilo
Mes	Mesitileno
MMA	Metacrilato de metilo
NMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxidos ( <i>Nitroxide Mediated Radical Polymerization</i> )
OMRP	Polimerização Radicalar Mediada por Complexos Organometálicos ( <i>Organometallic Mediated Radical Polymerization</i> )
PDI	Índice de polidispersividade ( <i>Polydispersity Index</i> )
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
Ph	Fenilo
PMA	Poli(acrilato de metilo)
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PRE	Efeito do Radical Persistente ( <i>Persistent Radical Effect</i> )
PS	Poli(estireno)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RP	Polimerização Radicalar ( <i>Radical polymerization</i> )
SFRP	Polimerização Radicalar Mediada por Radicais Livres Estáveis ( <i>Stable-Free Radical Polymerization</i> )
THF	Tetrahidrofurano
TMP	Tetramesitilporfirina
TMS	Tetrametilsilano



## Lista de Símbolos

$x$	Conversão de monómero
$t$	Tempo de reação
$DP_n$	Grau de polimerização numérico
$DP_w$	Grau de polimerização mássico
$M_{UR}$	Massa molar da unidade repetitiva
$M_n$	Média numérica do peso molecular
$[M]_0$	Concentração de monómero inicial
$[M]$	Concentração de monómero
$[I]_0$	Concentração inicial de iniciador
$k_p$	Constante cinética de propagação
$k_p'$	Constante cinética de propagação aparente
$k_a$	Constante cinética de ativação
$k_d$	Constante cinética de desativação
$K$	Constante de equilíbrio de ativação/desativação
$k_t$	Constante cinética de terminação
$R_i$	Velocidade de iniciação
$R_p$	Velocidade de propagação
$P_r$	Probabilidade de formação de estrutura $r$ ( <i>racemo</i> )
$P_m$	Probabilidade de formação de estrutura $m$ ( <i>meso</i> )
$P_{rr}$	Probabilidade de formação de estrutura $rr$
$P_{mr}$	Probabilidade de formação de estrutura $mr$
$P_{mm}$	Probabilidade de formação de estrutura $mm$
$V_h$	Volume hidrodinâmico de partícula
$t_r$	Tempo de retenção
$T$	Temperatura



## Índice de Figuras

Figura 1.1 Principais classes de monómeros vinílicos polimerizáveis por um mecanismo radicalar. <sup>4</sup> R designa um substituinte (geralmente alquílico) e X designa um halogéneo.....	2
Figura 1.2 a – Evolução de $\ln([M]/[M]_0)$ em função do tempo para diferentes casos de polimerização (— - “viva”; ..... - controlada por eliminação; - - - - iniciação lenta). b – Evolução do grau de polimerização ( $DP_n$ ) em função da conversão (x) para diferentes casos (— - “viva”; ..... - iniciação lenta; - - - - controlada por transferência de cadeia). <sup>1</sup> .....	5
Figura 1.3 Mecanismo simplificado polimerização radicalar controlada por SFRP. ....	6
Figura 1.4 Exemplos de mediadores de NMP. ....	6
Figura 1.5 Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada por ATRP. ....	8
Figura 1.6 Alguns ligandos comerciais utilizados em ATRP. ....	8
Figura 1.7 Alguns exemplos de iniciadores radicalares comerciais em ATRP. ....	9
Figura 1.8 Mecanismo simplificado polimerização radicalar controlada por DT. ....	9
Figura 1.9 Exemplos de derivados de telúrio e antimónio utilizados na polimerização radicalar controlada por DT. R=COOEt, CN, Ph. ....	10
Figura 1.10 Forma típica dos tioésteres utilizados em RAFT. ....	10
Figura 1.11 Grupos $R_1$ e $R_2$ mais habituais nos agentes de transferência de cadeia de RAFT do tipo 21. ....	11
Figura 1.12 Homólise do complexo de Wayland. R=H, Me, Et. ....	12
Figura 1.13 Complexos de diversos metais de transição utilizados com sucesso em OMRP. ....	12
Figura 1.14 Vitamina B12 (38). ....	13
Figura 1.15 Comportamento de radical persistente do complexo vitamínico B12. ....	14
Figura 1.16 Complexo CoR(TMP), utilizado na CMRP de acrilatos. ....	14
Figura 1.17 Influência do grupo $\alpha$ -metil do monómero vinílico na transferência de cadeia. <sup>50</sup> .....	15
Figura 1.18 Iniciador radicalar que combina ATRP com CMRP para gerar copolímeros em bloco de acetato de vinilo e álcool vinílico. ....	15
Figura 1.19 Projeções de Fischer de polímeros vinílicos e diádes m (meso) e r (racemo). <sup>54</sup> .....	16
Figura 1.20 Complexos de cobalto(II) a testar em polimerização radicalar controlada. R=H, Me; R'=H, isopropilo. ....	18
Figura 1.21 O iniciador radicalar $\alpha$ -bromoisobutirato de t-butilo (47). ....	18
Figura 2.1 Método usado na preparação ou tentativas de preparação de adutos de cloreto de cobalto (L= $PMe_3$ , $PPh_3$ , $AsPh_3$ ). ....	19
Figura 2.2 Geração <i>in situ</i> do cloreto de acilo adequado. ....	19
Figura 2.3 Formação do 2-formilpirrole. ....	20
Figura 2.4 Preparação dos complexos de cobalto com o ligando 2-formilpirrolilo. L= $PMe_3$ , $PPh_3$ . ....	20
Figura 2.5 Auto-iniciação térmica do estireno. ....	22
Figura 2.6 Representação gráfica da conversão de monómero (a – MMA; b – estireno) em função do tempo, nas respetivas reações de polimerização, realizadas a 90 °C e para razões molares monómero:metal:iniciador variáveis (■ - 100:1:1; ▲ - 500:1:1; × - 1000:1:1). ....	23

Figura 2.7 Representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ (a – MMA; b – estireno) em função do tempo, nas reações de polimerização respectivas, realizadas a 90 °C e para razões molares monómero:metal:iniciador variáveis (■ - 100:1:1; ▲ - 500:1:1; × - 1000:1:1).....	24
Figura 2.8 Representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ (a – MMA; b – estireno) em função do tempo, nas respectivas reações de polimerização realizadas a temperatura variável e para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 (■ - 90 °C; ▲ - 70 °C; × - 50 °C; ◆ - 25 °C).....	25
Figura 2.9 Representação de Arrhenius para a determinação da energia de ativação da polimerização de MMA (a) e de estireno (b), para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 .....	26
Figura 2.10 Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PMMA preparado com a razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1, 90 °C, $x=1$ (300 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ).....	27
Figura 2.11 Ampliação do espectro da Figura 2.10 na zona de 0.5 a 2.2 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons metilénicos e do grupo $\alpha$ -metilo do PMMA. ....	28
Figura 2.12 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do PMMA preparado com a razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1, a 90 °C, para $x=1$ (75 MHz, 55 °C, $\text{CDCl}_3$ ).....	29
Figura 2.13 Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 15 a 23 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono do grupo $\alpha$ -metilo do PMMA. ....	29
Figura 2.14 Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 44 a 46 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono quaternário da cadeia do PMMA. ....	30
Figura 2.15 Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 175 a 179 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono quaternário do grupo carboxilo do PMMA. ....	31
Figura 2.16 Representação gráfica de $P_r$ do PMMA (calculado a partir do espectro de RMN $^1\text{H}$ ) em função da temperatura de polimerização.....	32
Figura 2.17 Projeções de Newman do radical de PMMA propagante ( $R= \text{COOCH}_3$ ) evidenciando adição <i>racemo</i> (esquerda) e adição <i>meso</i> (direita). <sup>67</sup> .....	32
Figura 2.18 Espectro de RMN $^1\text{H}$ do poli(estireno) preparado com a razão monómero:metal:iniciador 100:1:1, 90 °C, $x=0,69$ (400 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ).....	33
Figura 2.19 Ampliação do espectro da Figura 2.18 na zona de 0 a 2.9 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons metilénicos e metínicos da cadeia do poli(estireno). ....	33
Figura 2.20 Ampliação do espectro da Figura 2.18 na zona de 6.2 a 7.8 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons aromáticos do poli(estireno).....	34
Figura 2.21 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do poli(estireno) preparado com a razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1, a 90 °C, para $x=0.69$ (100 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ). ....	35
Figura 2.22 Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 42 a 47 ppm, após apodização exponencial, correspondente às ressonâncias do carbono metilénico. A fraca resolução não permite a atribuição rigorosa de ressonâncias. ....	36
Figura 2.23 Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 125 a 129 ppm, correspondente às ressonâncias dos carbonos aromáticos <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> . ....	36
Figura 2.24 Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 145 a 147 ppm, após apodização exponencial, correspondente às ressonâncias dos carbono <i>ipso</i> dos anéis aromáticos. ....	37



Figura 2.25 Cromatogramas característicos obtidos: PMMA (linha azul; 50 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, x=0.22); poli(estireno) (linha preta; 90 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, x=0.35).....	38
Figura 2.26 Presumível equilíbrio de ativação do complexo de Co(II) por dissociação duma das fosfinas para abstrair o radical Br <sup>•</sup> .....	39
Figura 2.27 Sobreposição dos espectros de RMN <sup>31</sup> P do complexo [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> ] (44) a 25 °C (preto), -20 °C (vermelho) e -50 °C (azul) (120 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> ). ....	39
Figura 2.28 Evolução de M <sub>n</sub> em função da conversão para a polimerização de MMA (a) e de estireno (b) a diferentes temperaturas, para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 (▲ - 50 °C; ■ - 70 °C; ◆ - 90 °C). ....	40
Figura 2.29 Evolução de M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (PDI) em função da conversão para a polimerização de MMA (a) e de estireno (b) a diferentes temperaturas, para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 .....	41
Figura 2.30 a - Representação gráfica de ln([M] <sub>0</sub> /[M]) (M=MMA) em função do tempo para variação do iniciador radicalar (■ - α-bromoisobutirato de t-butilo; ◆- brometo de neopentilo). b - Evolução de M <sub>n</sub> (◆) e de PDI (▲) em função da conversão para a polimerização de MMA utilizando brometo de neopentilo como iniciador radicalar (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C).....	42
Figura 2.31 Reatividade do brometo de neopentilo. ....	43
Figura 2.32 Reatividade do AIBN. ....	44
Figura 2.33 Possível equilíbrio de ativação/desativação para a polimerização de um monómero vinílico em condições SFRP, com o sistema de iniciação AIBN/44. ....	44
Figura 2.34 a - Representação gráfica de ln([M] <sub>0</sub> /[M]) em função do tempo para variação do iniciador radicalar (■ - α-bromoisobutirato de t-butilo; ◆ - AIBN). b - Evolução de M <sub>n</sub> (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando AIBN como iniciador radicalar (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1.5). 1 – PMMA, a 50 °C; 2 – poli(estireno), a 70 °C.....	45
Figura 2.35 a - Representação gráfica de ln([M] <sub>0</sub> /[M]) (M= MMA) em função do tempo para variação da fonte cobalto (II) (◆ - [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> ]; ■ - [CoCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; ▲ - [CoCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]). b - Evolução de M <sub>n</sub> (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando [CoCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] como fonte de cobalto (II) (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C). ....	46
Figura 2.36 a - Representação gráfica da conversão de monómero em função do tempo para variação do solvente (■ - tolueno; ◆ - THF). b - Evolução de M <sub>n</sub> (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando THF como solvente (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C). 1 – PMMA; 2 – poli(estireno).....	47
Figura 2.37 Espectro de massa MALDI-TOF (com <i>de-isotoping</i> ) da amostra de PMMA preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com x=0.88, em matriz de Na + DHB preparada em acetona. ....	49

Figura 2.38 Ampliação do espectro de massa MALDI-TOF da amostra de PMMA preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com $x=0,88$ , em matriz de Na + DHB preparada em acetona (em cima) e simulação da entidade $C_{150}H_{240}O_{60}Na$ (em baixo). .....	50
Figura 2.39 Espectro de massa MALDI-TOF da amostra de poli(estireno) preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com $x=0,36$ , em matriz de Ag + ditranol preparada em THF (em cima) com o respetivo sinal da matriz (em baixo). .....	51
Figura 2.40 Funcionalização de um poli(estireno) bromado com $PBu_3$ , para permitir a ionização por MALDI. ....	51
Figura 2.41 Reação de formação de um copolímero de blocos poli(estireno)- <i>b</i> -poli(MMA) a partir de um macroiniciador poliestirénico bromado.....	53
Figura 2.42 a - Representação gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ (M=MMA) em função do tempo, a partir do macroiniciador de poli(estireno) bromado (◆) e do $\alpha$ -bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo (■). b - Evolução de $M_n$ (◆) e PDI do copolímero de blocos (▲) em função da conversão de MMA. (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C). ....	53
Figura 2.43 Sobreposição dos cromatogramas de GPC/SEC do macroiniciador de poli(estireno) bromado (linha azul; $M_n=5500$ g/mol; $M_w/M_n=1,76$ ) e do copolímero de blocos poli(estireno)- <i>b</i> -poli(MMA) (linha preta; $M_n=12100$ g/mol; $M_w/M_n=1,43$ ). ....	54
Figura 2.44 Espectro de RMN $^1H$ do copolímero poli(estireno)- <i>b</i> -poli(MMA), obtido reação de polimerização de MMA a partir do sistema complexo 45/macroiniciador de poli(estireno) bromado ( $M_n=5500$ ) .....	55
Figura 2.45 Espectro de RPE do complexo de cobalto (II) 44 (linha azul: espectro inicial; linha vermelha: espectro após recongelamento da amostra). ....	56
Figura 2.46 Espectro de RPE do produto da reação do complexo de cobalto (II) com $\alpha$ -bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo (linha azul: espectro inicial de $[Co\{\kappa^2N,O-NC_4H_3-C(H)=O\}_2(PMe_3)_2]$ ; linha vermelha: espectro da zona onde se encontrava precipitado).....	57
Figura 2.47 Espectro de RMN $^1H$ do sólido laranja obtido (300 MHz, $CD_2Cl_2$ , 25 °C). ....	58
Figura 2.48 Espectro de RMN $^{31}P\{^1H\}$ do sólido laranja obtido (120 MHz, $CD_2Cl_2$ , 25 °C).....	58
Figura 2.49 Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ RMN do sólido laranja obtido (75 MHz, $CD_2Cl_2$ , 25 °C).....	59
Figura 2.50 Tentativa de isolamento do produto da reação entre o complexo 44 e o iniciador 47 e possível interpretação dos produtos reacionais.....	60
Figura 2.51 Iniciação: formação do fragmento radicalar e sua adição ao monómero.....	61
Figura 2.52 Propagação de cadeia: adição sucessiva cabeça-cauda de monómeros.....	61
Figura 2.53 Equilíbrio de ativação/desativação para a polimerização de estireno. ....	61
Figura 2.54 Equilíbrio de ativação/desativação na polimerização CMRP de MMA. ....	62
Figura 2.55 Transferência de cadeia e formação do hidreto de Co(III) e de um grupo terminal vinílico, na polimerização de MMA.....	62
Figura 2.56 Reiniciação da polimerização por via de hidreto de Co(III). ....	63

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Brancos efetuados para a polimerização de MMA. ....	21
Tabela 2.2 Brancos efetuados para a polimerização de estireno. ....	22
Tabela 3.1 Curvas de calibração para a obtenção dos parâmetros mássicos das amostras analisadas por GPC. ....	69
Tabela A.1 Testes de polimerização efetuados .....	77
Tabela A.2 Resultados para os testes de polimerização para variação da razão molar monómero:metal:iniciador (a 90 °C, volumes em mL e massas em g). ....	78
Tabela A.3 Resultados para os testes de polimerização para variação da temperatura (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1, volumes em mL e massas em g). ....	79
Tabela A.4 Resultados para os testes cinéticos realizados para a razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1. ....	80
Tabela A.5 Valores de $P_r$ para diferentes temperaturas e razões molares monómero:metal:iniciador para tempos de reação de 2 h. ....	80
Tabela A.6 Resultados para os testes de polimerização para variação do iniciador radicalar (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g). ....	80
Tabela A.7 Resultados para os testes de polimerização para variação da fonte de cobalto (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g). ....	81
Tabela A.8 Resultados para os testes de polimerização utilizando THF como solvente (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g). ....	81
Tabela A.9 Resultados para o teste de polimerização de MMA com o macroiniciador de 5500 g/mol de poli(estireno) - Copolimerização (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g). ....	81



# 1 Introdução

O principal objetivo deste estudo consiste em encontrar, testar e otimizar um sistema de iniciação radicalar para a polimerização radicalar controlada de monómeros vinílicos. Este tipo de polimerização radicalar, relativamente recente, permite uma maior versatilidade nos polímeros obtidos, no sentido em que apresentam características bem definidas face à polimerização radicalar convencional. Começa-se com uma pequena introdução aos conceitos envolvidos na polimerização radicalar livre, bem como as principais variáveis.

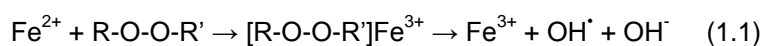
## 1.1 Polimerização radicalar livre

A polimerização radicalar convencional (ou livre) de monómeros vinílicos tem um impacto sem precedentes na produção mundial de polímeros e é documentada desde os anos 50. A polimerização radicalar livre surgiu do progresso tecnológico do século XX e a comercialização dos materiais a que deu origem antecedeu a compreensão científica do processo.<sup>1</sup> Com o aparecimento crescente de estudos dos processos radicalares, que culminaram no estabelecimento de uma teoria de radicais livres em solução,<sup>2</sup> a polimerização radicalar ganhou um crescente interesse comercial. Atualmente, cerca de 100 milhões de toneladas de polímeros são produzidos segundo este mecanismo,<sup>3,4</sup> o que corresponde a cerca de 50% da sua produção total.<sup>5</sup>

Do ponto de vista químico, a polimerização radicalar exige a presença de um iniciador radicalar que, por cisão homolítica duma ligação, origina um radical livre.<sup>6</sup> A cisão homolítica pode ocorrer de forma térmica, fotoquímica ou por uma espécie que capte um dos extremos da molécula dismutada.<sup>4</sup> O radical livre criado contém um eletrão desemparelhado numa orbital  $\sigma$ -SOMO sendo, por isso, uma espécie paramagnética com capacidade para combinar com a orbital  $\pi$ -SOMO do monómero vinílico, por um processo designado por iniciação.

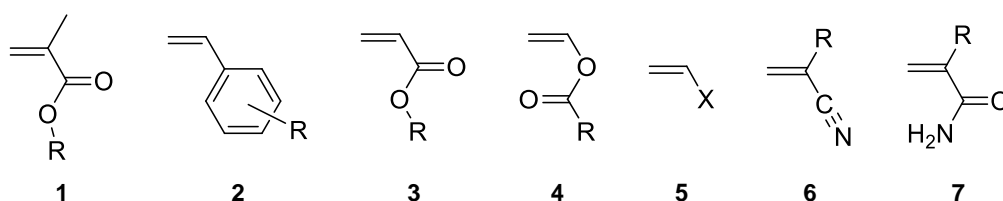
Usualmente, a iniciação em polimerização radicalar livre dá-se por decomposição térmica do iniciador. Neste processo, a energia de dissociação da ligação deve situar-se entre 100 e 170 kJ/mol, significando que peróxidos (R-O-O-R'),<sup>7,8</sup> dissulfuretos (R-S-S-R')<sup>9</sup> e nitróxidos (R-O-N-R')<sup>10,11</sup> são bastante utilizados. Além destes exemplos, os compostos azo (R-N=N-R') são também muito usados, dada a grande tendência para a homólise da ligação C-N. No caso desta última classe, o AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) ou **azobisisobutironitrilo**) e derivados são extensivamente utilizados. Combinações de diferentes tipos de iniciadores têm também sido aplicadas na polimerização radicalar livre, como, por exemplo, iniciadores azo-peroxídicos.<sup>12</sup>

As classes de compostos referidas podem também sofrer decomposição por oxidação-redução ou por fotólise. Por exemplo, a decomposição redox de um peróxido por reação com  $\text{Fe}^{2+}$  encontra-se representada na Equação 1.1, onde ocorre a formação de um complexo entre o sal ferroso e o peróxido – reagente de Fenton.<sup>13</sup>



A espécie originada é, também, um radical livre, com uma orbital  $\pi$ -SOMO no carbono mais substituído (em geral), com capacidade para sucessivamente se adicionar a monómeros, no seu carbono menos substituído, num processo designado por propagação. Este tipo de propagação é designado por propagação por adição. Por outro lado, os radicais em crescimento, dado o seu carácter livre, podem recombinar-se com outras cadeias gerando macromoléculas neutras, levando à terminação. Pode ainda ocorrer a transferência de cadeia para uma dada espécie neutra, por exemplo, o iniciador radicalar, o monómero, o solvente ou um agente de transferência de cadeia.<sup>4,6</sup>

Os monómeros vinílicos polimerizáveis por um mecanismo radicalar devem gerar radicais bastante estáveis por efeitos indutivos ou de ressonância. Uma visão geral de algumas destas classes de monómeros encontra-se na Figura 1.1.

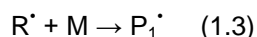


**Figura 1.1** Principais classes de monómeros vinílicos polimerizáveis por um mecanismo radicalar.<sup>4</sup> R designa um substituinte (geralmente alquílico) e X designa um halogéneo.

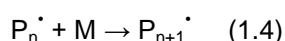
Dos monómeros apresentados, o MMA (**1**, R=CH<sub>3</sub>) e o estireno (**2**, R=H) são os mais estudados,<sup>14</sup> bem como os seus derivados.<sup>15</sup> Como estes, o cloreto de vinilo (**5**, X=Cl) é também extensivamente estudado e o seu uso comercial é altamente importante por ser o precursor do PVC.<sup>16</sup>

O acetato de vinilo (**4**, R=CH<sub>3</sub>) apresenta uma reatividade totalmente diferente do MMA, pois o átomo de oxigénio do éster funciona como doador, tornando o radical resultante mais instável. Assim, o acetato de vinilo é considerado um desafio da polimerização radicalar. Outro desafio a considerar é a polimerização radicalar do acrilonitrilo (**6**, R=H), uma vez que o poli(acrilonitrilo) é bastante insolúvel, quer no seu monómero, quer na maioria dos solventes comerciais comumente utilizados.<sup>17</sup> Autores como Debuigne<sup>18</sup> e Matyjaszewski,<sup>19</sup> por exemplo, têm-se debruçado no estudo destes desafios mencionados.

Relativamente à cinética da polimerização radicalar, deve considerar-se a sequência de reações que ocorrem. Considerando a iniciação, tem-se o apresentado nas Equações 1.2 e 1.3.



Por sua vez, se o radical  $P_1^{\bullet}$  adicionar mais monómeros tem-se, para n monómeros, a Equação 1.4, que se repete para cada monómero adicionado ao radical propagante.



Assim, exprimindo a velocidade de polimerização igual à velocidade de iniciação mais a velocidade de propagação e igual à taxa de desaparecimento de monómero tem-se o apresentado na Equação 1.5.

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.5)$$

Em geral,  $R_i \ll R_p$ , pois o número de moléculas presente na iniciação é muito inferior às envolvidas na propagação, quando se produz um polímero de peso molecular relativamente elevado.<sup>4</sup> Pela Equação 1.4, e porque todos os passos de propagação são os mesmos (admitindo que a reatividade relativa do radical propagante é independente do grau de polimerização), então  $[P_n^*] = [P^*]$ , e  $R_p$  é dada pela Equação 1.6.

$$R_p = k_p [P^*] [M] \quad (1.6)$$

A expressão para  $[M^*]$  resulta de se igualar as velocidades de iniciação e de terminação, pois esta concentração mantém-se muito baixa e constante ao longo de todo o processo de polimerização (hipótese de estado estacionário).

Assim, a expressão para a velocidade de propagação é dada pela Equação 1.7.

$$R_p = k_p \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1.7)$$

Apesar de extremamente prolífera e favorável em condições operatórias tecnicamente viáveis, a polimerização radicalar convencional é muito limitada do ponto de vista da arquitetura de polímeros. Este tipo de processo apresenta falta de controlo nos parâmetros-chave das estruturas das macromoléculas, como sendo o peso molecular, a polidispersividade, a funcionalidade e a macroestrutura. A falta de controlo referida deve-se essencialmente ao tempo de meia-vida muito baixo das cadeias em crescimento, o que favorece reações de transferência de cadeia e terminação.<sup>1,3,5</sup>

## 1.2 Polimerização radicalar controlada

No âmbito da polimerização viva por crescimento de cadeia, Szwarc teve uma enorme influência, pela descoberta da polimerização aniónica viva.<sup>20</sup> Esta influência está na origem de desenvolvimentos observados na produção de polímeros bem definidos e com grande precisão na sua arquitetura. O trabalho de Szwarc na polimerização aniónica e a sua investigação dos processos com radicais originou, também, o interesse pela polimerização radicalar controlada.

Segundo a definição de Szwarc, polimerização viva designa um processo de crescimento de cadeia sem a ocorrência de reações de interrupção, tais como transferência ou terminação.<sup>21</sup> Este tipo de processo permite a síntese de copolímeros em bloco e a funcionalização dos extremos da

cadeia. A polimerização radicalar convencional não garante controle de peso molecular, nem gamas estreitas de polidispersividade. Nestes últimos dois pontos, surge o conceito de polimerização radicalar controlada.<sup>22</sup> Este controle é conseguido se o iniciador for consumido rapidamente no início da reação de polimerização<sup>1</sup> e está em total desacordo com o conceito de polimerização radicalar livre (onde se dá a lenta iniciação e as cadeias não têm caráter vivo). O conceito de polimerização “controlada” é também diferente de polimerização “viva”.<sup>5</sup> Na polimerização “viva” há total ausência de reações de terminação e de transferência de cadeia irreversível.

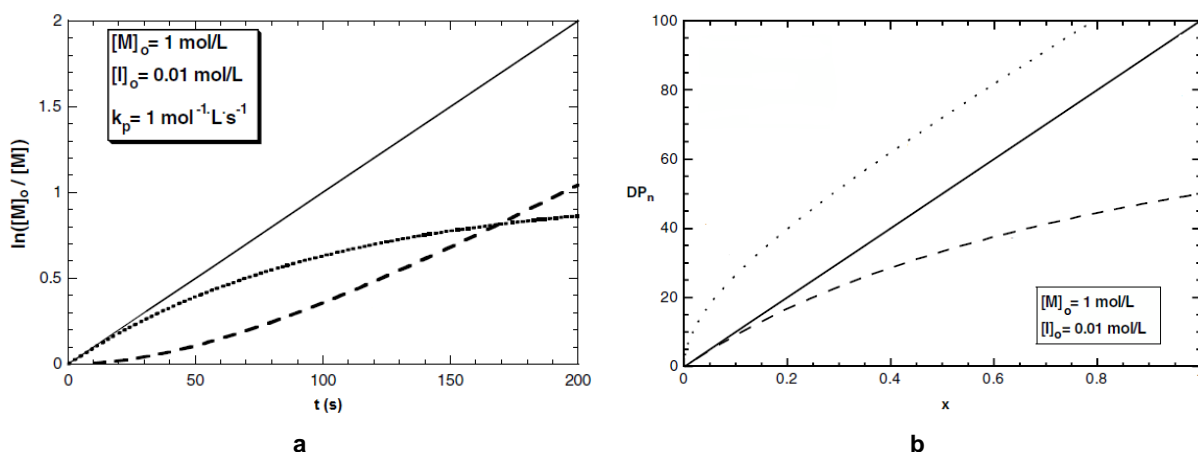
Para que ocorra polimerização radicalar controlada é primordial que se estabeleça equilíbrio entre os radicais em propagação e uma espécie dormente. Esta pode apresentar variadas formas, de acordo com o tipo de polimerização radicalar que se considera.<sup>23</sup> A desativação dessa espécie envolve a proteção da cadeia em propagação, impedindo que ocorram reações de quebra de cadeia. Por outro lado, a ativação da espécie dormente, torna a cadeia propagante viva e suscetível de adicionar mais monómeros. O crescimento da cadeia dá-se, então, pela repetida ativação/desativação da espécie dormente. Esta sequência deve ser conseguida o mais rapidamente possível, pois a espécie propagante deve reagir apenas com alguns monómeros de cada vez, a fim de atingir o controle desejado.

O equilíbrio de ativação/desativação é determinado pelo efeito do radical persistente. Quando uma reação de terminação é lenta, a concentração de radicais livres vai aumentando, o que faz deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produto de terminação, evitando transferência de cadeia. Este efeito é conhecido como efeito de Ingold-Fisher,<sup>24</sup> causando uma acumulação da espécie dormente, pois não pode terminar consigo própria, mas apenas com a espécie propagante. A exceção à verificação deste efeito na polimerização controlada está patente em processos de transferência degenerativa,<sup>23</sup> como se mostrará.

O equilíbrio entre os radicais em propagação e a espécie dormente, dando origem a uma polimerização controlada, pode classificar-se de três maneiras distintas, do ponto de vista mecanístico.<sup>23</sup> Por esta razão, em cada um dos casos existem pequenas variações nas expressões para a cinética da ativação/desativação. Em todos os casos, apesar destas pequenas diferenças, a espécie dormente é ativada segundo uma constante de ativação  $k_a$ , formando a cadeia em crescimento,  $P_n^*$ , que reage com os monómeros,  $M$ , segundo a constante de propagação,  $k_p$ . Os radicais  $P_n^*$  podem sofrer desativação, por meio duma constante de desativação,  $k_d$ , regenerando a espécie dormente. As cadeias  $P_n^*$  podem sofrer terminação, com constante de terminação,  $k_t$ . O objetivo da polimerização radicalar controlada consiste em, além do estabelecimento rápido do equilíbrio de ativação-desativação, minimizar os fenómenos paralelos a esse (como sendo a terminação ou a transferência de cadeia).

Num processo de polimerização controlada é usual acompanhar-se a evolução da concentração de monómero em função do tempo e a distribuição de pesos moleculares com a conversão. A Figura 1.2 apresenta os casos mais vulgares das distribuições referidas em polimerização controlada.





**Figura 1.2 a** – Evolução de  $\ln([M]/[M]_0)$  em função do tempo para diferentes casos de polimerização (— - “viva”; ..... - controlada por eliminação; - - - - iniciação lenta). **b** – Evolução do grau de polimerização ( $DP_n$ ) em função da conversão ( $x$ ) para diferentes casos (— - “viva”; ..... - iniciação lenta; - - - - controlada por transferência de cadeia).<sup>1</sup>

No caso da concentração, um processo controlado deve apresentar primeira ordem em relação à conversão de monómero e, no caso do peso molecular, esse deve evoluir linearmente com a concentração segundo a Equação 1.8.

$$M_n = \frac{M_{UR}[M]_0}{[I]_0} \cdot x \quad (1.8)$$

Em que  $M_n$  é a média numérica do peso molecular,  $M_{UR}$  é o peso molecular da unidade repetitiva do polímero,  $x$  é a conversão em monómero,  $[M]_0$  e  $[I]_0$  são as concentrações iniciais de, respetivamente, monómero e iniciador. Além destas duas características, a polidispersividade deve evoluir segundo aproximadamente uma distribuição de Poisson – Equação 1.9 –, devendo diminuir com a conversão em monómero.

$$\frac{DP_w}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (1.9)$$

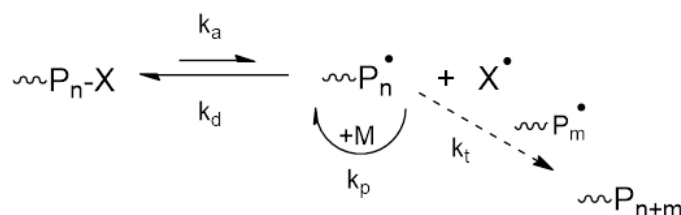
Por último, estatisticamente, todas as cadeias formadas devem apresentar funcionalização nos seus extremos.

Nos subcapítulos seguintes analisa-se com maior detalhe cada um dos casos que conduzem às características mecánísticas patentes na polimerização radicalar controlada.

### 1.2.1 Polimerização radicalar mediada por radicais livres estáveis (SFRP)

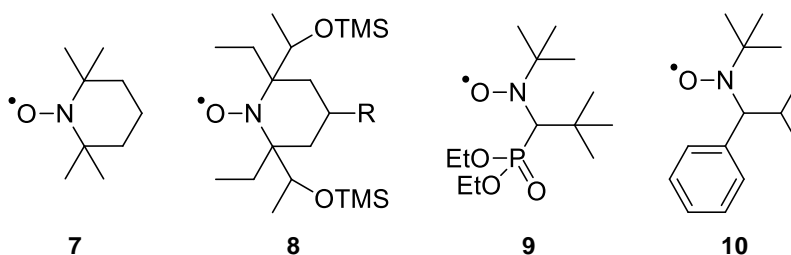
A SFRP foi inicialmente documentada por Georges em 1993.<sup>25</sup> Na polimerização radicalar controlada por SFRP, é uma espécie radicalar,  $X$ , que está envolvida no equilíbrio de

ativação/desativação da cadeia polimérica em propagação – Figura 1.3. A espécie X é geralmente um nitróxido, ou uma espécie organometálica.



**Figura 1.3** Mecanismo simplificado polimerização radicalar controlada por SFRP.

A SFRP mediada por nitróxidos designa-se por Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) e é o tipo mais usado de SFRP. Um nitróxido é um radical livre na forma  $RR'N-O\cdot$ , e o mais utilizado em SFRP é o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidínil-N-oxi, **7**) e seus derivados – Figura 1.4. A grande estabilidade dos nitróxidos permite que sejam utilizados como radicais persistentes.



**Figura 1.4** Exemplos de mediadores de NMP.

Os derivados do TEMPO permitem que o equilíbrio de ativação-desativação esteja deslocado no sentido da formação da espécie dormente, pois o impedimento estereoquímico adicional reduz a energia de dissociação da alcoxiamina da cadeia radicalar, aumentando a velocidade de polimerização.<sup>26</sup> Este facto é válido para a polimerização do estireno, mas falha para outros monómeros de constantes de equilíbrio inferiores. Para esses casos de mais difícil reatividade, têm-se desenvolvido nitróxidos que resultem em ligações C-O mais lábeis e que contêm hidrogénios no carbono  $\alpha$  (em relação a  $NO\cdot$ ), como **9**<sup>27</sup> e **10**,<sup>28</sup> por serem mais volumosos e por incluírem estabilização por efeitos estereoquímicos e de ressonância.

A SFRP mediada por espécies organometálicas ocorre quando é o próprio complexo metálico o radical estável responsável pela proteção reversível da cadeia propagante. Este assunto particular é considerado um assunto central neste estudo, pelo que se apresentará na sua seção (Capítulo 1.3).

Neste tipo de polimerização, em termos cinéticos, podem estabelecer-se equações para a formação de  $X\cdot$  e  $P\cdot$  tendo em conta a Figura 1.3 e as equações para a iniciação em polimerização radicalar livre convencional (Equações 1.2 e 1.3) – Equações 1.10 e 1.11.

$$\frac{d[X\cdot]}{dt} = k_a[P-X] - k_d[P\cdot][X\cdot] \quad (1.10)$$

$$\frac{d[P^{\cdot}]}{dt} = k_a[P-X] - k_d[P^{\cdot}][X^{\cdot}] + R_i - k_t[P^{\cdot}]^2 \quad (1.11)$$

Aplicando a hipótese de equilíbrio e admitindo que  $[P-X] = K[I]_0$  ( $K = k_a/k_d$ ) e desprezando a fração de cadeias “mortas”, tem-se a Equação 1.12.

$$[P^{\cdot}][X^{\cdot}] = K[I]_0 \quad (1.12)$$

Admitindo  $[P^{\cdot}] \ll [X^{\cdot}]$ , o sistema de Equações 1.10-1.12 resulta na equação diferencial ordinária da Equação 1.13.

$$\frac{d[X^{\cdot}]}{dt} = \frac{k_t(K[I]_0)^2 - R_i[X^{\cdot}]^2}{[X^{\cdot}]^2} \quad (1.13)$$

Que se resolve obtendo-se a Equação 1.14:

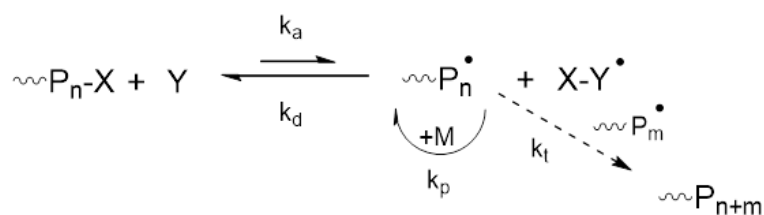
$$\ln \frac{(1+z)(1-z_0)}{(1-z)(1+z_0)} - 2(z-z_0) = bt \quad (1.14), \text{ com } z = \sqrt{\frac{R_i}{k_t K^2 [I]_0^2}} \text{ e } b = \sqrt{\frac{2R_i^3}{k_t K^2 [I]_0^2}}$$

Para tempo infinito, *i.e.* no limite do estado estacionário,  $R_i > 0$ ,  $[X^{\cdot}]_0 = 0$  e  $bt \gg 0$ , significando que  $R_p = k_p[P^{\cdot}][M]$ , deduzida para polimerização radicalar livre convencional, toma a forma da Equação 1.15:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} t \quad (1.15)$$

## 1.2.2 Polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP)

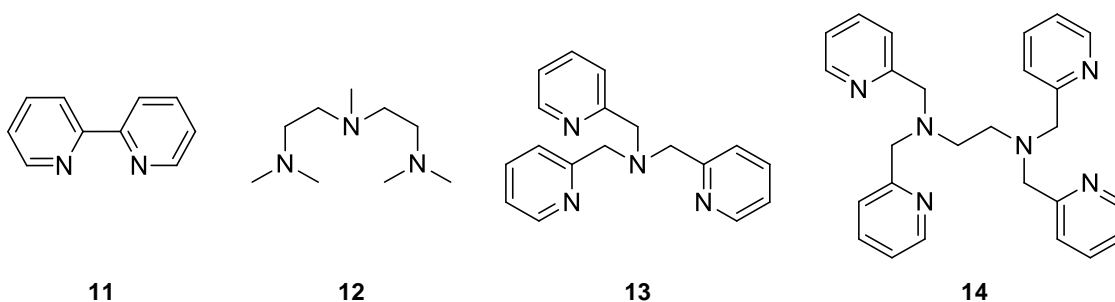
A polimerização radicalar controlada por ATRP foi descoberta quase simultaneamente, e de forma independente, em 1995, por Matyjaszewski e Wang<sup>29</sup> e Sawamoto.<sup>30</sup> ATRP é uma generalização de ATRA, que se refere a uma adição radicalar por transferência atômica.<sup>31</sup> Em ATRP, uma espécie Y, que é um complexo de coordenação/organometálico, entra em equilíbrio de ativação/desativação com um halogéneo, X, por meio de um processo redox. Esse halogéneo é responsável pela rápida sequência de proteção-desproteção da cadeia polimérica em propagação. A Figura 1.5 elucida este mecanismo de forma simplificada.



**Figura 1.5** Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada por ATRP.

É característico deste sistema que o equilíbrio esteja deslocado para a formação da espécie dormente, para que a terminação de cadeia seja minimizada, sob pena de se reduzir a velocidade da reação global. Torna-se claro que o controle na polimerização não depende apenas do radical persistente, mas também da espécie mediadora (complexo de coordenação/organometálico).

Um catalisador eficiente em ATRP deve ter um centro metálico com dois estados de oxidação consecutivos (separados por um elétron) e estáveis, o metal deve ter afinidade para o halogéneo considerado, a esfera de coordenação primária deve ser expansível na oxidação, para acomodar o halogéneo seletivamente e, no caso de a formação do complexo ocorrer *in situ*, o ligando deve complexar-se facilmente ao metal. Assim sendo, tem-se verificado que o metal mais eficiente e, por isso, o mais documentado é o cobre. Os ligandos são geralmente coordenantes por átomos de azoto. Alguns dos ligandos utilizados em ATRP e disponíveis comercialmente encontram-se na Figura 1.6.



**Figura 1.6** Alguns ligandos comerciais utilizados em ATRP.

A atividade do catalisador depende do número de átomos entre azotos. Quanto maior este número, maior a atividade (pois aumenta a denticidade do ligando). Além disso, o impedimento estereoquímico em torno do metal também tem de ser levado em conta. Quanto maior este efeito, menos ativo será o catalisador.

Os iniciadores típicos de ATRP são derivados de halogenetos de alquila cujos substituintes vão determinar os grupos terminais do polímero resultante. Assim sendo, o fator principal de reatividade concentra-se na energia de ligação C-X. Desta forma, a facilidade da homólise dessa ligação está na base de um iniciador de ATRP eficiente.

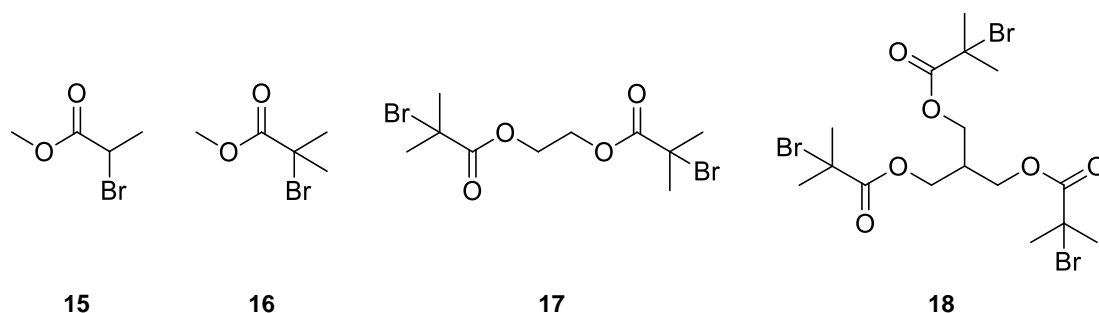


Figura 1.7 Alguns exemplos de iniciadores radiculares comerciais em ATRP.

Como se observa na Figura 1.7, existe uma grande variedade de iniciadores radiculares. Os compostos **15** e **16** apresentam o efeito da substituição da ligação C-X, sendo que o radical formado a partir de **16** é mais estável que o formado a partir de **15**, pois um radical terciário é mais estável que um secundário. Os compostos **17** e **18** evidenciam a possibilidade de se prepararem polímeros bi e tri funcionais, respetivamente. Torna-se aqui evidente a possibilidade de formação de copolímeros em bloco e polímeros em estrela, com importantes aplicações.<sup>32</sup> O halogéneo mais utilizado é o bromo, pois é o que se verificou reunir as melhores características, quer em termos da energia de ligação C-Br, que na afinidade para os complexos metálicos. Em estudos de interação entre brometos e cloretos metálicos, utilizando as mais diversas combinações de iniciadores de cloretos e brometos, os brometos revelaram sempre maior atividade em ATRP.<sup>33</sup>

De forma análoga ao caso deduzido para SFRP, também em ATRP se pode deduzir uma expressão para o consumo de monómero, tendo em conta o equilíbrio de ativação/desativação da Figura 1.5, que é análogo à expressão 1.15 anteriormente apresentada.

### 1.2.3 Processos de transferência degenerativa (DT)

Um processo de polimerização radicalar controlada por transferência degenerativa é iniciado por um iniciador convencional (peróxido, AIBN, etc.), na presença de um agente de transferência degenerativo, não sendo controlado pelo efeito do radical persistente. Este facto significa que é atingido um estado estacionário de radicais por meio de processos de iniciação e de terminação. O equilíbrio de desativação não está deslocado para uma espécie dormente (como nos casos anteriores). A transferência degenerativa depende de uma reação de transferência termodinamicamente neutra, isto é, de constante de equilíbrio próxima de um. Esta transferência baseia-se na troca de um átomo ou de um grupo entre duas espécies, ou ainda num processo de adição-fragmentação, num processo biomolecular – Figura 1.8.

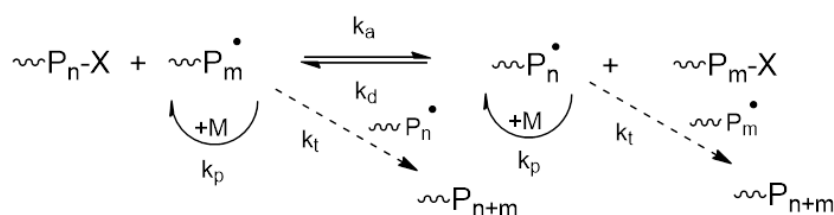
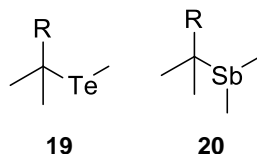


Figura 1.8 Mecanismo simplificado polimerização radicalar controlada por DT.

O controlo do peso molecular e polidispersividade é dado pelo agente de transferência, em que X é o átomo ou grupo trocado, e é otimizado com uma troca muito mais rápida que a propagação do radical. O processo de transferência degenerativa é observado em polimerização radicalar livre quando se utilizam iodetos de alquilo, apesar de levar a constantes de troca praticamente da mesma ordem de grandeza das constantes de propagação, conferindo aos polímeros obtidos maiores valores de polidispersividade.

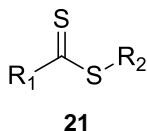
O controlo da polimerização radicalar por transferência degenerativa atômica ou de grupo tem sido bem-sucedido usando derivados de telúrio<sup>31</sup> e antimónio<sup>32</sup> – Figura 1.9.



**Figura 1.9** Exemplos de derivados de telúrio e antimónio utilizados na polimerização radicalar controlada por DT. R=COOEt, CN, Ph.

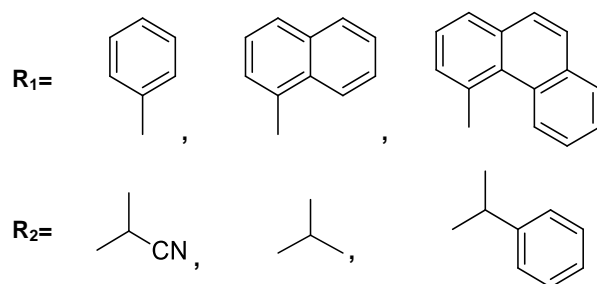
Este tipo de compostos está envolvido num mecanismo reversível de homólise da ligação C-Te ou C-Sb. Para isso, R deve ser um grupo que estabilize o radical formado e os substituintes do telúrio ou antimónio devem originar um bom grupo de saída. O radical formado servirá como iniciador de polimerização e o grupo de saída de Te ou Sb será a espécie presente na DT. Dado que Te e Sb possuem um par não ligante, possuem características básicas de Lewis, os seus substituintes devem estabilizar tanto quanto possível esse par. Estas propriedades também se estendem, ainda que de forma mais seletiva e menos estudada, ao arsénio e bismuto.<sup>36</sup> Um mecanismo reversível de adição-fragmentação entre cadeias  $P_n^\bullet$  e  $P_m^\bullet$  é também possível neste tipo de derivados. No entanto, outro tipo de compostos apresenta mais sucesso.

No campo da polimerização radicalar por transferência de cadeia por adição-fragmentação, ou RAFT, são muito utilizados os ditioésteres,<sup>37</sup> ditiocarbamatos<sup>38</sup> ou xantatos.<sup>39</sup> O composto **21** e seus derivados representam o tipo mais geral de agente de transferência de cadeia usado neste tipo de polimerização.



**Figura 1.10** Forma típica dos tioésteres utilizados em RAFT.

Em **21**, a ligação dupla C=S reage com os macrorradicais, originando um radical livre. O grupo  $R_1$  influencia a velocidade de adição-fragmentação e é, por norma, um derivado de um anilo, que estabiliza por ressonância o radical gerado. Por outro lado,  $R_2$  é um grupo de saída capaz de reiniciar a polimerização.<sup>40</sup> Em geral,  $R_2$  tem de originar um radical livre estável (geralmente terciário) no meio em que se encontra e estar fracamente ligado ao átomo de enxofre de **21**. A Figura 1.11 apresenta alguns exemplos para  $R_1$  e  $R_2$ .



**Figura 1.11** Grupos R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> mais habituais nos agentes de transferência de cadeia de RAFT do tipo **21**.

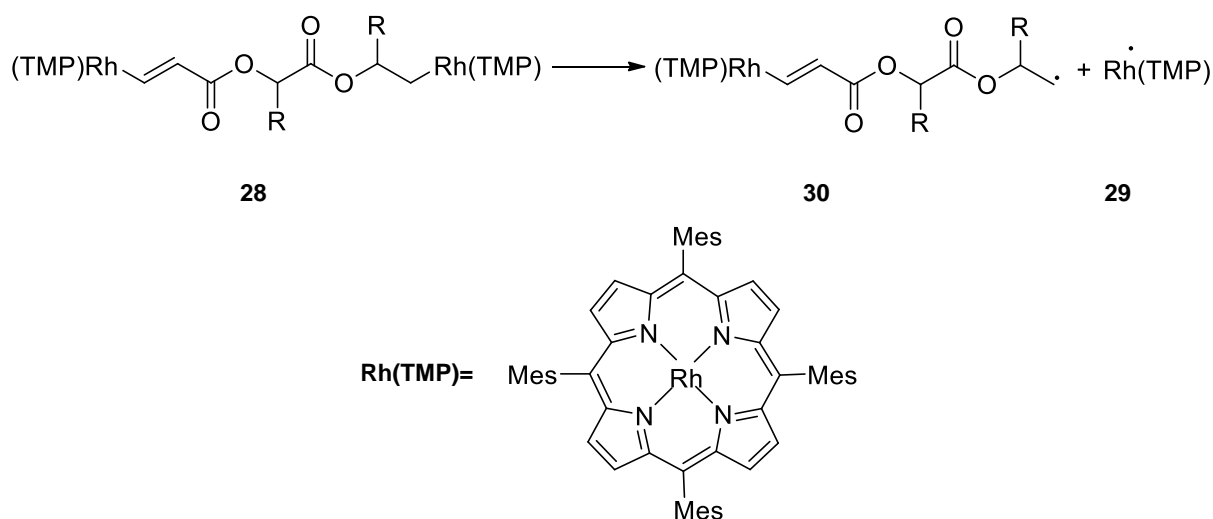
No caso de fenómenos de transferência degenerativa, consegue-se controlo na polimerização, e todas as características associadas, sem que se manifeste o Efeito do Radical Persistente, pois os radicais são gerados por iniciação convencional. Assim sendo, a cinética em processos de DT deve ser semelhante a processos de polimerização radicalar livre convencional.

### 1.3 Polimerização radicalar mediada por compostos organometálicos (OMRP)

Tal como referido anteriormente, os complexos de coordenação/organometálicos podem mediar processos de polimerização radicalar controlada (SFRP, ATRP, DT), pelo que é relevante abordar com mais detalhe a polimerização radicalar mediada por compostos organometálicos (OMRP). Seguidamente apresentam-se algumas generalidades de OMRP, com a finalidade de introduzir o cobalto como elemento conducente a complexos com grandes potencialidades na polimerização radicalar.

A polimerização radicalar mediada por compostos organometálicos é também, de forma geral, um tipo de polimerização radicalar controlada que pode albergar os casos anteriormente descritos. Dada a grande variedade de mecanismos neste tipo de polimerização radicalar é difícil comparar os diferentes sistemas. Em OMRP, é o complexo metálico que atua como agente que protege reversivelmente as cadeias em crescimento no equilíbrio de ativação/desativação. O mecanismo tomado é por vezes complexo, não podendo classificar-se como exclusivamente radicalar, mas como um misto entre radicalar e de coordenação. Este facto tem tido alvo de muita discussão<sup>41</sup> e tem proporcionado inúmeros estudos neste campo.

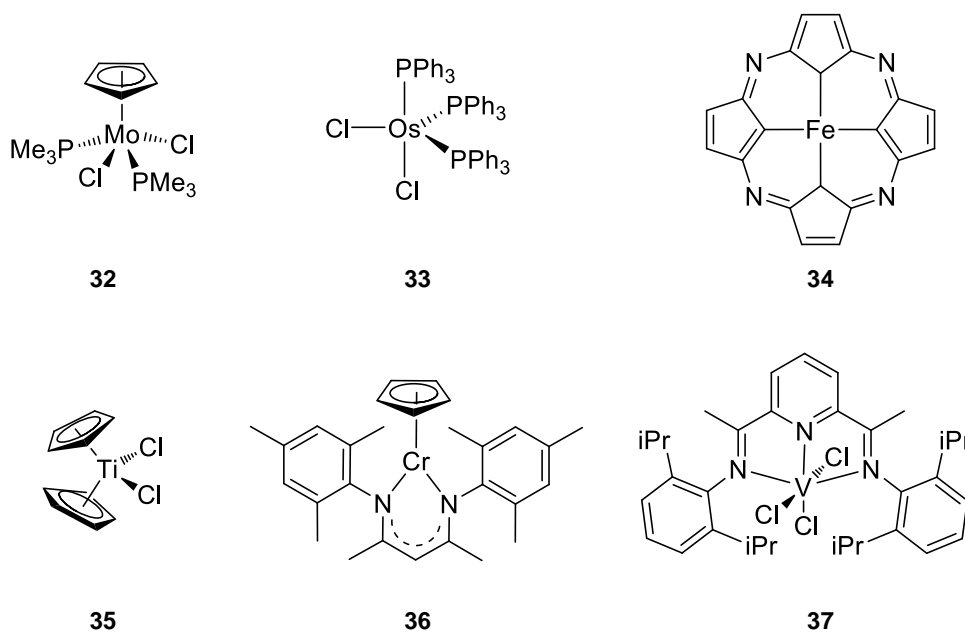
A OMRP foi detetada pela primeira vez em 1992 por Wayland,<sup>42</sup> envolvendo complexos porfirínicos de ródio (II) em ponte – composto **28** (Figura 1.12). A homólise do complexo na ponte formou o radical **29** que iniciou a polimerização de acrilatos de metilo e etilo. O complexo **30** protegeu reversivelmente a cadeia em propagação. Assistiu-se aqui a uma das primeiras interações de equilíbrio entre uma espécie dormente e uma espécie ativa, passo essencial para o controlo do peso molecular e polidispersividade em polimerização radicalar.



**Figura 1.12** Homólise do complexo de Wayland. R=H, Me, Et.

A desvantagem deste complexo prendeu-se no facto de o radical  $\text{Rh}^{\cdot}(\text{TMP})$  ter a capacidade de reiniciar a polimerização de forma descontrolada, por formação do complexo bimetalico inicial, levando a valores inaceitáveis de polidispersividade (maiores que dois), para as aplicações desejadas.

Após este sucesso, que contudo apresentara algumas limitações, muitos outros metais têm sido utilizados para mediar a polimerização radicalar a atingir algum grau de controlo de peso molecular. Uma grande variedade de metais é extremamente ativa em ATRP, mas não em OMRP. Por essa razão, têm-se expandido os estudos para outros metais em OMRP, como Mo,<sup>43</sup> Os,<sup>44</sup> Fe,<sup>45</sup> Ti,<sup>46</sup> Cr<sup>47</sup> e V<sup>48</sup> – Figura 1.13.



**Figura 1.13** Complexos de diversos metais de transição utilizados com sucesso em OMRP.



Em OMRP, a atenção na síntese dos complexos é dada no sentido de otimizar a energia de ligação metal-carbono, em contraste com a otimização da ligação metal-halogéneo ou carbono-halogéneo, observada em ATRP.

### 1.3.1 Polimerização radicalar mediada por complexos de cobalto (CMRP)

Apesar do sucesso obtido com diversos metais de transição em OMRP, o metal com maior sucesso tem sido o cobalto. A definição de CMRP tem a sua origem no uso de complexos de organocobalto(III). Este tipo de complexos é constituído por uma esfera principal de coordenação a um átomo de cobalto, em geral, bastante impedida estereoquimicamente, com um grupo alquilo R, também coordenado ao metal.

A CMRP resulta inicialmente do interesse em reações em que haja facilidade na homólise da ligação Co-C para originar radicais centrados em carbono, bastante utilizadas em síntese orgânica e polimerização. Esta característica está na origem do sucesso do cobalto em OMRP. A química destes complexos de cobalto está intimamente relacionada com o mecanismo de ação do complexo vitamínico B12.

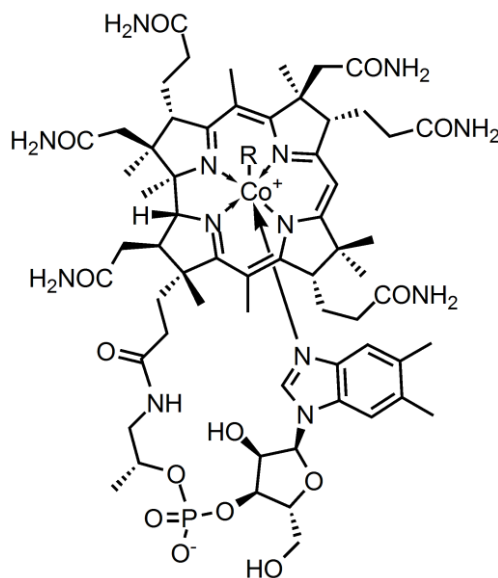
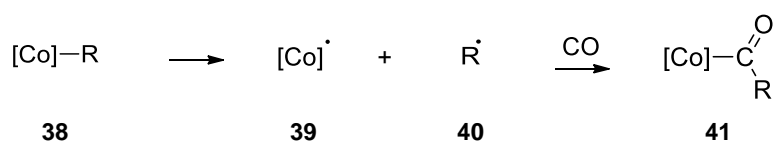


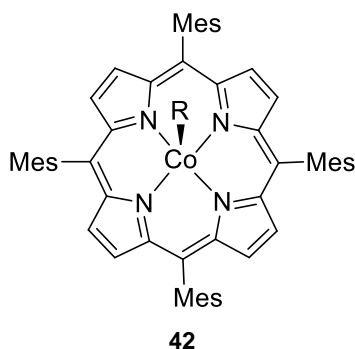
Figura 1.14 Vitamina B12 (38).

A vitamina B12 (cobalamina) apresenta grande propensão para originar sistemas que apresentam o efeito do radical persistente. Essa característica é evidenciada no facto de o complexo B12 levar a cabo uma transformação fotolítica, que envolve a homólise da ligação Co-C, levando à formação do radical persistente **39** e do radical metílico **40**. Por sua vez, o radical persistente **39** tem a capacidade de adicionar monóxido de carbono proveniente do meio, fixando-o e formando uma espécie de cobalto contendo um ligando acilo **41** (Figura 1.15).



**Figura 1.15** Comportamento de radical persistente do complexo vitamínico B12.

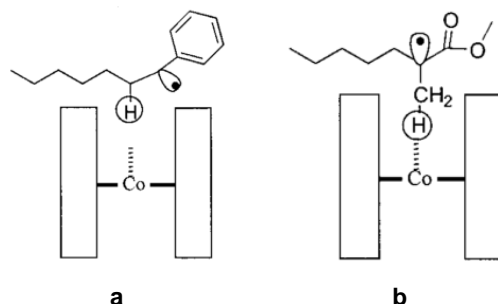
Os primeiros casos de sucesso na polimerização radicalar controlada mediada por complexos de cobalto remontam a 1994, para a polimerização de monómeros acrílicos.<sup>49</sup> Nessa primeira tentativa bem-sucedida, o complexo utilizado tratava-se de uma porfirina tetracoordenada a um átomo de cobalto(III), ainda ligado a um grupo alquilo R, **42**.



**Figura 1.16** Complexo CoR(TMP), utilizado na CMRP de acrilatos.

O complexo **42** produz um radical  $\text{R}^{\cdot}$  centrado em carbono que inicia a polimerização, por iniciação fotoquímica ou térmica, enquanto o complexo de cobalto radicalar – radical persistente – coordena-se à cadeia polimérica em crescimento, de forma reversível, protegendo-a. Na ausência de reações de transferência de cadeia, as unidades de monómero são rapidamente adicionadas num sistema de polimerização vivo. Este tipo de mecanismo é característico de monómeros vinílicos,  $\alpha$ -monosubstituídos por um grupo atrator de elétrons, tais como os ésteres acrílicos, ácido acrílico, ésteres vinílicos, acrilonitrilo e estireno, por melhor estabilizarem o radical polimérico.

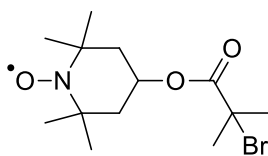
Por outro lado, pode ocorrer um mecanismo dominado por transferência de cadeia (CCT – *Catalytic Chain Transfer*), que se aplica a monómeros vinílicos e, em particular, aos  $\alpha$ -metil substituídos. Neste caso, o impedimento estereoquímico em torno da esfera de coordenação gerada pela porfirina, torna os prótons do grupo  $\alpha$ -metilo mais suscetíveis de serem abstraídos por eliminação  $\beta$  intermolecular para o metal (Figura 1.17).<sup>50</sup> Ainda neste caso, pode ocorrer a formação do hidreto do complexo de cobalto, que pode sofrer cisão homolítica da ligação Co-H, adicionando-se o radical  $\text{H}^{\cdot}$  ao monómero e iniciando o crescimento de uma nova cadeia polimérica.



**Figura 1.17** Influência do grupo  $\alpha$ -metil do monómero vinílico na transferência de cadeia.<sup>50</sup>

Pode observar-se que quanto mais impedida estereoquimicamente for a esfera de coordenação, maior será a propensão para ocorrer um mecanismo por CCT. Este facto permite a transferência de cadeia em grande extensão, resultando em polímeros de baixo peso molecular, relativamente ao esperado de uma polimerização radicalar de carácter vivo.

O iniciador radicalar também pode afetar o tipo de mecanismo seguido. Se se utilizar um iniciador como o AIBN, que se decompõe termicamente, ou um halogeneto de alquila, em conjunto com o mesmo complexo, o primeiro terá mais propensão para que se estabeleça um mecanismo deslocado para CMRP (com CCT preponderante, caso o monómero seja  $\alpha$ -metil substituído) e apoiado no complexo como radical persistente. No segundo caso, o mecanismo estará deslocado no sentido de ATRP, pois é o halogéneo que se comporta como radical persistente e faz a proteção reversível do radical em propagação. Existem casos que exploram este facto. Documentou-se a combinação dos mecanismos de CMRP e ATRP, utilizando iniciadores com dois tipos de grupos funcionais que, mediados com complexos de cobalto, permitem a síntese de copolímeros em bloco, com iniciação simultânea dos dois blocos, em cada um dos centros de iniciação<sup>51</sup> – composto **43**.



**43**

**Figura 1.18** Iniciador radicalar que combina ATRP com CMRP para gerar copolímeros em bloco de acetato de vinilo e álcool vinílico.

## 1.4 Técnicas de caracterização

### 1.4.1 Ressonância Magnética Nuclear em solução

A análise estrutural por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica bastante utilizada em química orgânica e organometálica e, atualmente, é o primeiro passo para a caracterização de qualquer espécie diamagnética. O uso corrente desta técnica é justificado pela atual facilidade na utilização de espectrómetros deste tipo, bem como a grande informação que dela resulta. A RMN apresenta grande probabilidade de elucidar com total certeza a estrutura de uma molécula.<sup>52-54</sup> O

núcleo mais usado em experiências para averiguar a estrutura de macromoléculas é o  $^{13}\text{C}$  pois, apesar da sua muito baixa abundância (cerca de 1% do isótopos naturalmente ocorrentes), a dispersão de desvios é relativamente grande, permitindo maior detalhe. Além disso, a intensidade do espectro é, em geral, elevada.

Os monómeros vinílicos substituídos apresentam um carbono pro-quiral, que origina polímeros com carbonos quirais de forma alternada. Neste sentido, estas macromoléculas podem dar origem a inúmeras configurações diferentes, muitas vezes estatísticas. A Figura 1.18 representa projeções de Fischer deste tipo de polímeros.

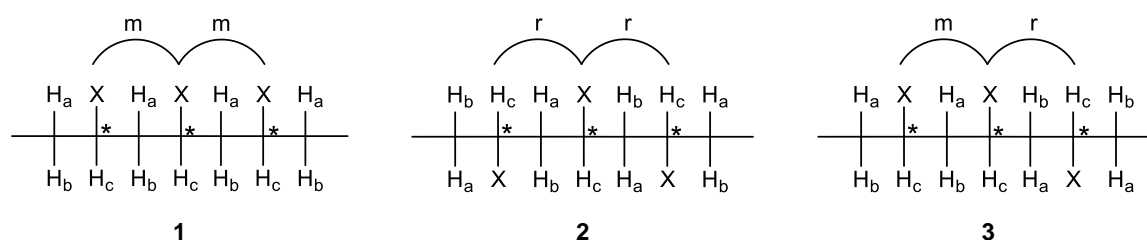


Figura 1.19 Projeções de Fischer de polímeros vinílicos e díades m (meso) e r (racemo).<sup>54</sup>

Como se observa na Figura 1.19, os grupos substituintes podem estar do mesmo lado (1) ou em lados opostos da projeção (2), em carbonos sucessivos. Estas configurações designam-se por díades e podem ser m (*meso*) ou r (*racemo*), consoante os grupos substituintes de carbonos sucessivos sejam como (1) ou (2), respetivamente. Polímeros apenas com díades m designam-se puramente isotáticos e polímeros apenas com díades r designam-se puramente sindiotáticos. Caso haja alternância entre díades m e r, o polímero diz-se heterotático. Se as díades sucedem de forma aleatória, o polímero diz-se atático. As relações estereoquímicas entre três, quatro e cinco carbonos designam-se tríades, tétrades e pentades, respetivamente. O número de combinações possíveis é igual a  $2^n$ , com n o número de carbonos quirais considerados, excluindo as ades simétricas (por exemplo, as tétrades mmr e rmm são equivalentes). Imaginando que se obteve uma díade m, as probabilidades para obtenção das tríades possíveis deve respeitar a condição da normalização apresentada na Equação 1.16.

$$P_{mm} + P_{rr} + P_{rm} = 1 \quad (1.16)$$

Além disso, têm-se as relações entre díades e tríades, por exemplo, para  $P_r$ :

$$P_r = P_{rr} + 0,5P_{mr} \quad (1.17)$$

Expressões podem ser deduzidas para relações entre outras ades.<sup>54,55</sup> Os diferentes valores para as probabilidades de tríades, tétrades, pentades, etc. são dados pelas integrações relativas do espetro de RMN do polímero, nos desvios químicos adequados. O grau de profundidade deste estudo depende grandemente da resolução dos espetros obtidos.

O espectro de  $^1\text{H}$  de polímeros vinílicos é geralmente de difícil análise. A simplificação deste espectro é muitas vezes conseguida pela deuteração dos monómeros em estudo. Desta maneira, elimina-se o acoplamento entre prótons, incluindo núcleos de deutério que têm  $I_z > 1/2$ .

#### 1.4.2 Cromatografia de Permeação de Gel

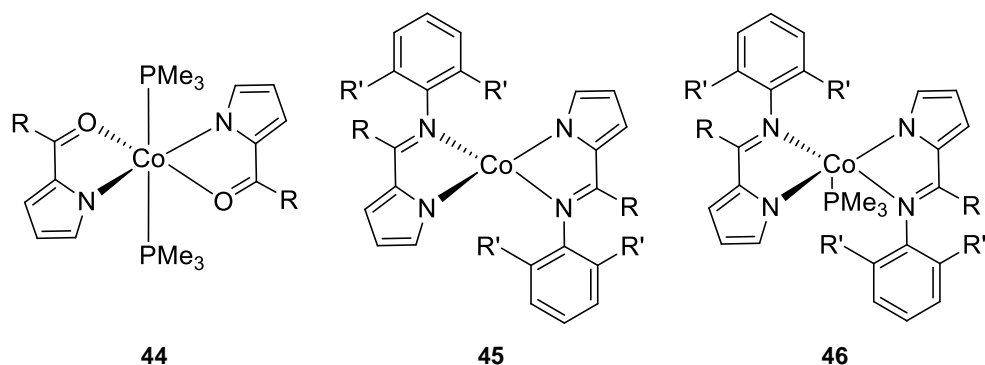
A cromatografia de permeação de gel (GPC), designada de um modo mais geral como cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC), é um tipo de cromatografia líquida de alta eficiência, que separa os diferentes componentes de um sistema em solução pelo respetivo tamanho.<sup>56</sup>

Para a obtenção de distribuição de pesos moleculares de macromoléculas, a cromatografia efetuada em gel poroso é a mais adequada, uma vez que apresenta grande eficiência em separar moléculas pequenas de moléculas maiores. A cromatografia GPC/SEC fraciona as amostras pelo tamanho da molécula, bem como pela sua forma. A cromatografia de permeação em gel é efetuada em colunas de material polimérico poroso que, ao absorver água e outros solventes, expande. O sólido resultante apresenta grande quantidade de solvente na sua rede porosa. Este facto leva a que o tamanho médio dos poros resultantes seja proporcional à quantidade de solvente adsorvido.

Usualmente, o material poroso utilizado em colunas de fase orgânica resulta do *cross-linking* existente em copolímeros de estireno com divinilbenzeno. Em colunas de fase aquosa, o material poroso resulta do *cross-linking* do DEXTRAN (polissacárido) com epícloridrina, formando-se uma resina epoxídica. A reação de *cross-linking* é efetuada em meio básico, para a desprotonação dos grupos hidróxido do DEXTRAN. O limite de exclusão das colunas utilizadas é controlado pela variação do teor de divinilbenzeno ou de epícloridrina, pois dita o grau de reticulação do poliestireno ou de epoxidação do DEXTRAN, neste último caso diretamente relacionado com a funcionalidade do polímero obtido. Esta variação na funcionalidade leva a redes mais ou menos densas. As redes mais densas estão na origem de poros de tamanho inferior, tendo a capacidade de reter moléculas de menor dimensão.

#### 1.5 Sistema em estudo e objetivos da tese

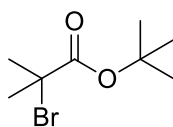
O grupo de investigação acolheu este estudo de polimerização radicalar controlada, na sequência de publicações anteriores que se anteviam com a reatividade adequada para esse efeito. O grupo havia publicado em 2007 um conjunto de três artigos de síntese e caracterização de complexos de cobalto(II) contendo ligandos bidentados formilpirrole ou iminopirrole e seus adutos de  $\text{PMe}_3$  ou THF (Figura 1.20).<sup>57-59</sup>



**Figura 1.20** Complexos de cobalto(II) a testar em polimerização radicalar controlada. R=H, Me; R'=H, isopropilo.

Destes complexos consideram-se para este estudo os casos estabilizados com trimetilfosfina (**44** e **46**), em particular o complexo **44** (para R=H). Este é um complexo octaédrico de 19 eletrões, com um estado de oxidação relativamente estável +2, com a possibilidade de sofrer oxidação para o estado de oxidação +3, também bastante estável. Este complexo sobressaturado de 19 eletrões terá grande tendência para que o átomo de cobalto atinja a saturação eletrónica (18 eletrões), podendo-se prever-se que sejam eficientes em processos de transferência de um eletrão. Para além desta disponibilidade de estados de oxidação consecutivos, a esfera de coordenação rica em eletrões contem ligandos lábeis como a  $\text{PMe}_3$  que se dissociam facilmente em solução, fazendo destes complexos entidades estáveis mas com características ideais para processos de acoplamento radicalar por transferência atómica, ou de grupo.

Na sequência da escolha dos complexos, procedeu-se à seleção do outro componente do sistema de iniciação – o iniciador radicalar. De entre inúmeros iniciadores radicalares comerciais utilizados em ATRP, selecionou-se o  $\alpha$ -bromoisobutirato *tert*-butilo (**47**). Este iniciador permite, em teoria, obter um radical terciário, por cisão homolítica da ligação C-Br, bastante estável e, por isso, antecipando-se bastante eficiente na iniciação da polimerização. Além disso, este iniciador de ATRP, tal como outros, permite sintetizar polímeros terminados com bromo (no caso de polimerização viva), o que apresenta inúmeras vantagens do ponto de vista da síntese de outras funcionalidades ou arquiteturas poliméricas.

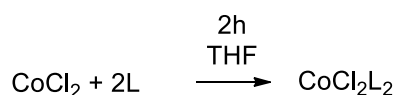


**Figura 1.21** O iniciador radicalar  $\alpha$ -bromoisobutirato de t-butilo (**47**).

## 2 Resultados e Discussão

### 2.1 Síntese e caracterização dos complexos de cobalto(II)

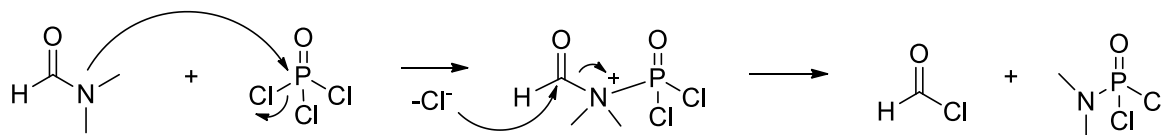
Para a síntese dos complexos de cobalto(II), partiu-se do cloreto de cobalto no estado de oxidação desejado. O cloreto de cobalto utilizou-se anidro, que resulta da desidratação, com aquecimento acima de 100 °C e sob vácuo, do cloreto de cobalto(II) hexahidratado, disponível comercialmente (*Aldrich*). Quando a desidratação deste sal é completa o pó apresenta-se azul claro. Utilizando o  $\text{CoCl}_2$  desidratado, procedeu-se à preparação de adutos com diferentes ligandos doadores neutros, na forma  $\text{CoCl}_2\text{L}_2$ , em que L representa trimetilfosfina, trifenilfosfina e trifenilarsina. Seguiu-se, assim, o procedimento recomendado na literatura,<sup>60</sup> apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Método usado na preparação ou tentativas de preparação de adutos de cloreto de cobalto (L=  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ).

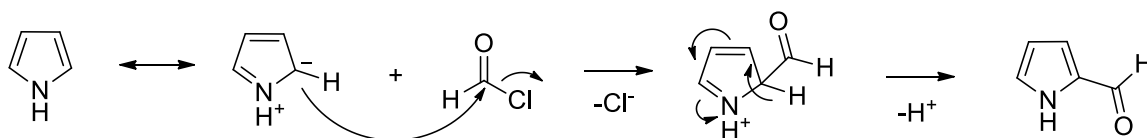
Os adutos de  $\text{CoCl}_2$  obtiveram-se por evaporação à secura da mistura reacional e após lavagens com hexano, com rendimentos praticamente estequiométricos. Para L=  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  obteve-se um pó de cor verde-garrafa e azul-turquesa claro, respetivamente. Para X= $\text{AsPh}_3$ , composto não descrito na literatura, a síntese não foi bem-sucedida, tendo-se verificado precipitação da arsina por evaporação de solvente. Uma razão possível prende-se no facto de o THF ser um solvente que é melhor doador  $\sigma$  que a  $\text{AsPh}_3$ , existindo a possibilidade de se coordenar ao sal de cobalto, formando o complexo  $[\text{Co}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$ , i.e. a espécie  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ ,<sup>60</sup> competindo deste modo com a coordenação das arsinas. A reação efetuada em diclorometano foi também infrutífera, atestando da fraca capacidade de doação  $\sigma$  e de coordenação da  $\text{AsPh}_3$ .

O ligando 2-formilpirrole foi sintetizado por substituição eletrófila aromática do cloreto de acilo adequado, gerado *in situ* a partir de  $\text{POCl}_3$ , na posição 2 do pirrole. A geração do cloreto de acilo é catalisada pela dimetilformamida<sup>61</sup>, que se usa como solvente – Figura 2.2.



**Figura 2.2** Geração *in situ* do cloreto de acilo adequado.

O pirrole é altamente estabilizado por ressonância e a posição mais favorável para a substituição eletrófila aromática é a posição adjacente ao átomo de azoto do pirrole, que é a que melhor estabiliza a sua carga positiva (Figura 2.3).

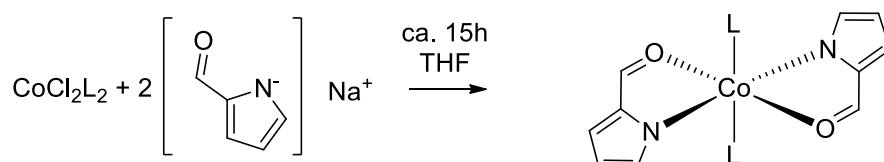


**Figura 2.3** Formação do 2-formilpirrole.

O pirrole utilizado foi destilado antes de se utilizar para impedir a inclusão de espécies poliméricas no meio reacional, como o poli(pirrole).<sup>62</sup>

A preparação dos complexos efetuou-se como descrito na literatura,<sup>57</sup> fazendo reagir o aduto de cloreto de cobalto com o sal de sódio do ligando respetivo. Os sais de sódio dos ligandos foram preparados por desprotonação da forma neutra com hidreto de sódio.

O uso do sal de sódio do ligando prende-se com o facto de que a sua reação com  $\text{CoCl}_2$  leva à precipitação irreversível de  $\text{NaCl}$ . A reação de coordenação do ligando formilpirrolilo encontra-se descrita na Figura 2.4.



**Figura 2.4** Preparação dos complexos de cobalto com o ligando 2-formilpirrolilo.  $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ .

O complexo contendo  $\text{L} = \text{PMe}_3$  foi extraído completamente com n-hexano e guardado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de cristalizar. Obteve-se um sólido microcristalino acastanhado cuja malha foi quantificada por difração de raios-X e comparada com a descrição cristalográfica do complexo,<sup>57</sup> que confirmou a sua estrutura.

Para o complexo com  $\text{L} = \text{PPh}_3$ , os extratos com n-hexano revelaram essencialmente a presença de  $\text{PPh}_3$  livre e de outras impurezas. A fração extraída em tolueno, após concentração, resultou num pó vermelho-acastanhado, da qual a análise elementar indicava a composição em C, H e N de 41,81, 3,28 e 9,57 %, respetivamente. Esta composição não se enquadra em nenhuma forma prevista para a estrutura deste complexo, levando a crer que se obteve o complexo apenas com os ligandos orgânicos, sem as fosfinas. O insucesso na síntese do complexo bis-coordenado com  $\text{PPh}_3$  pode estar na origem de o ângulo cónico de  $\text{PPh}_3$  ser muito superior a  $\text{PMe}_3$ ,<sup>63</sup> dificultando a coordenação de ambas as fosfinas ao átomo de cobalto. Poder-se-ia ter obtido sucesso caso se tentasse com apenas um equivalente de fosfina, eventualmente obtendo-se o complexo pentacoordenado com geometria bipirâmide trigonal, também de possível interesse em estudos catalíticos de polimerização radicalar controlada.



## 2.2 Panorama inicial da reatividade do sistema

A polimerização radicalar controlada mediada por complexos metálicos apresenta um número muito elevado de graus de liberdade, como dito anteriormente. Foi objetivo deste estudo testar este tipo de polimerização em variadas condições reacionais.

O total desconhecimento em relação à atividade do sistema escolhido para a polimerização radicalar controlada levou à realização de inúmeros testes preliminares, com vista a delimitar as condições operatórias favoráveis. Além disso, estes testes prévios tiveram o objetivo de conhecer as condições ótimas para o sistema de iniciação, a fim de, usando-as, averiguar outros efeitos considerados pertinentes.

Em primeira análise, todas as reações realizaram-se em tolueno, pois é bom solvente para os componentes do sistema: é bastante inerte em termos de participação nas reações consideradas e apresenta uma volatilidade adequada (isto é, nem é demasiado volátil, podendo aguentar temperaturas de reação até cerca de 100 °C, nem apresenta um exagerado ponto de ebulição, o que facilita o *work-up*).

Todas as reações de polimerização realizaram-se sob atmosfera inerte de azoto, dada a grande sensibilidade do sistema ao ar. Essa sensibilidade foi, de facto, verificada pela inatividade completa do sistema quanto exposto integralmente ao ar e é justificada pela grande reatividade dos radicais livres gerados no processo, bem como à sensibilidade ao ar do complexo de cobalto(II). Este complexo oxida na presença do oxigénio atmosférico, além de que a grande labilidade das fosfinas, aliada à existência de orbitais d do fósforo, torna-as suscetíveis de também oxidarem na forma de óxido de trimetilfosfina (O=P(Me)<sub>3</sub>). Por outro lado, ainda, a PMe<sub>3</sub> é moderadamente pirofórica.

Testou-se inicialmente a reação de polimerização de MMA, a 90 °C, com todos os componentes do sistema (MMA, complexo [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>] (**44**) e iniciador α-bromoisobutirato de *tert*-butilo (**47**)), usando uma razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1. O procedimento tomado foi adaptado de procedimentos típicos para a polimerização radicalar controlada descritos na literatura.<sup>3,64</sup> Ao fim do tempo de reação delineado, a mistura apresentava-se sob a forma dum óleo de elevada viscosidade e de cor castanha-amarelada, indicando grande atividade do sistema.

Sobre este sistema, efetuaram-se diferentes brancos, variando uma das condições reacionais. Os brancos efetuados encontram-se na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** Brancos efetuados para a polimerização de MMA.

Branco	Componentes
1	MMA
2	MMA + complexo [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> ]
3	MMA + iniciador α-bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo
4	MMA + 2-formilpirrole

Em nenhum destes testes de branco se verificou a polimerização do MMA, o que elimina a possibilidade de reações paralelas em relação às esperadas pelo sistema em estudo. Por esta razão, conclui-se que a polimerização de MMA é apenas levada a cabo pelo sistema de iniciação utilizado.

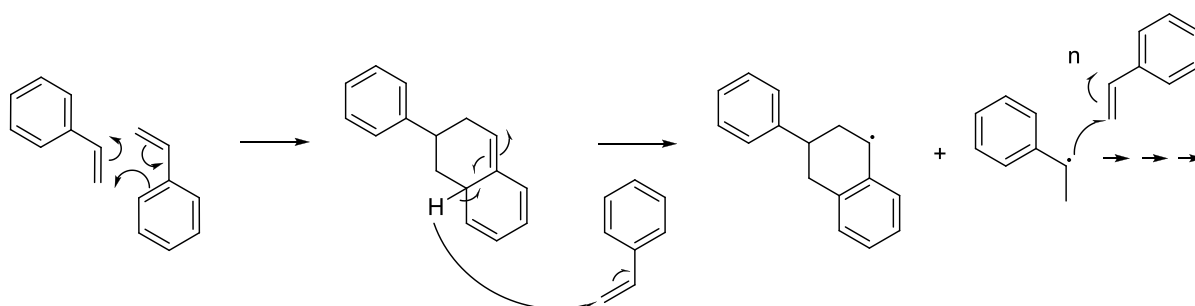
Também para o estireno se efetuou o teste a 90 °C e razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1, tendo-se adotado o procedimento anteriormente utilizado para o MMA. Ao fim de três horas de reação, a mistura reacional apresentava um aspeto viscoso e cor castanha-avermelhada, indicando reatividade do sistema. Mais uma vez, foram realizados brancos para a polimerização do estireno, sendo apresentados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** Brancos efetuados para a polimerização de estireno.

Branco	Componentes
1	Estireno (90 °C)
2	Estireno (70 °C)
3	Estireno + complexo $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$
4	Estireno + iniciador $\alpha$ -bromoisobutirato de <i>tert</i> -butilo

Dos brancos efetuados com estireno, verificou-se que, a 90 °C, o estireno polimerizou na ausência de qualquer outro componente no sistema (apesar de em pequena extensão – conversão de estireno igual a 7% ao fim de 6 h – quando comparado com o sistema completo).

Dado que o estireno foi destilado antes de ser usado, além de ser separado de impurezas, fica também isento dos aditivos que os fornecedores comerciais utilizam. Um dos aditivos mais utilizados é o 4-*tert*-butilbenzeno-1,2-diol, ou 4-*tert*-butilcatecol (TBC), por se tratar de um inibidor radicalar, ou seja, de um composto que inibe a formação de radicais livres, que iniciam a polimerização do estireno. Por esta razão, os monómeros utilizados, com especial cuidado para o estireno, devem ser armazenados a uma temperatura baixa (ca. -20 °C). Assim sendo, a alta temperatura, o estireno pode sofrer adição de Diels-Alder a si próprio. A espécie resultante contém uma ligação C-H terciária que facilmente sofre cisão homolítica, dando origem a um radical H<sup>•</sup>, que é transferido para outra molécula de estireno, gerando 2 radicais livres, passíveis de iniciarem a sua polimerização radicalar – Figura 2.5.<sup>1</sup>



**Figura 2.5** Auto-iniciação térmica do estireno.

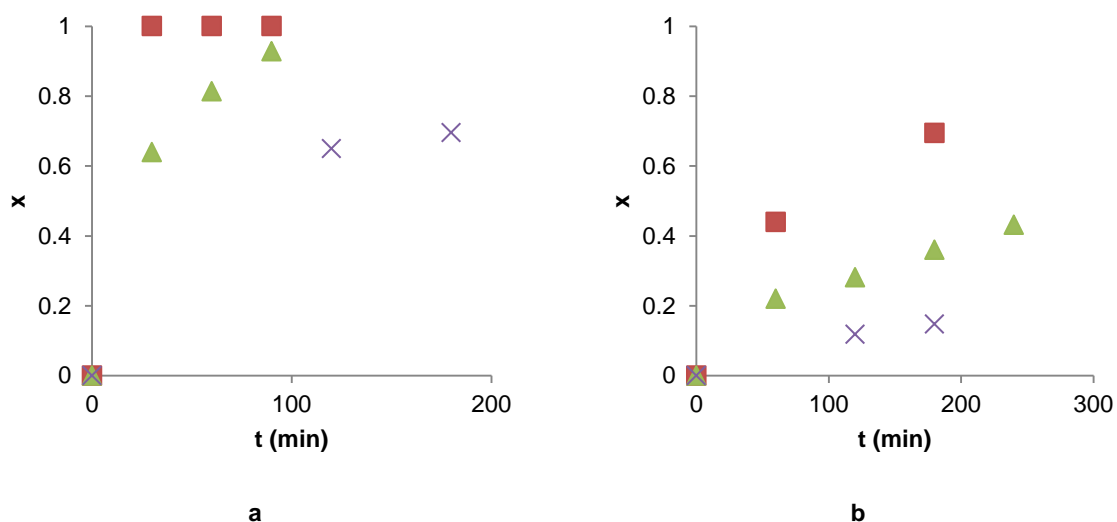
Em qualquer outro branco testado para a polimerização do estireno, não se verificou qualquer reatividade. Esta observação limita ou pode limitar o uso de altas temperaturas para a polimerização radicalar controlada do estireno.

Nestes primeiros testes, no caso do MMA, atingiu-se a conversão total ao fim das duas horas, o que não constituiu um caso representativo para o estudo da cinética. No caso do estireno, atingiu-se a conversão de 70% ao fim das três horas de reação.

Dado que o sistema, nas condições operatórias utilizadas nestes testes preliminares, apresentava demasiada reatividade, procedeu-se a testes de polimerização utilizando diferentes parâmetros reacionais. Estes testes envolveram a variação da razão molar monómero:metal:iniciador, para 500:1:1 e 1000:1:1, quer para o MMA, quer para o estireno, mantendo todas as outras condições (concentração de monómero, solvente e temperatura). A conversão em função do tempo foi obtida retirando periodicamente alíquotas de volume  $V_{\text{toma}}$ . O cálculo da conversão baseou-se no quociente entre a massa de polímero obtida em cada toma,  $m_{\text{polímero}}$ , multiplicada por um fator de *scale-up* e a massa de monómero inicial,  $m_M$  – Equação 2.1.

$$x = \frac{m_{\text{polímero}} \frac{V_{\text{reacional}}}{V_{\text{toma}}}}{m_M} \quad (2.1)$$

Os valores da evolução da conversão com o tempo, para o MMA e para o estireno, encontram-se listados na Tabela A.2 (Anexo II) e os respetivos perfis representados graficamente na Figura 2.6.



**Figura 2.6** Representação gráfica da conversão de monómero (**a** – MMA; **b** – estireno) em função do tempo, nas respetivas reações de polimerização, realizadas a 90 °C e para razões molares monómero:metal:iniciador variáveis (■ - 100:1:1; ▲ - 500:1:1; × - 1000:1:1).

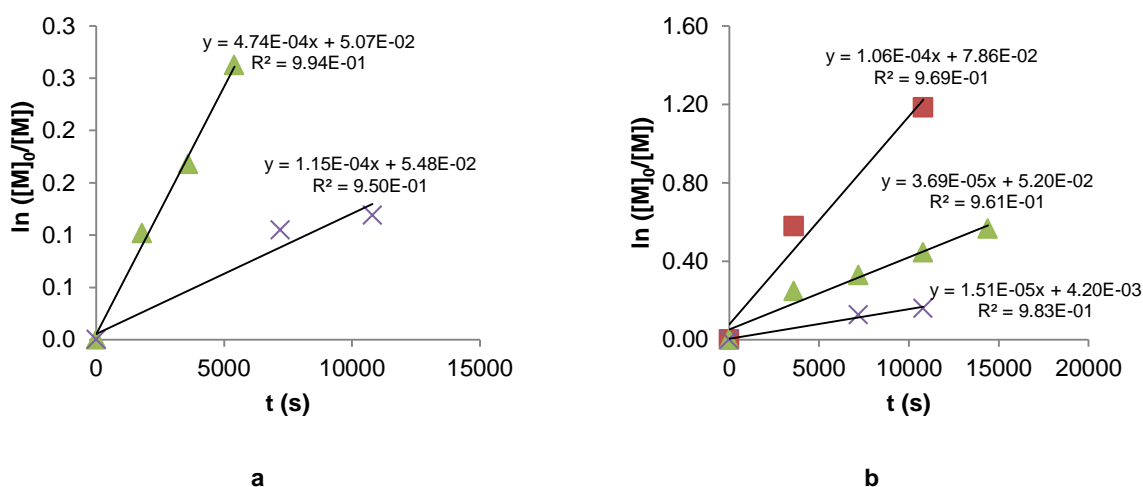
Em ambos os casos verificam-se as mesmas tendências, apesar da maior reatividade do sistema de iniciação para a polimerização do MMA. O sistema converte monómero mais rapidamente quanto menor for a razão de quantidades, o que está relacionado com a quantidade de cadeias que podem ser iniciadas.

O tratamento destes resultados pode elucidar a cinética da propagação, isto é, a velocidade de adição de novos monómeros à cadeia polimérica de carácter radicalar. No Capítulo 1, deduziu-se a expressão para a concentração de monómero em função do tempo (Equação 1.15). Atendendo a que  $[M]=(1-x)[M]_0$ , pela definição de conversão, pode escrever-se a equação na forma da Equação 2.2.

$$-\ln(1-x)=k_p' t \quad (2.2), \text{ com } k_p'=k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}}$$

A igualdade apresentada na Equação 2.2 faz com que  $-\ln(1-x)=\ln([M]_0/[M])$ .

Assim, podem obter-se os resultados da Figura 2.7 (Tabela A.2, Anexo II).



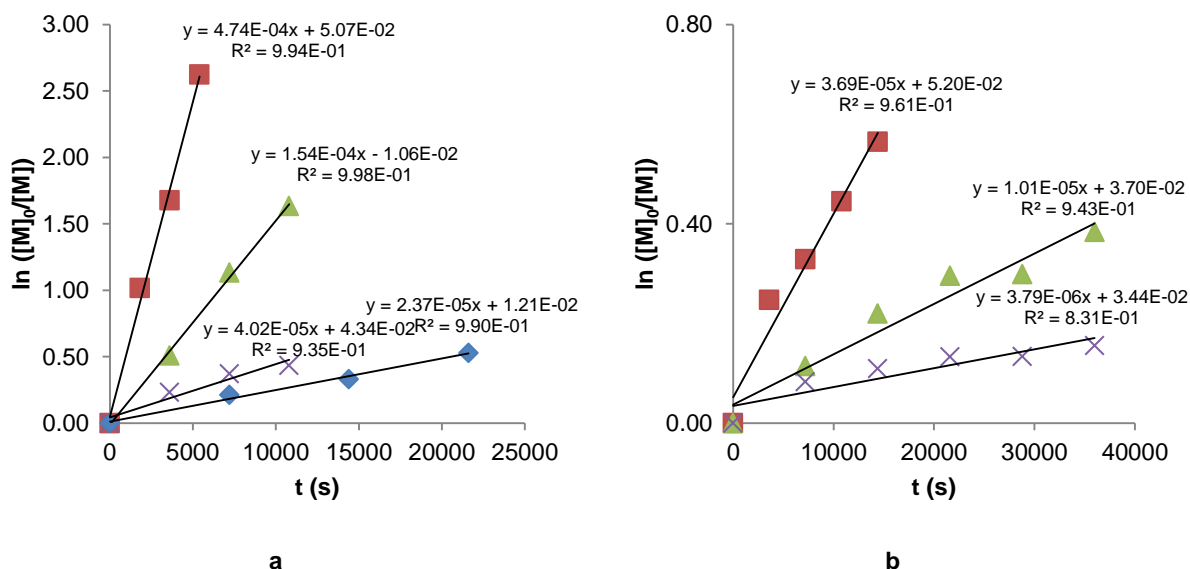
**Figura 2.7** Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  (a – MMA; b – estireno) em função do tempo, nas reações de polimerização respetivas, realizadas a 90 °C e para razões molares monómero:metal:iniciador variáveis (■ - 100:1:1; ▲ - 500:1:1; × - 1000:1:1).

Como se pode observar nas representações da Figura 2.7, o sistema, de uma forma geral, apresenta um bom ajuste para a Equação 2.2, pois são apresentados relativamente bons coeficientes de correlação. O valor do declive de cada uma das retas, que corresponde ao valor de  $k_p'$  (constante de propagação aparente), aumenta quando a razão molar monómero:metal:iniciador diminui, reiterando as observações anteriores para os dados de conversão. Pode ainda verificar-se que os valores obtidos para as ordenadas na origem das regressões lineares obtidas são próximos de zero. O desvio padrão de cada um dos ensaios é sempre inferior ao dobro da interceção da reta no eixo das abcissas, com a exceção dos ensaios a 100:1:1 para o estireno e 1000:1:1 para o MMA. Nos restantes casos, pode concluir-se que o sistema se comporta segundo uma cinética de primeira ordem para a propagação de cadeia. Este facto é o primeiro indicador da que o sistema pode progredir segundo um mecanismo controlado, mas não se trata de uma condição suficiente.

Mediante estas considerações, os restantes estudos de reatividade deste sistema de iniciação foram realizados na razão molar de monómero:metal:iniciador de 500:1:1, quer no MMA, quer no estireno. Excluiu-se a razão 1000:1:1 pela muito baixa reatividade do sistema e a razão 100:1:1, a fim

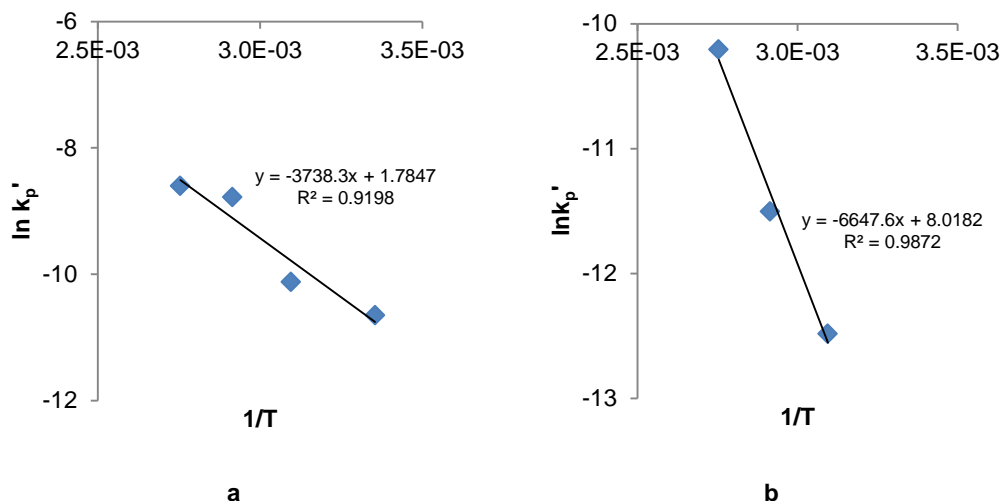
de minimizar possíveis efeitos de gel ou de efeito de Trommsdorf.<sup>6</sup> O efeito de Trommsdorf pode e deve ser evitado devido aos problemas técnicos a nível industrial que pode levantar, devido à natureza não isotérmica e *semi-batch* em que operam os reactores.<sup>65</sup> A adição de inibidores de polimerização ou de retardantes minimiza os efeitos de Trommsdorf.

Com a razão molar monómero:metal:iniciador fixa a 500:1:1, testou-se a influência da temperatura na reatividade do sistema. Testaram-se as temperaturas 90, 70, 50, 25 e 0 °C para o MMA e 90, 70 e 50 °C para o estireno. Apenas para a polimerização do MMA a 0 °C não se verificou qualquer atividade, por não ser atingida a energia mínima de ativação e porque o equilíbrio de ativação/desativação gerado pelo sistema de iniciação não é favorecido. Os correspondentes valores da evolução da conversão com o tempo, para o MMA e para o estireno, encontram-se listados na Tabela A.3 (Anexo II) e os resultados para o gráfico de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo para a variação de temperatura são apresentados na Figura 2.8.



**Figura 2.8** Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  (a – MMA; b – estireno) em função do tempo, nas respetivas reações de polimerização realizadas a temperatura variável e para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 (■ - 90 °C; ▲ - 70 °C; × - 50 °C; ◆ - 25 °C).

Como se observa na Figura 2.8, o declive das retas obtidas aumenta com a temperatura, evidenciando um  $k_p'$  crescente, tornando o sistema mais ativo. Com os dados de  $k_p'$  determinados pela aproximação destes resultados a uma cinética de primeira ordem, podem determinar-se as energias de ativação deste sistema para a polimerização de MMA e de estireno. Para isso, representam-se os dados de  $k_p'(T)$  em função de  $1/T$ , de onde o declive dessa regressão linear corresponde à energia de ativação ( $-E_a/R$ ), admitindo um comportamento de Arrhenius para estes sistemas. Representam-se na Figura 2.9 os resultados (Tabela A.4, Anexo II).



**Figura 2.9** Representação de Arrhenius para a determinação da energia de ativação da polimerização de MMA (a) e de estireno (b), para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1

As energias de ativação para o MMA e para o estireno são iguais a  $31 \pm 6$  e  $55 \pm 6$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respetivamente. Esta observação indica que a cinética de propagação é mais favorável para a polimerização de MMA, o que confirma os dados anteriormente apresentados.

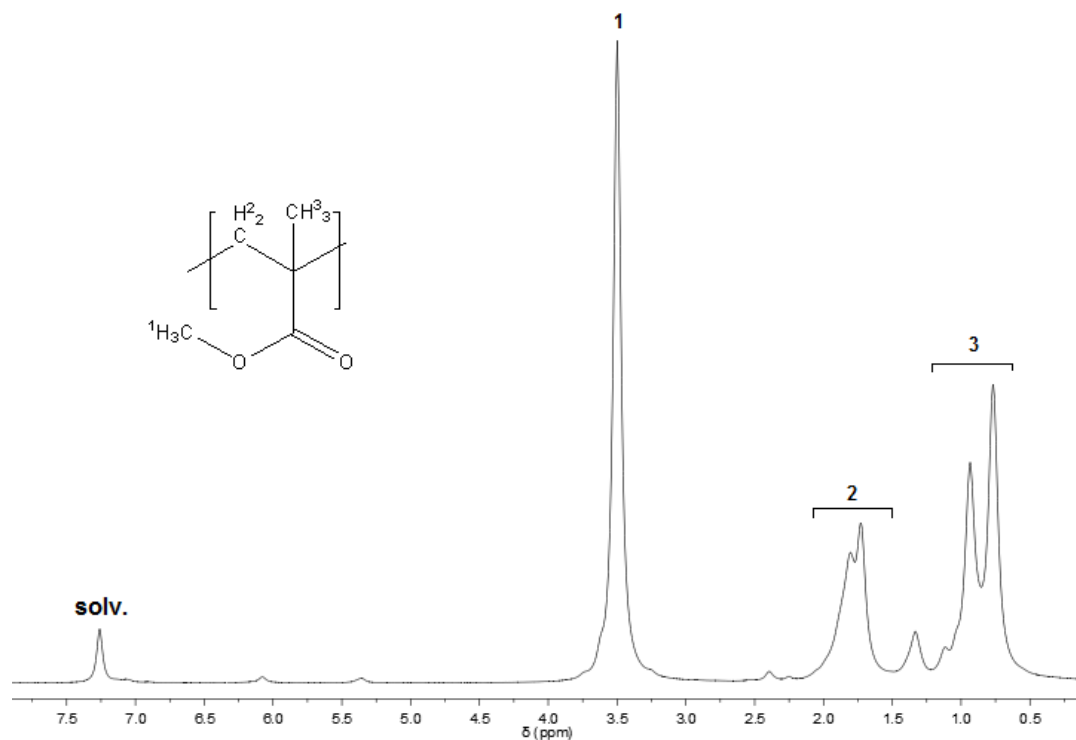
Em algumas fases deste estudo detetaram-se dificuldades na reprodução de resultados, no sentido em que a evolução da conversão com o tempo não era concordante entre ensaios. Para estes casos, inúmeras razões podem ser consideradas. Em primeiro lugar, o sistema poderia não estar, de facto, sob atmosfera inerte ou em contacto com quantidades inaceitáveis de humidade ( $>10$  ppm), que se verificou inutilizar o sistema de polimerização. Por outro lado, a pureza dos monómeros utilizados poderia não estar adequada aos requisitos do sistema, influenciando o seu comportamento (o estireno revelou-se mais problemático devido à sua capacidade para polimerizar termicamente, mesmo à temperatura ambiente). Tendo em conta estes fatores, fez-se a verificação criteriosa de todos os componentes a vigorar no sistema de polimerização, para garantir que se operava sempre nas mesmas condições de trabalho.

## 2.3 Microestrutura dos homopolímeros obtidos

### 2.3.1 Poli(metacrilato de metilo)

A taticidade do PMMA pode ser determinada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . No espectro de RMN  $^1\text{H}$ , as ressonâncias dos grupos  $\alpha$ -metilo (substituintes do carbono quaternário da cadeia) e metilénicos ( $\text{CH}_2$ ) da cadeia são sensíveis à taticidade, nomeadamente às tríades e à tétrades, respetivamente. Por outro lado, a sensibilidade à taticidade dos grupos metóxido ( $\text{OCH}_3$ ) pertencentes aos grupos laterais acrilato depende do solvente: em  $\text{CDCl}_3$  é insensível, mas em  $\text{C}_6\text{D}_6$ , o sinal divide-se em tríades, por solvatação do grupo carboxílico do PMMA.<sup>54</sup>

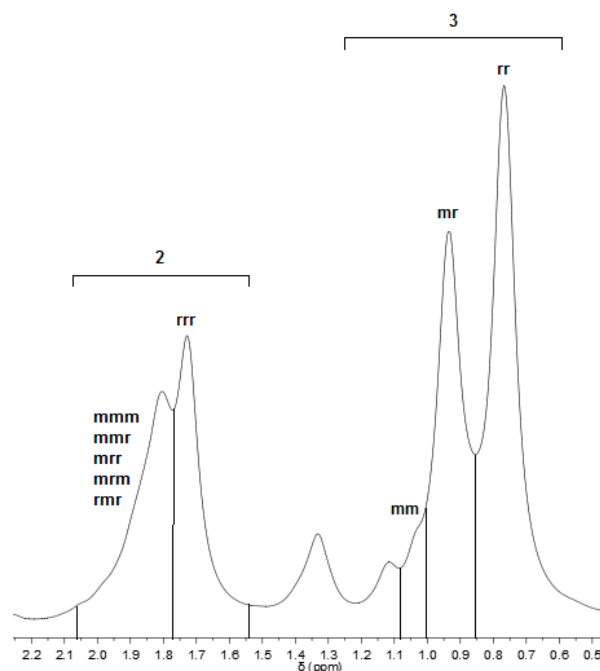
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA obtido no final da reação de polimerização a 90 °C e a uma razão molar monômero:metal:iniciador 100:1:1 encontra-se representado na Figura 2.10.



**Figura 2.10** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA preparado com a razão molar monômero:metal:iniciador 100:1:1, 90 °C,  $x=1$  (300 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro representado na Figura 2.10, referenciado para em relação a ressonância prótio-residual de  $\text{CDCl}_3$  (singleto a 7.26 ppm),<sup>66</sup> permite atribuir o singleto a 3.5 ppm aos prótons do grupo metilo do grupo éster.

As ressonâncias da zona do espectro entre 0.5 e 2.2 ppm são atribuídas aos grupos  $\alpha$ -metilo do carbono pro-quiral da cadeia, que são sensíveis à taticidade das tríades (sequência seguida de 3 meros), sendo essa região ampliada na Figura 2.11.



**Figura 2.11** Ampliação do espectro da Figura 2.10 na zona de 0.5 a 2.2 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons metilénicos e do grupo  $\alpha$ -metilo do PMMA.

Na gama entre 0.5 e 1.2 ppm observam-se três ressonâncias distintas correspondentes à tríade mm, que é mais desblindada e se encontra centrada a 1.15 ppm, à tríade mr (ou rm) centrada a 0.95 ppm e à tríade rr, centrada a 0.75 ppm.<sup>66</sup> As frações molares das tríades são dadas por integração relativa das respetivas ressonâncias normalizadas para a unidade. Nesta amostra, obtém-se um conteúdo em díades sindiotáticas (índice de sindiotaticidade),  $P_r$ , igual a 0.72 (equações 1.16 e 1.17), o que significa que se está na presença de um PMMA maioritariamente sindiotático.

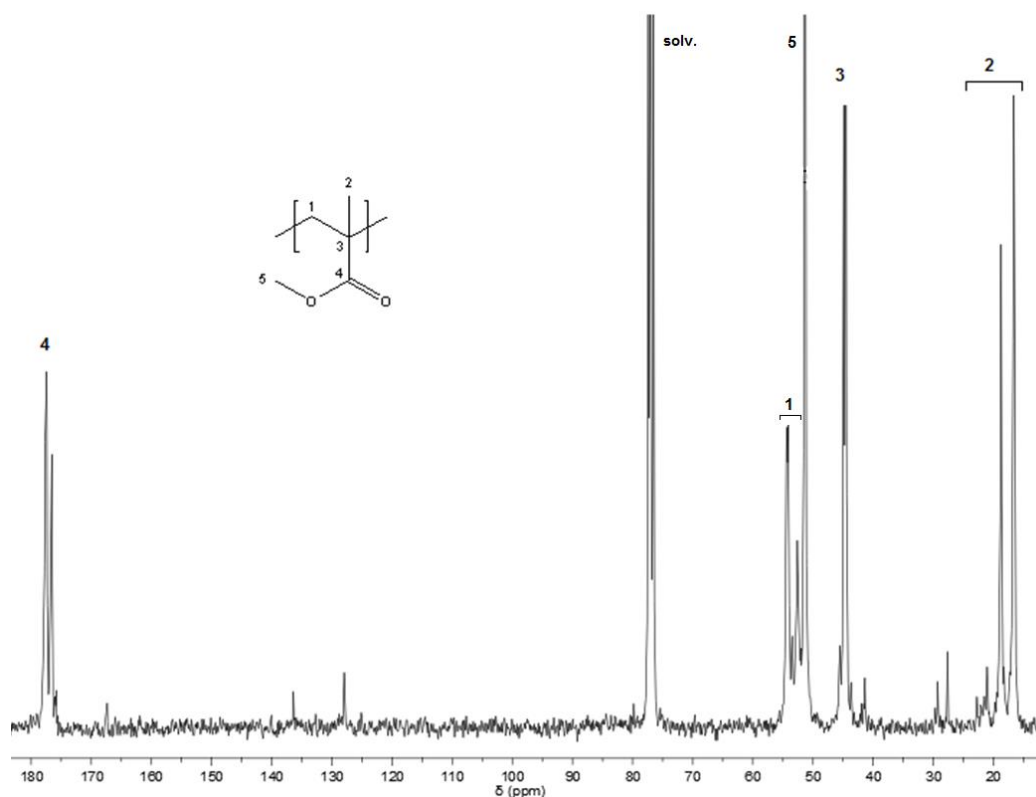
Entre 1.6 e 2.1 ppm apresenta-se a zona correspondente às ressonâncias dos prótons metilénicos. Esta zona é sensível às tétrades, verificando-se também que o desvio químico das tétrades aumenta com o teor em díade m. Mais uma vez, a fração das tétrades é dada pela integração relativa das ressonâncias. Neste caso consegue-se apenas diferenciar a tétrade rrr (de mais alta intensidade). As restantes (mmm, mmr, mrr, mrm e rmr) não apresentam resolução suficiente ao campo de 300 MHz, correspondendo a sua soma à área entre 2.10 e 1.75 ppm.

As integrações relativas das ressonâncias dos prótons do grupo  $\alpha$ -metilo, metilénicos e grupo metilo do éster, que devem ser 1.5:1:1.5, respetivamente, apresentam valores razoavelmente concordantes com estes, sobretudo se considerarmos que a amostra polimérica se encontrava contaminada com matéria paramagnética (proveniente do metal do sistema de iniciação). Por outro lado, pode ocorrer sobreposição das ressonâncias dos prótons terminais correspondentes ao grupo *tert*-butilo do fragmento de iniciador de isobutirato de *tert*-butilo, na zona próxima de 3 ppm e de prótons terminais do grupo *tert*-butilo na zona entre 0.5 e 1.2 ppm (*vide* Capítulo 2.10). Esta sobreposição faz aumentar a integração relativa desses picos.

Pode ainda observar-se duas ressonâncias a 5.3 e 6.1 ppm que correspondem à existência de ligações duplas C=C de grupos vinílicos terminais.

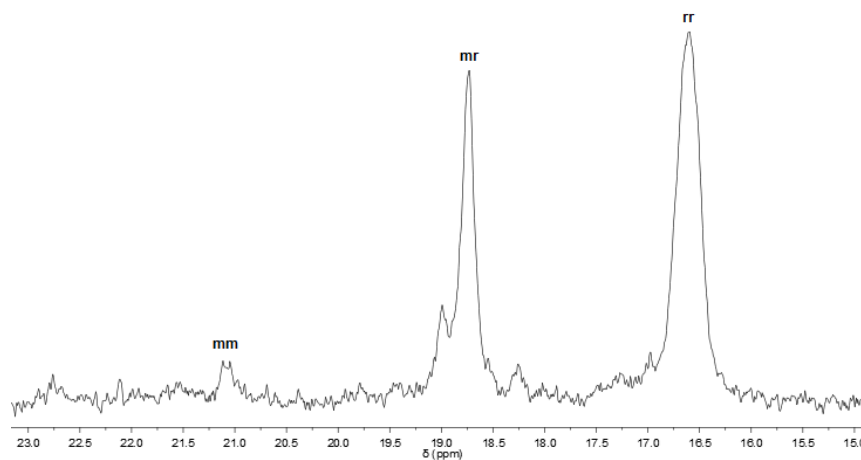


O espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do PMMA obtido na reação de polimerização a 90 °C, e a uma razão molar monômero:metal:iniciador 100:1:1 é apresentado na Figura 2.12 e está referenciado para o  $\text{CDCl}_3$  (triplete centrado a 77.1 ppm).<sup>66</sup>



**Figura 2.12** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do PMMA preparado com a razão molar monômero:metal:iniciador 100:1:1, a 90 °C, para  $x=1$  (75 MHz, 55 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

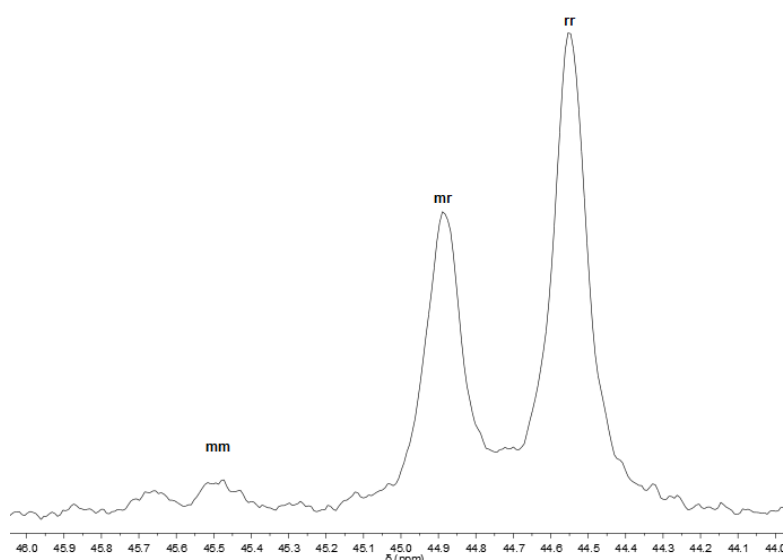
Uma ampliação da zona de 15 a 23 ppm da Figura 2.12, correspondente às ressonâncias do carbono do grupo  $\alpha$ -metilo, encontra-se representada na Figura 2.13.



**Figura 2.13** Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 15 a 23 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono do grupo  $\alpha$ -metilo do PMMA.

Neste caso, a sensibilidade às tríades de unidades repetitivas é também verificada pela presença de 3 ressonâncias centradas a cerca de 21, 18.8 e 16.5 ppm, que correspondem às tríades mm, mr e rr, respetivamente. Observa-se que a tríade isotática é praticamente inexistente e a tríade sindiotática é dominante, o que é concordante com o observado atrás no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , típico de um PMMA maioritariamente sindiotático. Pela análise de tríades é possível encontrar  $P_r$  igual a 0.64. Este valor de  $P_r$  veio inferior ao calculado a partir do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $P_r=0.71$ ). Esta diferença pode residir no facto de as ressonâncias dos grupos terminais se sobreporem às das unidades repetitivas do interior da cadeia. O campo utilizado e o paramagnetismo da amostra não permitem distinguir as diferentes pentades.

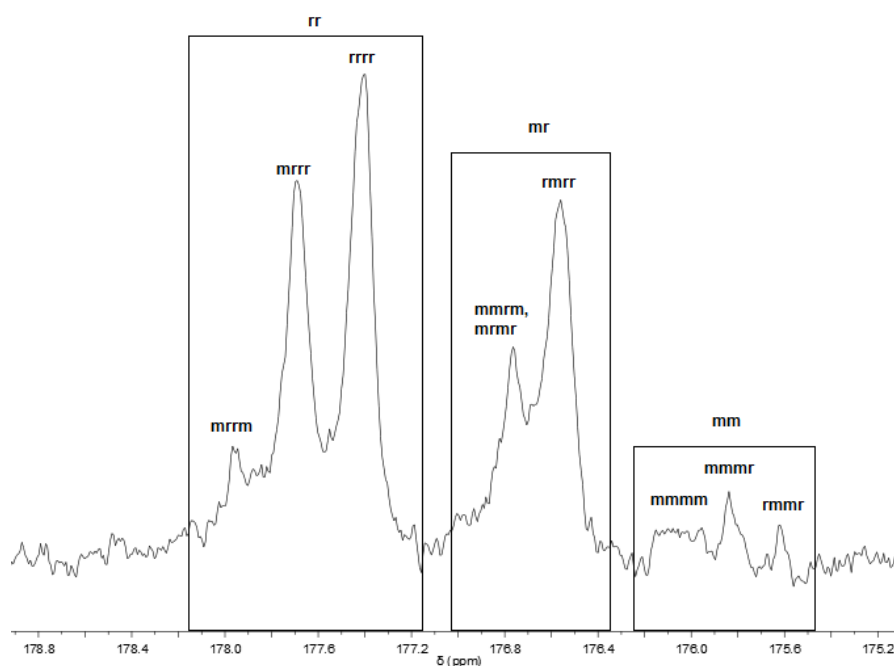
A zona do espectro de 44 a 46 ppm do espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do PMMA, correspondente às ressonâncias do carbono quaternário da cadeia, encontra-se ampliada na Figura 2.14.



**Figura 2.14** Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 44 a 46 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono quaternário da cadeia do PMMA.

As ressonâncias centradas a 45.65, 44.9 e 44.55 ppm correspondem às tríades mm, mr e rr, respetivamente. De acordo com o observado anteriormente, observa-se que a tríade isotática é praticamente inexistente e a tríade sindiotática é dominante, o que é típico de um PMMA maioritariamente sindiotático. Pela análise de tríades é possível encontrar  $P_r$  igual a 0,67. O campo utilizado e o paramagnetismo da amostra não permitem distinguir as diferentes pentades.

A zona de 175 a 179 ppm corresponde ao carbono quaternário do grupo carboxilo. Essa zona apresenta-se ampliada na Figura 2.15.



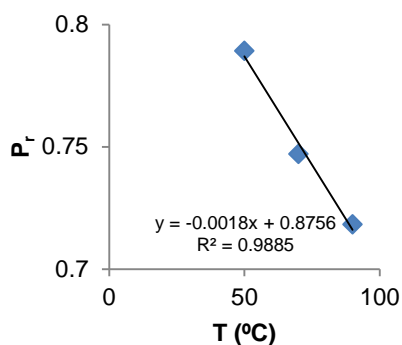
**Figura 2.15** Ampliação do espectro da Figura 2.12 na zona de 175 a 179 ppm, correspondente às ressonâncias do carbono quaternário do grupo carboxilo do PMMA.

Cada ressonância da Figura 2.15 é sensível às pentades e, por consequência, às tríades, sendo que a gama de 177.2-178.2 ppm corresponde à tríade rr, a gama de 176.2-177.2 ppm corresponde à tríade mr (ou rm) e a gama de 175.5-176.2 ppm corresponde à tríade mm. Tal como verificado anteriormente, observa-se que a tríade isotática apresenta uma baixa intensidade e a tríade sindiotática é dominante. Pela análise de tríades é possível encontrar  $P_r$  igual a 0.65.

A sensibilidade deste carbono quaternário ainda permite a análise de pentades. No caso da zona correspondente à tríade rr, é possível encontrar as pentades mrrm, mrrr e rrrr. Na zona correspondente à tríade mr (ou rm), é possível encontrar as pentades mrrm, mrmr e rrrr, respetivamente, por ordem de desvio químico decrescente. Na zona correspondente à tríade mm, é possível encontrar a pentade mmmm, mmmr e rmmr, respetivamente. A análise de heptades seria, em teoria, possível, no entanto, a resolução a um campo de 75 MHz e o paramagnetismo da amostra não permite que as ressonâncias se distingam, na medida em que se sobrepõem.

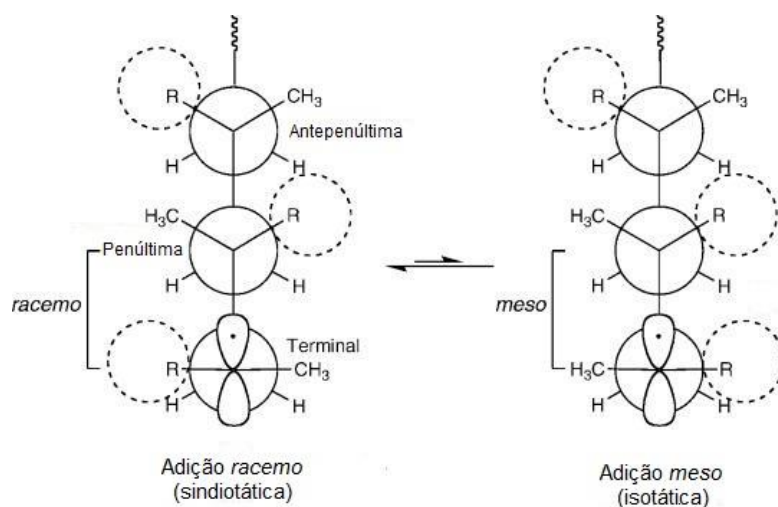
O carbono correspondente ao grupo éster  $-OCH_3$ , centrado a cerca de 51.3 ppm, é insensível à taticidade em  $CDCl_3$ .

O estudo de taticidade foi efetuado para todos os polímeros obtidos, para diferentes razões molares monómero:metal:iniciador e temperaturas. Em qualquer condição experimental, todo o PMMA formado apresentava-se maioritariamente sindiotático (com  $P_r$  sempre superior a 0,65) e a taticidade não variava significativamente, nem com o tempo de reação, nem com a razão molar monómero:metal:iniciador. No entanto, verificou-se uma variação linear da taticidade com a temperatura – Figura 2.16 (Tabela A.5, Anexo II).



**Figura 2.16** Representação gráfica de  $P_r$  do PMMA (calculado a partir do espectro de RMN  $^1\text{H}$ ) em função da temperatura de polimerização.

Observa-se que o PMMA obtido apresenta maior fração *sindiotática* com a diminuição da temperatura. A elevada tendência para a formação de PMMA *sindiotático* está relacionada com repulsão entre o grupo  $\alpha$ -metilo e grupo éster de unidades repetitivas consecutivas da cadeia, levando a que o radical propagante e penúltimas e antepenúltimas unidades adotem uma conformação tal que leve a uma adição maioritariamente *racemo* – Figura 2.17.<sup>67</sup> A adição *racemo* é a que minimiza a repulsão dos dois substituintes do MMA.



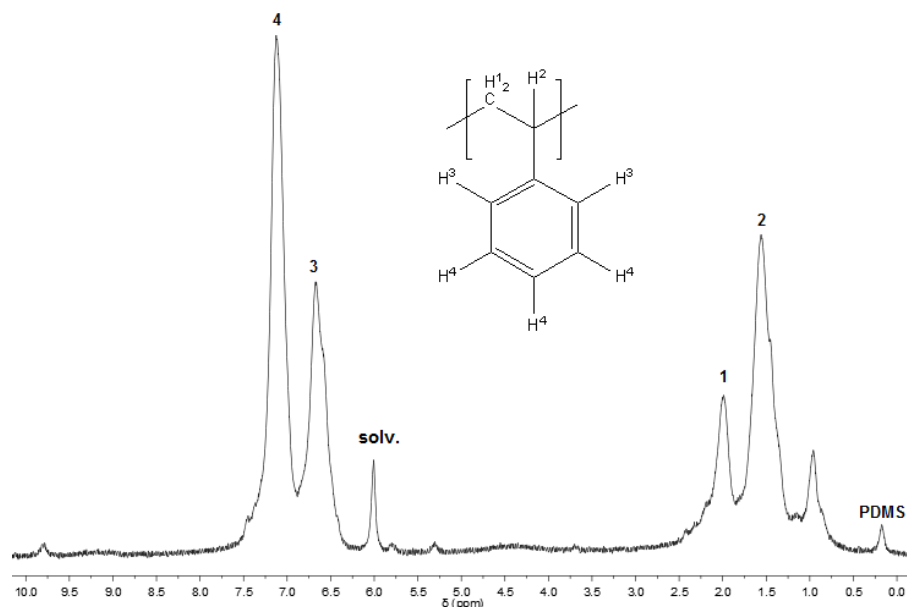
**Figura 2.17** Projeções de Newman do radical de PMMA propagante ( $R = \text{COOCH}_3$ ) evidenciando adição *racemo* (esquerda) e adição *meso* (direita).<sup>67</sup>

Assim sendo, pela evolução da taticidade com a temperatura observada, verifica-se que o crescimento *sindiotático* da cadeia é favorecido à medida que se baixa a temperatura de polimerização.

### 2.3.2 Poli(estireno)

Tal como para o PMMA, também para o poli(estireno) obtido se fez um estudo por RMN, a fim de averiguar a microestrutura (taticidade) dos polímeros obtidos.

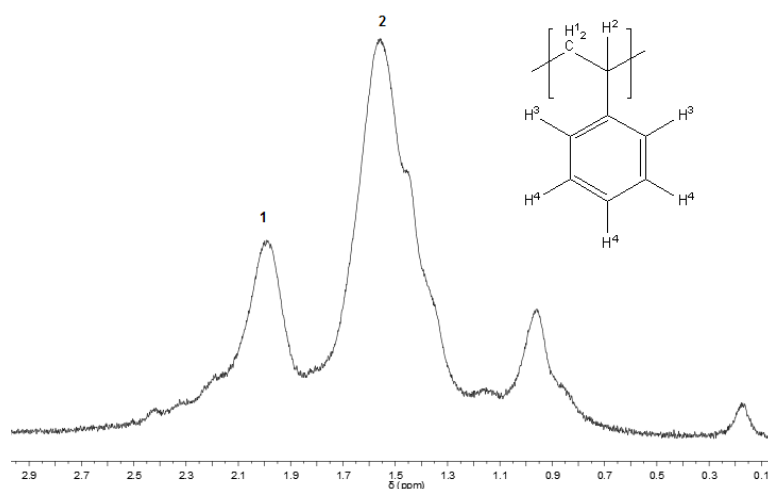
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(estireno) obtido a 90 °C e a uma razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1 encontra-se na Figura 2.18. Este espectro foi referenciado ao  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  (singlete a 6 ppm).<sup>68</sup>



**Figura 2.18** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poli(estireno) preparado com a razão monómero:metal:iniciador 100:1:1, 90 °C,  $x=0,69$  (400 MHz, 120 °C,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ).

Podem destacar-se duas zonas importantes: entre 0 e 2.9 ppm e entre 6.2 e 7.8 ppm.

A primeira zona corresponde aos prótons metilénicos e metínicos (CH) da cadeia – Figura 2.19.



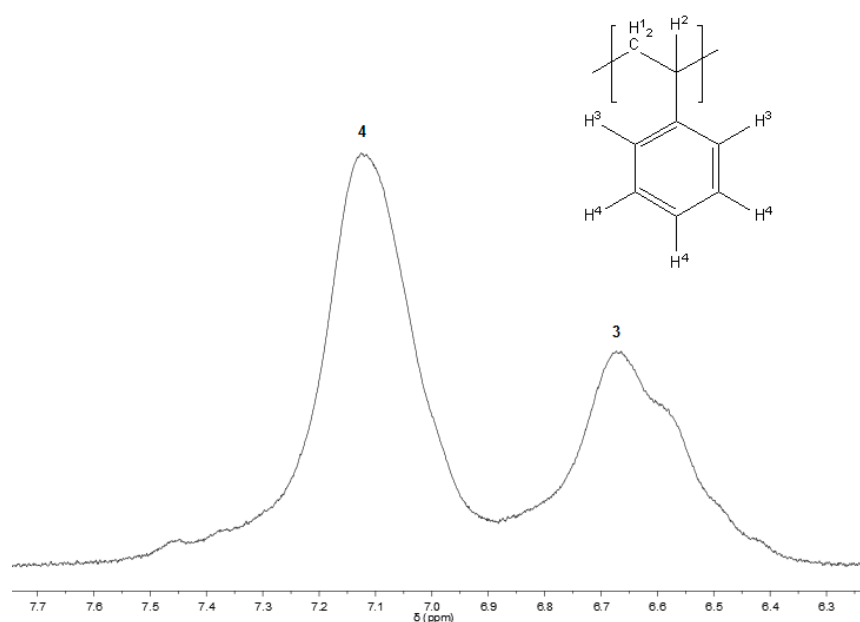
**Figura 2.19** Ampliação do espectro da Figura 2.18 na zona de 0 a 2.9 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons metilénicos e metínicos da cadeia do poli(estireno).

A ressonância centrada a 1.5 ppm corresponde aos prótons metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) e a ressonância centrada a 2 ppm corresponde ao próton metínico ( $\text{CHPh}$ ) da cadeia. As integrações relativas, em desvio químico decrescente, estão razoavelmente de acordo com o esperado (1:2).

As ressonâncias observadas entre 0.8 e 1.2 ppm poderão corresponder a grupos terminais metilo provavelmente pertencente ao fragmento de iniciador.

A ressonância observada a cerca de 0.2 ppm corresponde à *grease* de silicone utilizada para impermeabilizar as zonas de junção das montagens experimentais. Este silicone é polidimetilsiloxano (PDMS), cujo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , dada a natureza semelhante dos prótons, se aproxima do TMS, que é a referência utilizada para esta experiência de RMN.

A segunda zona importante corresponde aos prótons aromáticos<sup>1</sup> – Figura 2.20.



**Figura 2.20** Ampliação do espectro da Figura 2.18 na zona de 6.2 a 7.8 ppm, correspondente às ressonâncias dos prótons aromáticos do poli(estireno).

No caso de oligômeros de estireno com grau de polimerização  $\text{DP}_n \leq 5$ , todos os prótons aromáticos correspondem a uma única ressonância alargada, pois a cadeia não apresenta grandes estrangimentos conformacionais. Para graus de polimerizações superiores ( $\text{DP}_n > 5$ ), as cadeias já apresentam maiores estrangimentos conformacionais e, devido às correntes de anel dos anéis aromáticos estrangidos, os prótons *orto* aparecem diferenciados dos restantes e mais blindados.<sup>69</sup>

Os espectros de RMN do poli(estireno) são intrinsecamente pouco sensíveis a taticidade e, caso o polímero seja atático, essa sensibilidade é ainda menor, mesmo a frequências de aquisição espectral consideravelmente elevadas.<sup>70</sup>

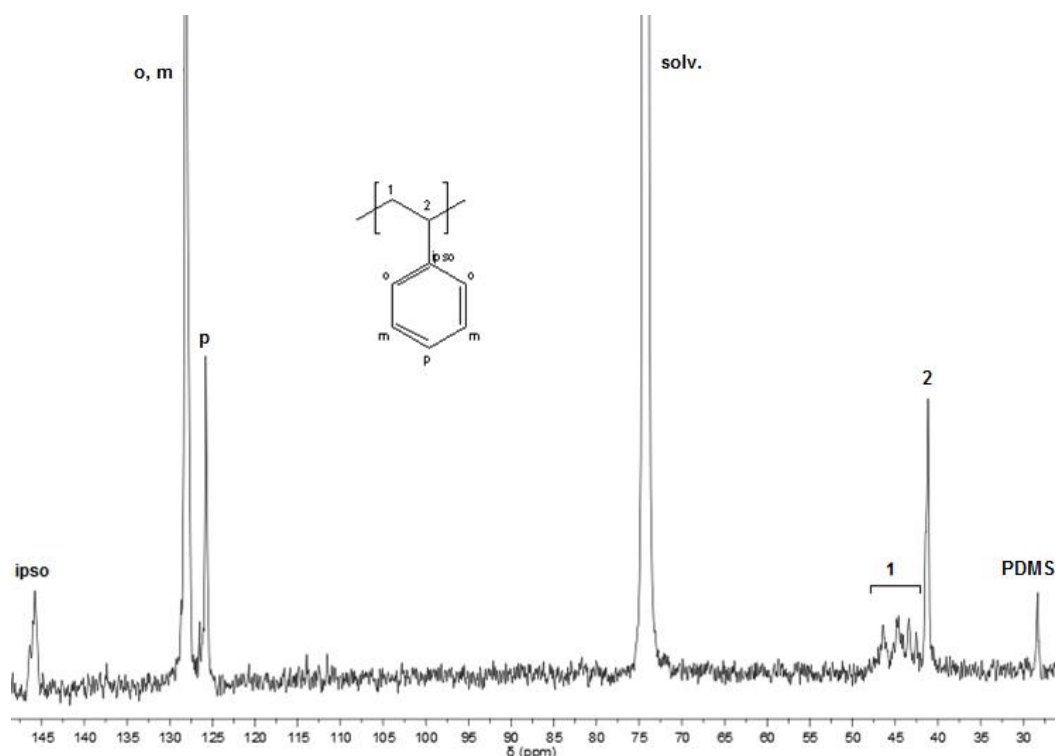
No espectro de RMN  $^1\text{H}$  da Figura 2.18, observam-se duas ressonâncias de bastante baixa intensidade a 5.3 e 5.8 que correspondem à presença de ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$  de grupos vinílicos terminais. Em poliestirenos obtidos em reações de polimerização nas quais se aumenta a razão molar

<sup>1</sup> Os carbonos do anel aromático terão as designações habituais de *orto*, *meta* e *para*, enquanto que o carbono quaternário tem a designação *ipso*.

monómero:metal:iniciador e/ou se reduz a temperatura de polimerização, estes singletos alargados transformam-se em doubletos com uma constante de acoplamento vicinal  $^3J_{HH} = 18$  Hz, típicas de um grupo terminal vinílico *trans*-CH(Ph)=CH-CH(Ph)-CH<sub>2</sub>-. Este aumento de resolução deveu-se provavelmente à menor quantidade de matéria paramagnética na amostra proveniente do catalisador metálico. Estes grupos terminais são provavelmente oriundos de reações de transferência de cadeia por eliminação de hidrogênio-β (ver **2.9**). Comparando a integração destas duas ressonâncias com, por exemplo, a dos prótons metínicos, pode calcular-se a fração de cadeias que apresentam ligações duplas terminais (Equação **2.3**), que não vai além de 3%.

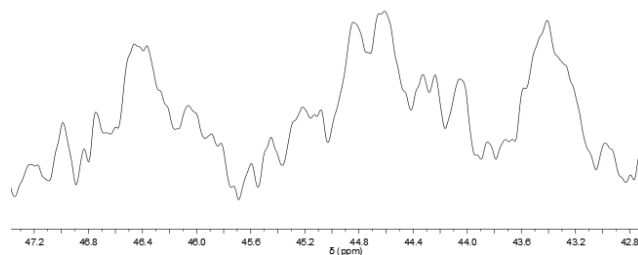
$$f_{\text{duplas}} = \frac{A_{\text{CH=CH-}}/2}{A_{\text{CH-}} + A_{\text{CH=CH-}}/2} \quad (2.3)$$

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do mesmo poli(estireno) encontra-se na Figura **2.21**, referenciado para o C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (triplete centrado a 73.78 ppm<sup>68</sup>).



**Figura 2.21** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do poli(estireno) preparado com a razão molar monómero:metal:iniciador 100:1:1, a 90 °C, para  $x=0.69$  (100 MHz, 120 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>).

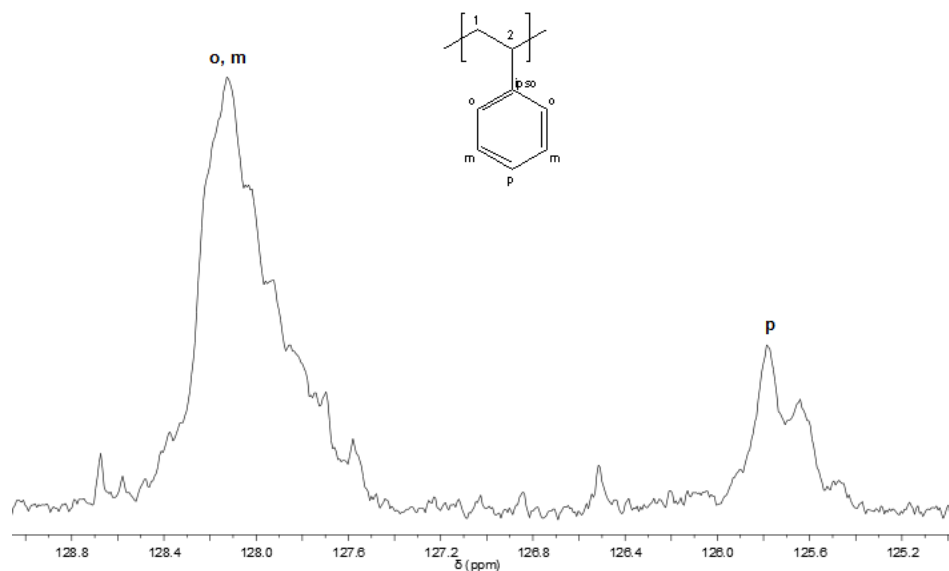
São três as zonas de interesse para análise mais detalhada deste espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  – de 42 a 47 ppm, de 125 a 129 ppm e de 145 a 147 ppm. A zona de 42 a 47 ppm corresponde ao carbono metilénico, que é sensível às tétrades, encontrando-se ampliada na Figura **2.22**.



**Figura 2.22** Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 42 a 47 ppm, após apodização exponencial, correspondente às ressonâncias do carbono metilénico. A fraca resolução não permite a atribuição rigorosa de ressonâncias.

Verifica-se que a intensidade e resolução do espectro não é suficiente para uma análise rigorosa das tétrades, tendo assim que se recorrer a outras ressonâncias para avaliar a taticidade deste poli(estireno).

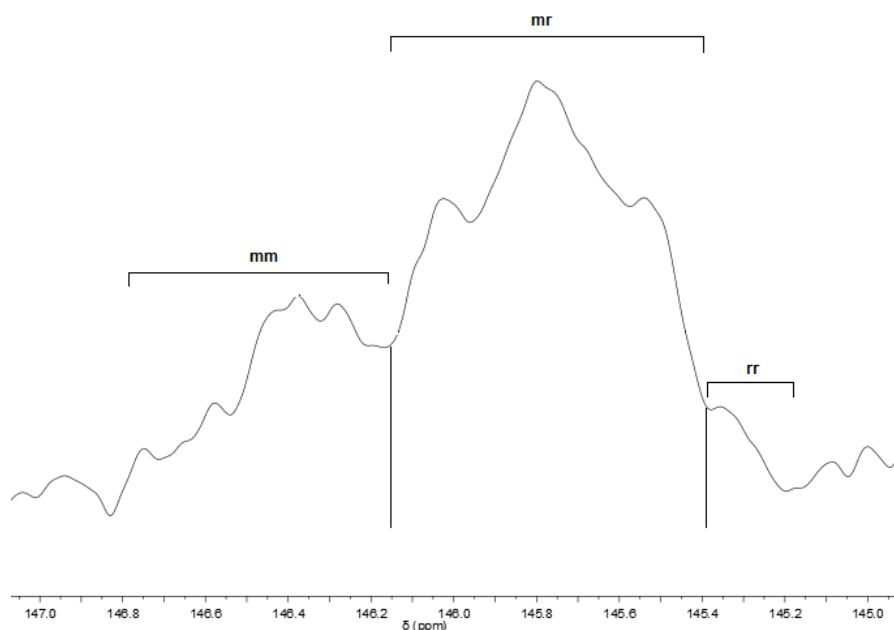
A zona de 125 a 129 ppm corresponde aos carbonos aromáticos *orto*, *meta* e *para* (não sensíveis à taticidade) e encontra-se ampliada na Figura 2.23.



**Figura 2.23** Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 125 a 129 ppm, correspondente às ressonâncias dos carbonos aromáticos *orto*, *meta* e *para*.

Na Figura 2.24 apresenta-se a ampliação da zona entre 145 e 147 ppm do espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , correspondente ao carbono *ipso* dos anéis aromáticos, que é sensível às pentades.





**Figura 2.24** Ampliação do espectro da Figura 2.21 na zona de 145 a 147 ppm, após apodização exponencial, correspondente às ressonâncias dos carbonos *ipso* dos anéis aromáticos.

Nesta zona do espectro podem observar-se as pentades centradas em mm.. (mmmm+mmmr+rmr), entre 146.1 e 146.5 ppm, mas a resolução do espectro não é suficiente para uma boa atribuição e separação das ressonâncias, podendo-se, no entanto, delimitar sem grandes problemas a área correspondente às tríades mm. As ressonâncias entre 145.2 e 146.4 ppm correspondem às tríades rr (ou pentades centradas em ..rr..). Entre 145.4 e 146.1 ppm encontram-se as tríades mr (ou pentades centradas em ..mr., i.e., mrrm+rmm+mmrr+rmr). De acordo com a integração normalizada destas três zonas e com a Equação 1.17, o valor de  $P_r$  é igual a 0.49, o que é indicador claro de um poli(estireno) atático.

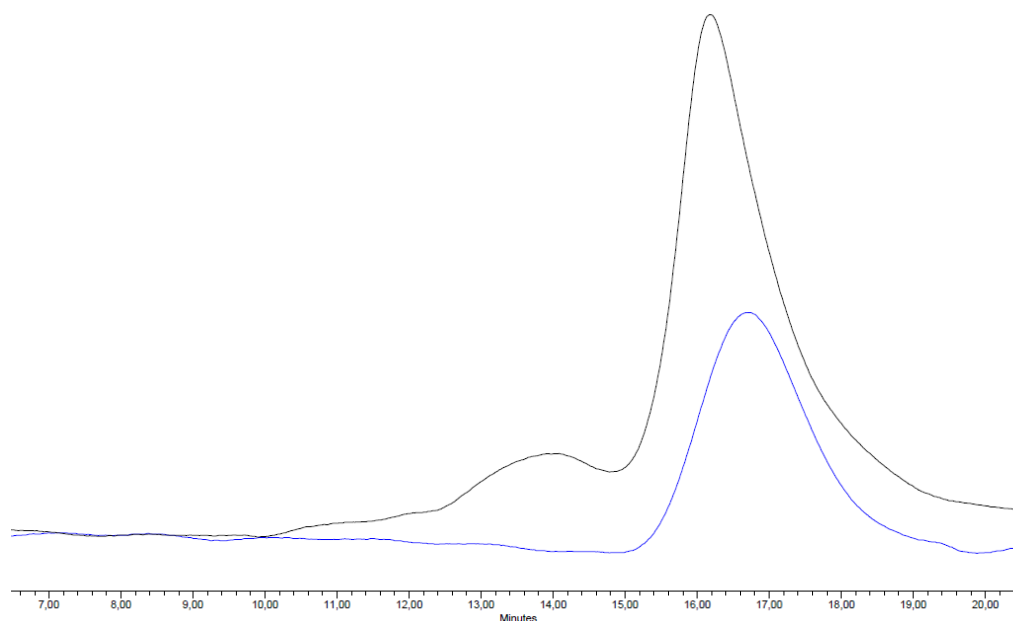
A observação de um poli(estireno) atático está de acordo com o facto de a adição de novos monómeros nestas condições não ser estereoseletiva, devido à falta de um ambiente assimétrico em torno do radical  $sp^2$  planar propagante.<sup>67</sup>

## 2.4 Controlabilidade da polimerização radical com o sistema de iniciação em estudo

### 2.4.1 Panorama geral

Concluído o levantamento inicial da reatividade deste sistema, tornou-se natural analisar também a sua controlabilidade em termos de peso molecular e polidispersividade. Os indicadores mais diretos para avaliar o carácter vivo/não-vivo das polimerizações são as evoluções do peso molecular e do índice de polidispersão com a conversão de monómero. A média numérica do peso molecular  $M_n$  é, numa polimerização radicalar viva, diretamente proporcional à conversão de monómero  $x$ , com constante de proporcionalidade igual a  $M_{UR}[M]_0/[I]_0$  (Equação 1.8) e a sua polidispersividade deve manter-se baixa (Equação 1.9).

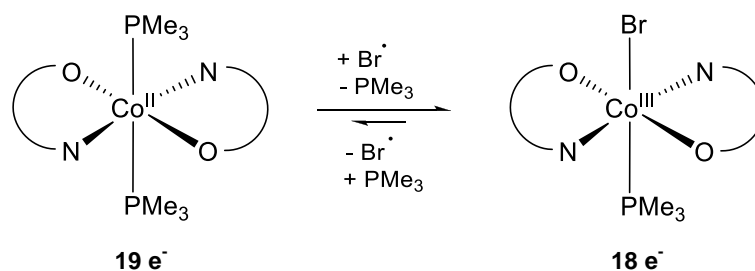
A determinação dos pesos moleculares dos polímeros obtidos, sua distribuição e polidispersividade foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC). Os cromatogramas obtidos com esta técnica representam a intensidade do sinal do detetor, que está relacionada com a refração diferencial da solução eluída (e, logo, com a concentração mássica das cadeias do polímero eluídas), ao longo do tempo de eluição da amostra. A Figura 2.25 apresenta cromatogramas característicos dos PMMAs e poli(estireno)s obtidos.



**Figura 2.25** Cromatogramas característicos obtidos: PMMA (linha azul; 50 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1,  $x=0.22$ ); poli(estireno) (linha preta; 90 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1,  $x=0.35$ ).

Como se observa na Figura 2.25, os polímeros apresentam curvas essencialmente monomodais. No caso do poli(estireno), verificou-se a existência de um pico sobreposto de mais alto peso molecular, para os testes a mais alta temperatura. Essa fração tinha sempre intensidade muito inferior à observada para a fração principal e provavelmente corresponde a poli(estireno) polimerizado termicamente. Para efeitos de estudos de controlabilidade, apenas a banda mais intensa foi considerada. O tempo de retenção dos picos relaciona-se com o volume hidrodinâmico das partículas que, através da calibração efetuada com padrões de poli(estireno), resulta nas médias mássicas (e polidispersividade) dos polímeros obtidos.

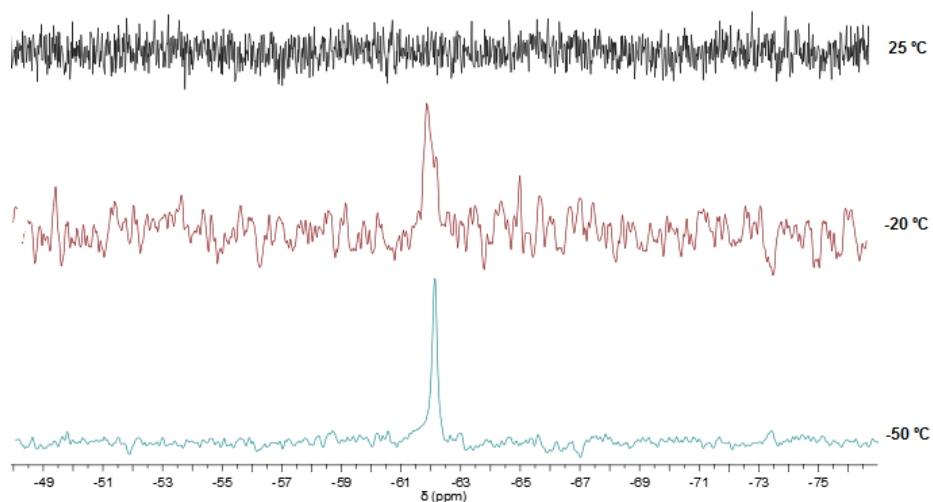
Admitiu-se inicialmente que o sistema iria controlar a polimerização por um mecanismo de ATRP, significando que se teria de estabelecer um equilíbrio entre o complexo metálico e a cadeia em propagação. O equilíbrio obrigaria à formação de um complexo de Co(III), que resultaria da abstração do radical  $\text{Br}^\bullet$  (gerado pela cisão homolítica da ligação C-Br do iniciador radicalar) por parte do complexo de Co(II). Como o complexo de Co(II) já apresenta uma contagem formal de elétrons superior a 18 (composto de 19 elétrons) e a sua configuração mais estável é a octaédrica ou a bipirâmide trigonal, tem de dissociar uma das (ou ambas as) fosfinas coordenadas – Figura 2.26.



**Figura 2.26** Presumível equilíbrio de ativação do complexo de Co(II) por dissociação de uma das fosfinas para abstrair o radical  $\text{Br}^\cdot$ .

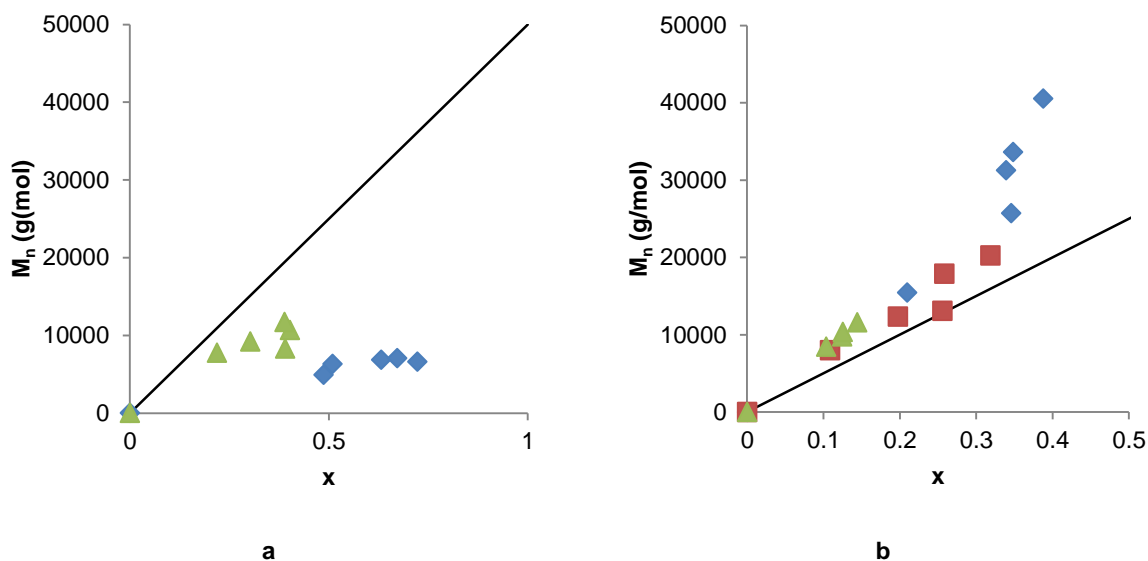
O passo de ativação da espécie de Co(II) por abstração de uma fosfina deve ser reversível e ocorrer o mais rapidamente possível, para que a cisão homolítica da ligação C-Br se dê também nessas condições, para que o equilíbrio de ativação/desativação seja eficiente. Desta forma, é o radical de Br que está em constante troca entre a cadeia em crescimento e o complexo de Co(II/III).

De facto, em solução, a  $\text{PMe}_3$  está em permanente equilíbrio rápido de dissociação do complexo de Co(II), uma vez que este complexo não apresenta qualquer ressonância no espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  a temperaturas superiores à temperatura ambiente. Para temperaturas inferiores à temperatura ambiente, o espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  apresenta um pico a -67 ppm, indicando a presença de fosfina livre (Figura 2.27).



**Figura 2.27** Sobreposição dos espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  do complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**44**) a 25 °C (preto), -20 °C (vermelho) e -50 °C (azul) (120 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ).

Os resultados da evolução de  $M_n$  com a conversão para a polimerização de MMA e estireno, a diferentes temperaturas, encontram-se listados no Anexo II (Tabela A.3), e a correspondente representação gráfica na Figura 2.28, juntamente com a correspondente reta (representada a cheio) de polimerização radicalar viva ideal (Equação 1.8).



**Figura 2.28** Evolução de  $M_n$  em função da conversão para a polimerização de MMA (a) e de estireno (b) a diferentes temperaturas, para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 ( $\blacktriangle$  - 50 °C;  $\blacksquare$  - 70 °C;  $\blacklozenge$  - 90 °C).

Como se observa para o caso da polimerização do MMA, o controlo de peso molecular melhora com a diminuição da temperatura, visto que os valores experimentais se encontram mais próximos da reta de polimerização viva ideal. Neste caso, verificou-se alguma irreprodutibilidade de resultados em termos absolutos. Noutros ensaios nas mesmas condições, os dados a 50 °C sobrepunham-se à reta da polimerização viva ideal. Esta observação pode dever-se ao facto de a calibração do equipamento para GPC/SEC ser efetuada em relação a padrões de poli(estireno), não podendo ser utilizada para obter resultados absolutos (para isso, utilizar-se-ia, por exemplo, a técnica de dispersão de luz<sup>71</sup>). Assim sendo, todos os resultados para o PMMA estão representados em unidades de poli(estireno). Apesar de o PMMA obtido ser essencialmente linear, a natureza dos grupos substituintes da cadeia, a capacidade do grupo éster para gerar interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogénio entre cadeias e maior afinidade para o solvente, está na base dos diferentes volumes hidrodinâmicos destes dois polímeros.

A melhoria na controlabilidade da formação do PMMA está relacionada essencialmente com a diminuição das reações de transferência de cadeia, aumentando os pesos moleculares, para se aproximarem dos previstos pela polimerização viva. Por esta razão, pode dizer-se que o processo de polimerização de MMA é controlado por transferência de cadeia a temperaturas mais altas.

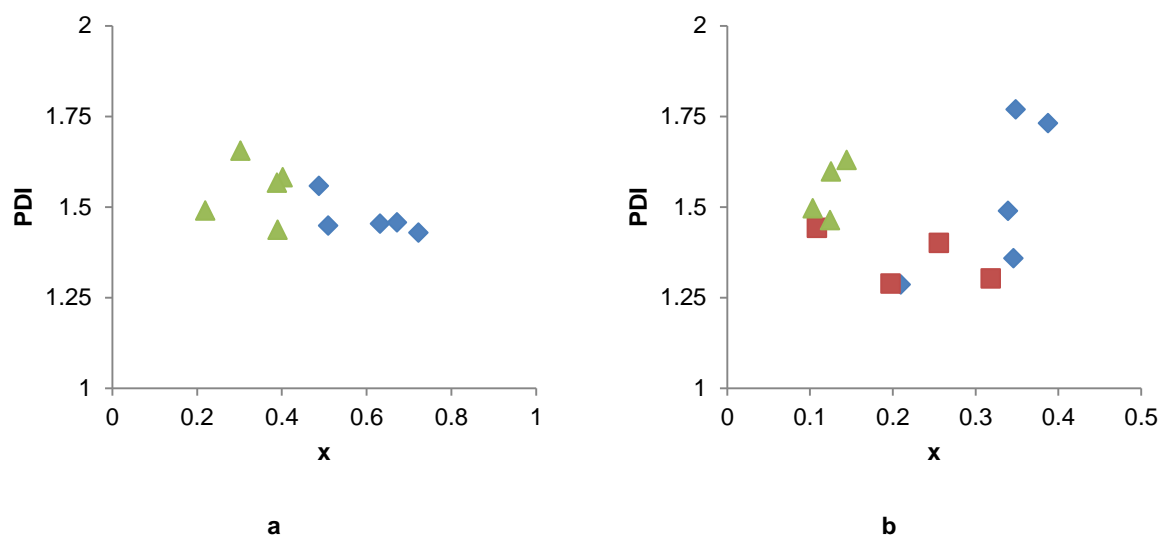
Em relação ao poli(estireno), verifica-se que o controlo de peso molecular é mais facilmente atingido do que para a polimerização de MMA. Verifica-se que a 90 °C, especialmente para mais altas conversões, os pesos moleculares são sempre superiores aos previstos pela polimerização viva. O branco para o estireno a 90 °C levou à formação de poli(estireno) em baixo rendimento, de origem térmica (polimerização radicalar iniciada por radicais livres originados por auto-iniciação térmica). A forma mais usual de terminação do poli(estireno) iniciado por radicais livres é a terminação por recombinação, significando que o peso molecular é aproximadamente o dobro do esperado numa terminação por dismutação (menos frequente). Assim sendo, a reação a 90 °C, para conversões mais elevadas (e, também, maiores tempos de reação), passa a ser dominada pela terminação por

recombinação, dado que se dá o aumento da concentração de cadeias radiculares em solução por deslocação do equilíbrio ativação/desativação para a direita, desativando o sistema de iniciação e deixando de existir controlo do peso molecular (ver Figuras 1.3 e 1.5).

Os índices de polidispersão ( $M_w/M_n$ ) em função da conversão para diferentes temperaturas encontram-se listados no Anexo II (Tabela A.3) e estão representados graficamente na Figura 2.29 para o MMA e para o estireno.

No caso da polimerização do MMA, os índices de polidispersão a 50 °C não apresentam variação significativa com a conversão, e a 90 °C nota-se que baixam gradualmente. Apesar de se ter verificado que o sistema pode controlar razoavelmente a polimerização de MMA, esse controlo não é ótimo quanto aos índices de polidispersão obtidos.

Em relação à polimerização de estireno, a 50 e a 90 °C, as polidispersividades aumentam com a conversão, com uma variação mais brusca a 90 °C, reforçando que se trata dum conjunto de condições operatórias não favorável ao controlo da polimerização radicalar. A 70 °C, por outro lado, os índices de polidispersão diminuem consistentemente com a conversão, reforçando estas condições como propícias ao controlo da polimerização radicalar.



**Figura 2.29** Evolução de  $M_w/M_n$  (PDI) em função da conversão para a polimerização de MMA (a) e de estireno (b) a diferentes temperaturas, para uma razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1 (▲ - 50 °C; ■ - 70 °C; ◆ - 90 °C).

Os resultados obtidos para a variação da razão molar monómero:metal:iniciador na polimerização do MMA não foram suficientemente representativos para serem reproduzidos graficamente. No entanto, verificou-se menor desvio do peso molecular em relação ao previsto para a polimerização viva para a razão 100:1:1, em relação às razões 500:1:1 e 1000:1:1, onde se observou aproximadamente o mesmo desvio em ambas.

No caso da variação da razão molar monómero:metal:iniciador na polimerização do estireno, observou-se o efeito oposto: para a razão 100:1:1, o desvio dos pesos moleculares em relação ao previsto para uma polimerização viva veio superior ao verificado para as razões 500:1:1 e 1000:1:1, dado que a presença de maior quantidade de complexo também altera o equilíbrio

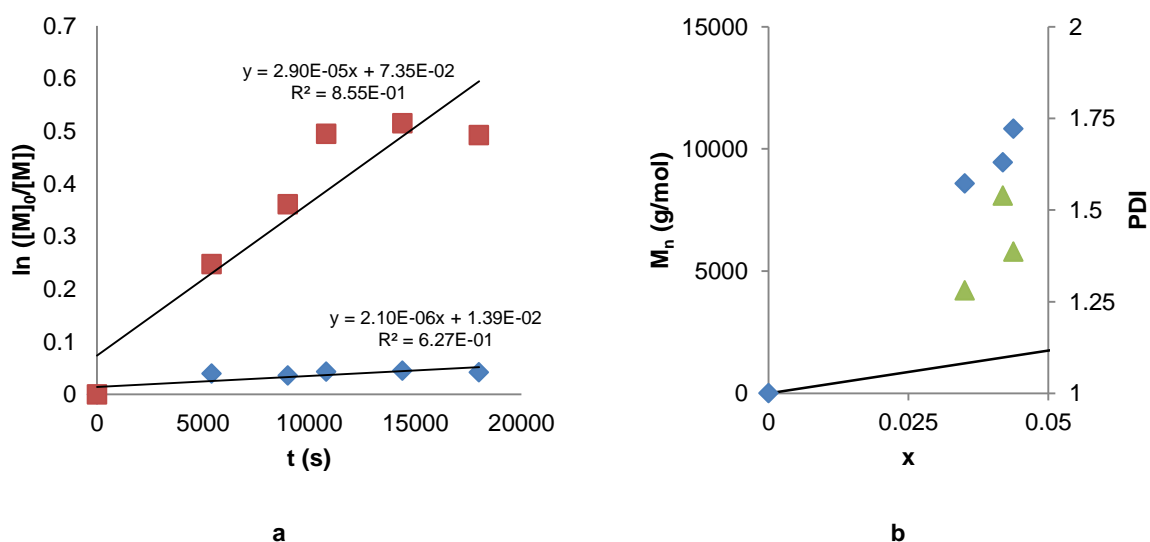
ativação/desativação para a direita, gerando uma maior concentração de cadeias radiculares que originam um aumento das reações de terminação por recombinação molecular, com consequente subida de  $M_n$  (ver Figuras 1.3 e 1.5).

Além do estudo do efeito que a variação da temperatura e razão molar monómero:metal:iniciador têm no comportamento do sistema, foi importante testar também outros fatores influentes na polimerização radical controlada dos monómeros considerados. As variáveis anteriormente descritas estão diretamente relacionadas com o sistema proposto para estudo. Os testes discutidos nos próximos subcapítulos permitem dar informação quando se altera um dos componentes escolhidos, como sendo o iniciador radicalar, fonte de Co(II) e solvente.

## 2.4.2 Efeito do iniciador radicalar

O iniciador radicalar utilizado tem obviamente influência no comportamento do sistema, o que justifica a sua criteriosa escolha. Essa influência foi testada, variando o nível de substituição do carbono em que se inicia o radical, bem como o tipo de iniciação que ocorre.

Para a variação em termos da substituição do carbono em que se inicia o radical, utilizou-se o brometo de neopentilo ( $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), que apresenta um carbono primário no local onde se dá a cisão homolítica da ligação C-Br. A polimerização de MMA nestas novas condições de iniciação verificou-se muito menos ativa e detetaram-se anomalias na evolução do peso molecular com a conversão, relativamente à polimerização utilizando o  $\alpha$ -bromoisobutirato de t-butilo. A Figura 2.30 (ver Tabela A.6, Anexo II) mostra esta diferença.

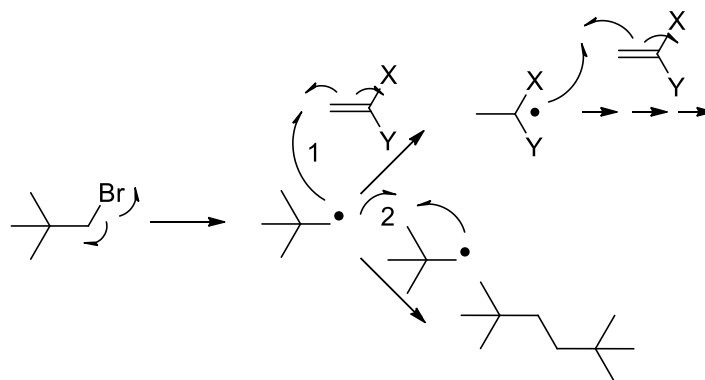


**Figura 2.30 a** - Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  ( $M$ =MMA) em função do tempo para variação do iniciador radicalar (■ -  $\alpha$ -bromoisobutirato de t-butilo; ◆ - brometo de neopentilo). **b** - Evolução de  $M_n$  (◆) e de PDI (▲) em função da conversão para a polimerização de MMA utilizando brometo de neopentilo como iniciador radicalar (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C)

A conversão ao longo do tempo é cerca de nove vezes inferior no caso do uso do brometo primário. Esta diferença seria de esperar devido à baixa estabilidade de um radical primário, em

relação a um terciário. Um radical terciário é muito mais estável, tendo a capacidade de reagir com um maior número de moléculas de monómero, levando a que o sistema atinja maiores conversões mais rapidamente. Observa-se que o sistema não segue uma cinética de propagação de primeira ordem (notar que o coeficiente de correlação da regressão linear de  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$  é igual a 0.626), o que é uma condição suficiente para que o sistema não se comporte de forma controlada.

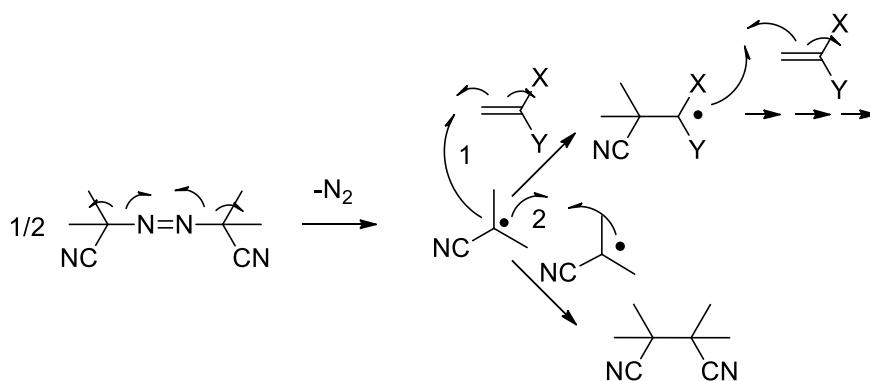
Em relação à evolução do peso molecular, apesar da pequena representatividade dos resultados, pode afirmar-se que, nesta gama de conversões, os pesos são substancialmente superiores aos expectáveis numa polimerização radicalar viva (linha preta). Este comportamento é característico dum sistema convencional de polimerização radicalar livre, onde a iniciação é muito lenta devido ao baixo tempo de meia-vida (instabilidade), ou seja, baixa concentração do radical primário neopentilo (com possibilidade de auto-recombinação – Figura 2.31), com conseqüente baixa velocidade de iniciação e de propagação de cadeia (Equação 1.7).



**Figura 2.31** Reatividade do brometo de neopentilo.

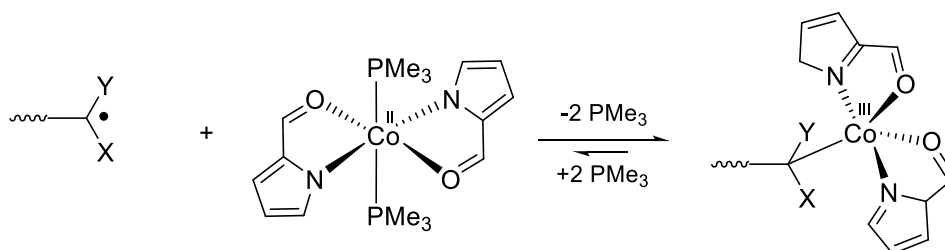
Assim, como poucas cadeias são iniciadas, a razão molar efetiva monómero:iniciador é muito superior à imposta inicialmente ( $[M]_0/[I]_0$ ), levando a uma subida abrupta do peso molecular. Os valores obtidos das polidispersividades confirmam o caráter não controlado da polimerização, pois aumentam igualmente de forma abrupta com a conversão de monómero.

Utilizou-se também o AIBN em conjunto com o complexo de Co(II) **44**, já que, de acordo com a literatura,<sup>5</sup> poderia conduzir a um sistema típico de SFRP (OMRP). O AIBN é um iniciador clássico bastante utilizado em polimerização radicalar livre pela sua fácil decomposição, mesmo a baixas temperaturas, dando origem a um radical livre terciário bastante estabilizado pelo efeito indutivo do grupo nitrilo (Figura 2.32). A iniciação da polimerização é feita pelo ataque nucleófilo do radical livre mencionado no carbono menos substituído do monómero vinílico.



**Figura 2.32** Reatividade do AIBN.

No caso de utilização de um sistema de iniciação AIBN/complexo de Co(II) **44**, ao contrário do que se verifica na utilização de  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, o equilíbrio de ativação/desativação da cadeia propagante seria originado por uma espécie diferente (Figura 2.33).



**Figura 2.33** Possível equilíbrio de ativação/desativação para a polimerização de um monómero vinílico em condições SFRP, com o sistema de iniciação AIBN/**44**.

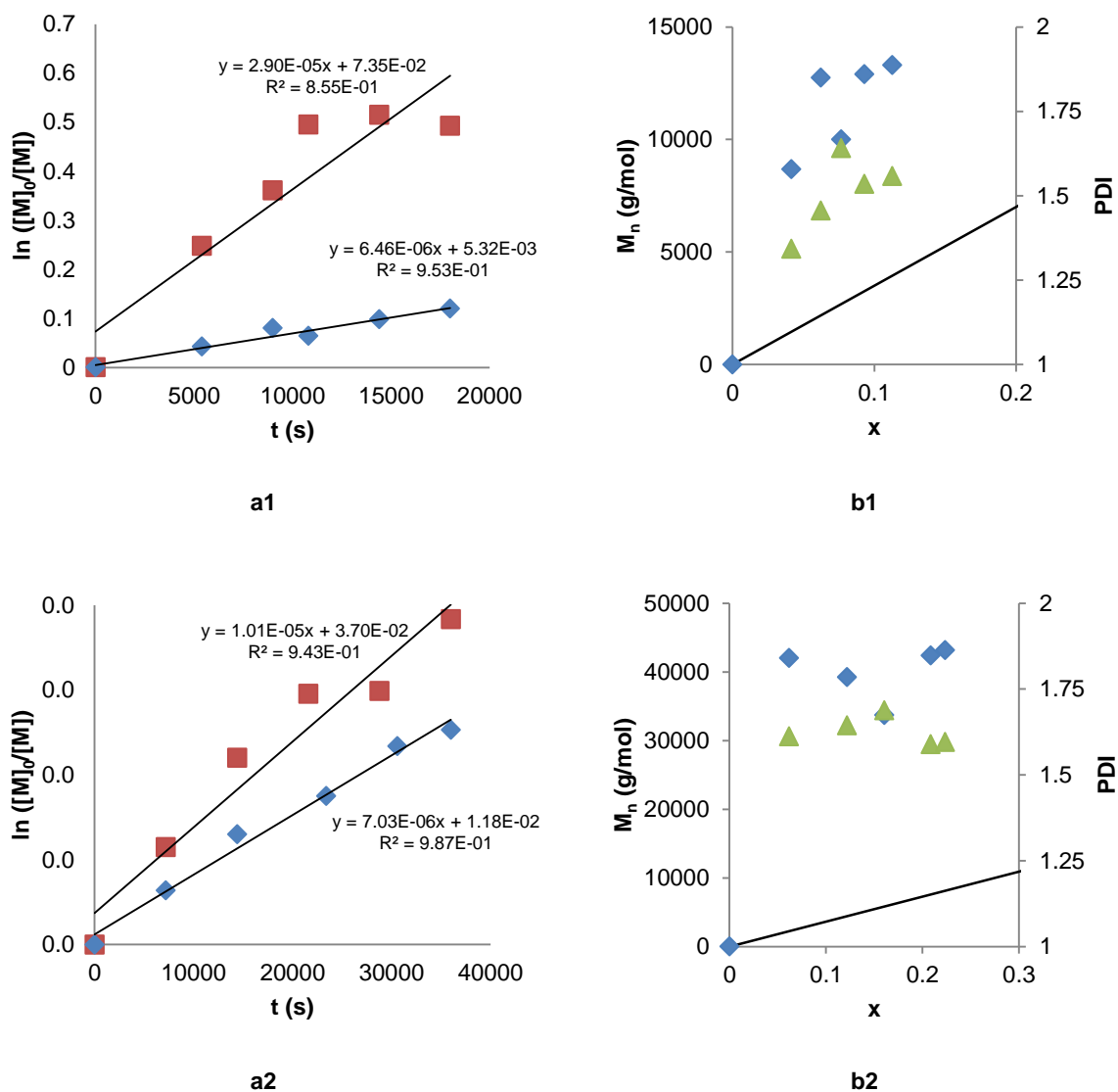
Apresentam-se na Figura 2.34 (ver Tabela A.6, Anexo II) os principais resultados obtidos para a polimerização do MMA e estireno que utilizaram AIBN/**45** como sistema de iniciação.

Observa-se que o sistema é menos ativo utilizando AIBN como iniciador radicalar do que o  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, para a polimerização de ambos os monómeros, mas, ainda assim, pode dizer-se que a propagação segue uma cinética de primeira ordem.

Em ambos os casos verifica-se que os pesos moleculares obtidos são consistentemente superiores aos previstos para uma polimerização viva. Esta observação pode derivar do facto de o complexo de Co(II) não ter qualquer papel relevante no controle do peso molecular, sendo a iniciação apenas efetuada através da decomposição homolítica do AIBN. Neste caso, não se geram instantaneamente os dois equivalentes de radicais livres esperados. Por outro lado, uma fração dos radicais livres formados pode acoplar-se irreversivelmente, diminuindo a concentração inicial de iniciador  $[I]_0$  (Figura 2.32). Neste caso a iniciação torna-se mais lenta, o que dá origem a processos não controlados. Deste modo, a razão efetiva  $[M]_0/[I]_0$  é superior à imposta experimentalmente. Infelizmente, para confirmar definitivamente esta hipótese não foi possível efetuar ensaios em branco (só com AIBN) para o MMA e o estireno e comparar com os resultados obtidos para o sistema de iniciação AIBN/**44**.



Pode ainda observar-se que as polidispersividades aumentam com a conversão de MMA, mas mantêm-se aproximadamente constantes com a conversão de estireno. Apesar de tudo, nunca ultrapassam o valor de 1.7, o que indica que o processo não é totalmente descontrolado como mostrado pelos valores de  $M_n$ .



**Figura 2.34 a** - Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo para variação do iniciador radicalar (■ -  $\alpha$ -bromoisobutirato de t-butilo; ◆ - AIBN). **b** - Evolução de  $M_n$  (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando AIBN como iniciador radicalar (razão molar monômero:metal:iniciador 500:1:1.5).

1 – PMMA, a 50 °C; 2 – poli(estireno), a 70 °C.

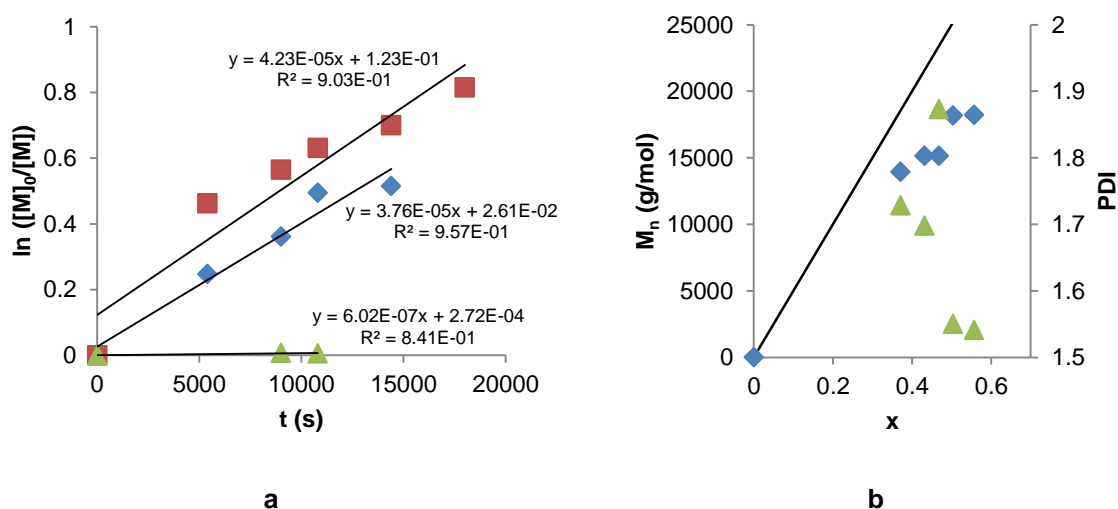
### 2.4.3 Efeito da fonte de cobalto(II)

O efeito da fonte de cobalto foi testado neste estudo, utilizando os complexos  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  e  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . O estudo deste efeito é importante, pois permite identificar a influência da esfera de coordenação orgânica (ligandos 2-formilpirrrolilo) na reatividade do sistema para a polimerização

radicalar. A influência dos ligandos neutros  $PR_3$  utilizados é também avaliada na polimerização de MMA. Estes resultados encontram-se representados na Figura 2.35 (ver Tabela A.7, Anexo II).

Na polimerização de MMA mediada por  $[CoCl_2(PMe_3)_2]$  a conversão é superior à observada com o complexo  $[Co\{\kappa^2N,O-NC_4H_3-C(H)=O\}_2(PMe_3)_2]$  **44** (cerca de 1.4 vezes superior, em média). Esta observação pode levar à conclusão de que os ligandos quelantes 2-formilpirrrolilo têm, em relação aos seus precursores clorados, uma influência negativa tanto na cinética da polimerização de MMA como na controlabilidade dos pesos moleculares do PMMA. Este facto poderá ser explicado pela natureza eletrónica dos dois complexos. Enquanto o primeiro é altamente insaturado (15 eletrões), o segundo encontra-se eletronicamente sobressaturado (19 eletrões). Em primeira aproximação, no caso do complexo **44**, uma fosfina deve dissociar-se reversivelmente do centro metálico do catalisador, a fim de poder acomodar o radical  $Br^\bullet$  proveniente da cisão homolítica da ligação C-Br do iniciador radicalar, pelo que **44** deverá ser menos reativo que  $[CoCl_2(PMe_3)_2]$  na iniciação da polimerização. No entanto, o complexo  $[CoCl_2(PMe_3)_2]$  não revelou qualquer atividade com estireno.

Por outro lado, a conversão na polimerização de MMA mediada por  $[CoCl_2(PPh_3)_2]$  é praticamente desprezável face aos restantes resultados (Figura 2.35). Esta observação pode estar relacionada com o facto de  $PPh_3$  ser uma fosfina menos doadora  $\sigma$ , tornando as espécies envolvidas no processo de ativação/desativação menos estabilizadas.

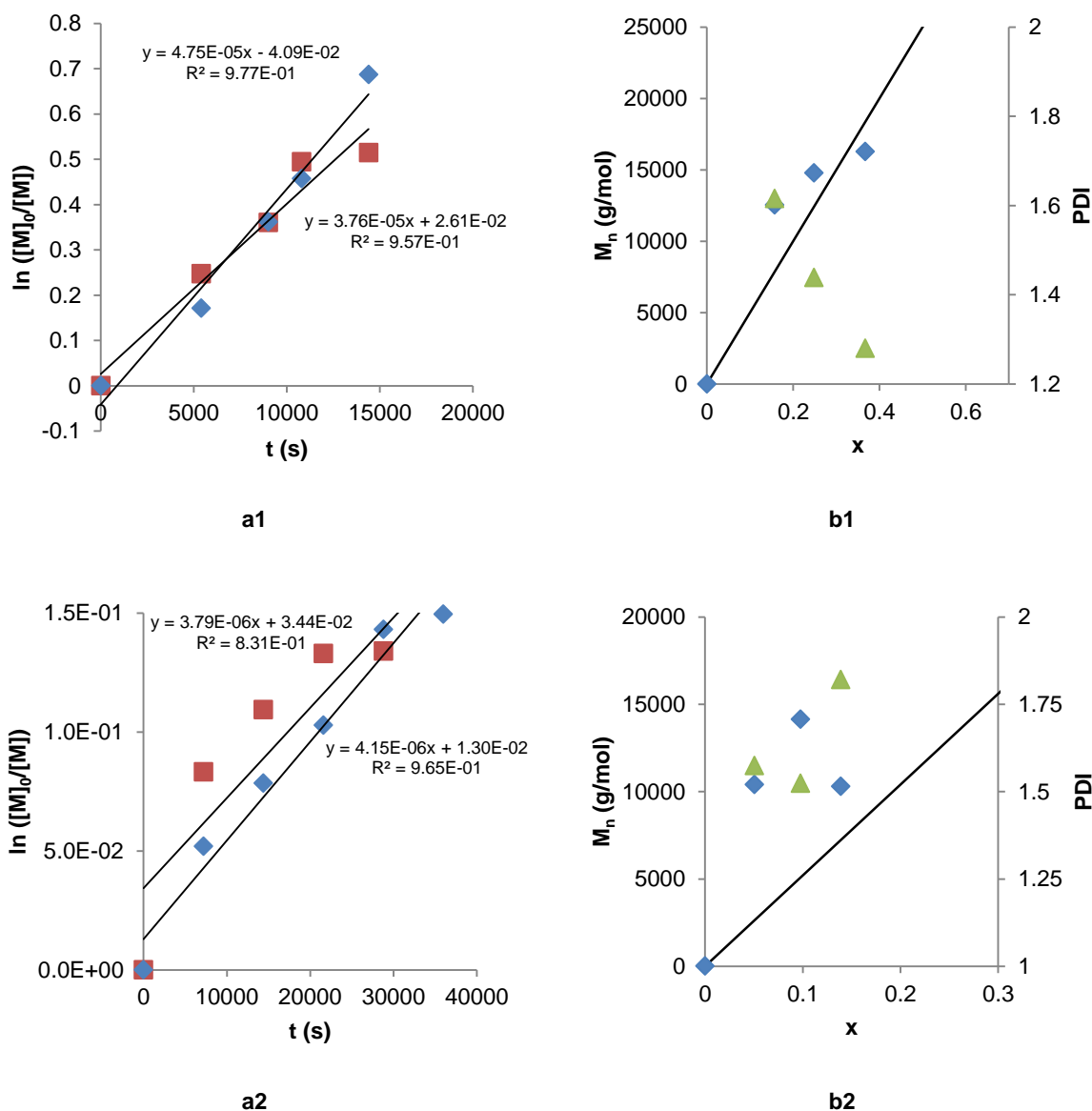


**Figura 2.35 a** - Representação gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  ( $M = \text{MMA}$ ) em função do tempo para variação da fonte cobalto (II) (◆ -  $[Co\{\kappa^2N,O-NC_4H_3-C(H)=O\}_2(PMe_3)_2]$ ; ■ -  $[CoCl_2(PMe_3)_2]$ ; ▲ -  $[CoCl_2(PPh_3)_2]$ ). **b** - Evolução de  $M_n$  (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando  $[CoCl_2(PMe_3)_2]$  como fonte de cobalto (II) (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C).

#### 2.4.4 Efeito do solvente

Apesar de se ter justificado a escolha do tolueno como solvente para a realização da maioria dos ensaios de polimerização, torna-se interessante num estudo deste tipo a avaliação dos efeitos de solvente. A nível industrial estes efeitos são de grande importância, pois as soluções de

polimerização podem atingir altos valores de viscosidade e o solvente pode levar a problemas de funcionamento dos equipamentos. Além disso, a capacidade de interação do solvente com o sistema de polimerização pode também influenciar marcadamente os resultados obtidos. Assim sendo, para testar esses efeitos, utilizou-se THF. O THF é um bom exemplo de um solvente que influencia química e fisicamente o sistema, por ser polar e coordenante. Na Figura 2.36 (Tabela A.8, Anexo II) estão apresentados os resultados para a variação de solvente.



**Figura 2.36 a** - Representação gráfica da conversão de monómero em função do tempo para variação do solvente (■ - tolueno; ◆ - THF). **b** - Evolução de  $M_n$  (◆) e de PDI (▲) em função da conversão utilizando THF como solvente (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C). 1 – PMMA; 2 – poli(estireno).

A atividade do sistema em THF é praticamente igual à verificada em tolueno, para a polimerização de ambos os monómeros, significando que o solvente não influencia a cinética de propagação. No entanto, verificam-se mudanças ao nível da controlabilidade do sistema de polimerização.

Por um lado, o sistema controla a polimerização de MMA em THF de forma mais eficiente do que em tolueno. De facto, a variação de  $M_n$  com a conversão apresenta um elevado grau de sobreposição à reta relativa à polimerização viva ideal e as polidispersividades diminuem com o aumento da conversão.

Por outro lado, o sistema apresenta um pior comportamento na polimerização de estireno em THF, apresentando valores mais elevados de  $M_n$  em relação ao previsto pela reta da polimerização viva ideal e apresentando índices de polidispersão crescentes com a conversão (comparar com Figura **2.28b**, em tolueno). Neste caso, como se tem estireno e poli(estireno), o THF é pior solvente que o tolueno.<sup>72</sup> Além disso, o facto de o THF ser um solvente coordenante torna-se prejudicial. Como o THF está no meio reacional em concentrações muito superiores à  $PMe_3$ , apesar desta ser um muito mais forte doadora  $\sigma$ , exerce uma "pressão" coordenativa sobre a esfera de coordenação do metal que pode afetar o equilíbrio de ativação/desativação, tornando-o menos favorável. Isto significa que a permuta do radical de bromo entre a espécie ativa e dormente possa ser mais dificultada, afetando a controlabilidade da polimerização.

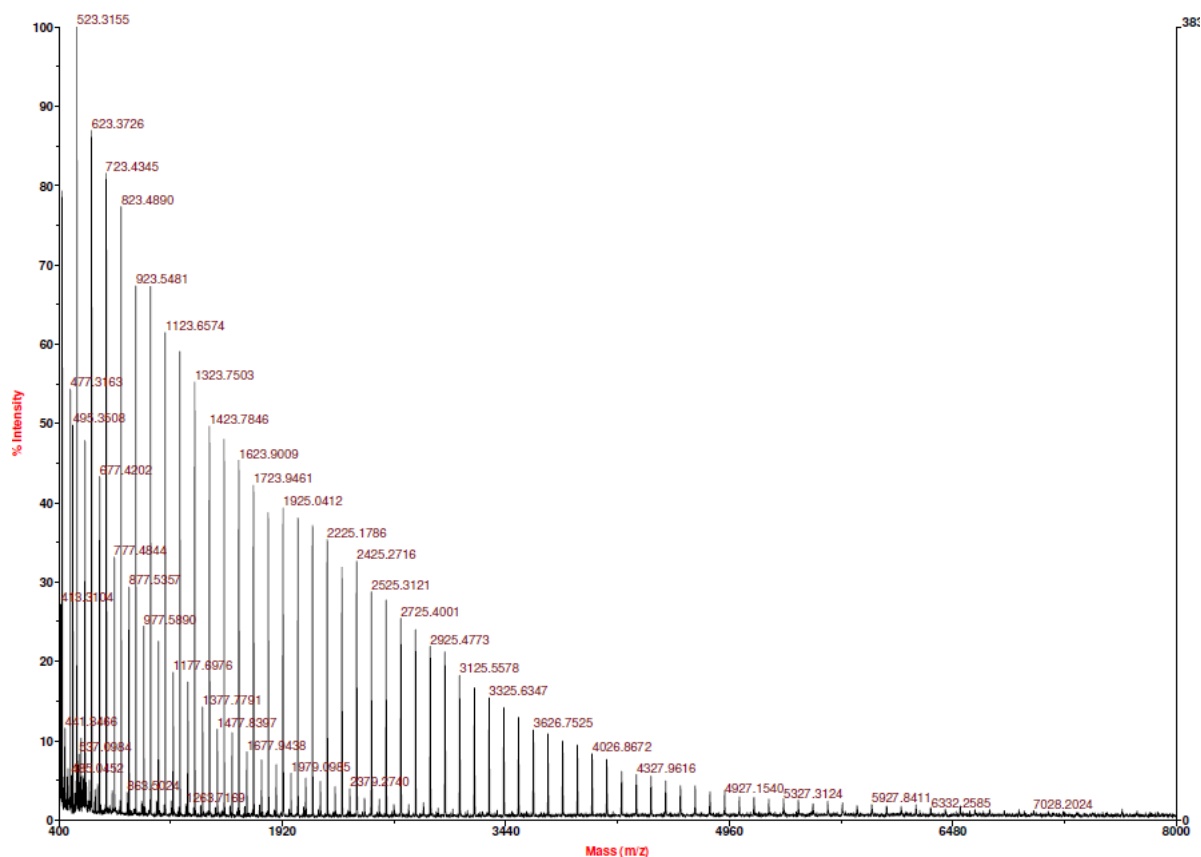
## **2.5 Espetrometria de massa MALDI-TOF**

A técnica de espectrometria de massa MALDI-TOF foi utilizada especificamente com o objetivo de averiguar que tipo de grupos terminais poderia estar presente nos polímeros obtidos, nomeadamente se as macromoléculas possuíam átomos de Br terminais, próprios de um mecanismo de ATRP. Essa conclusão é muitas vezes tirada a partir da distribuição isotópica dos fragmentos ionizados da amostra detetada por espectrometria de massa, tendo os átomos de Br uma distribuição isotópica muito característica. Devido à muito baixa volatilidade associada a uma amostra polimérica, a técnica utilizada para a sua ionização tem de ser efetuada numa matriz (MALDI). Deve, no entanto, ter-se em conta que a ionização da amostra, a ocorrer, teria altas hipóteses de ser apenas parcial devido a que as amostras não eram monodispersas, pelo que neste caso, seria pouco provável obter distribuições de pesos moleculares representativas da amostra total.

Escolheram-se quatro amostras (duas de PMMA e duas de poli(estireno)) para análise MALDI-TOF, tendo em atenção que deveriam ter baixo peso molecular e ser o menos polidispersas possível, para facilitar a sua ionização.

### **2.5.1 Poli(metacrilato de metilo)**

A técnica MALDI para amostras de PMMA utilizou uma matriz de  $NaBF_4 + DHB$  (ácido di-hidroxibenzóico), cujo solvente mais usual é o THF. No entanto, obtiveram-se melhores resultados utilizando acetona como solvente. Ambas as amostras de PMMA foram ionizadas com sucesso, tendo-se obtido os respetivos espetros de MALDI-TOF – Figura **2.37**.

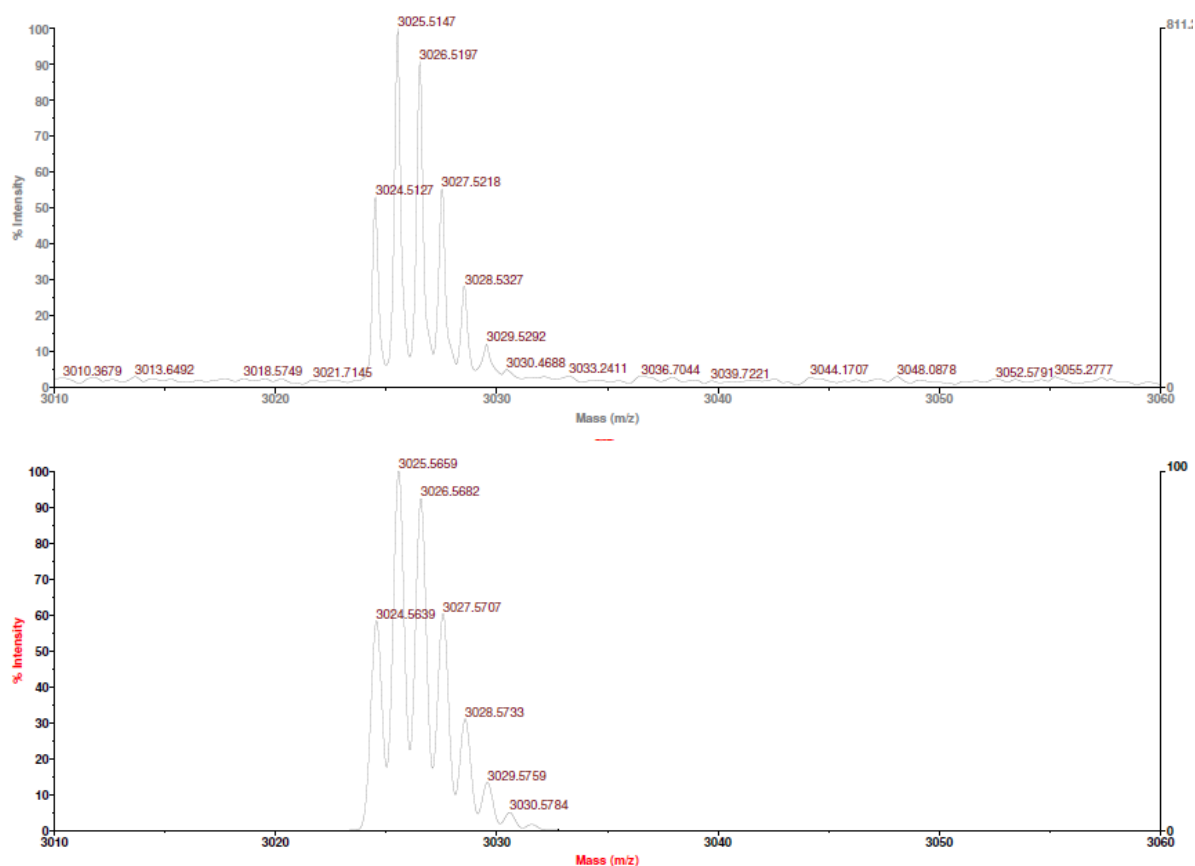


**Figura 2.37** Espectro de massa MALDI-TOF (com *de-isotoping*) da amostra de PMMA preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com  $x=0.88$ , em matriz de Na + DHB preparada em acetona.

A Figura **2.37** representa o espectro MALDI-TOF de uma amostra de PMMA a partir de  $m/z$  400 g/mol, com *de-isotoping*. O aparecimento de picos separados em 100 unidades de massa confirma a ionização da amostra ou de parte dela (a massa de cada unidade repetitiva do PMMA é igual a 100 g/mol). O primeiro pico do PMMA encontra-se a  $m/z$  523.3155, correspondendo ao pentâmero do MMA, sendo as excedentes 23 unidades de massa relativas ao átomo de Na proveniente da matriz.

No correspondente espectro de massa sem *de-isotoping* pode também observar-se que a distribuição isotópica de cada unidade repetitiva apresenta sempre duas riscas de intensidade relativa crescente com a massa de polímero. Isto verifica-se quando se simula o espectro de massa de oligómeros do MMA com  $DP_n$  crescente. Este espectro parece excluir a possibilidade de existência de bromo nas cadeias, pois não existe uma distribuição de unidades repetitivas de massa igual a  $100 \times DP_n + 79$ , sendo 79 correspondente a Na + Br, contendo cada um dos picos uma distribuição isotópica com duas riscas de intensidade relativa aproximadamente 1:1, que seria indicadora da presença do átomo de Br terminal.

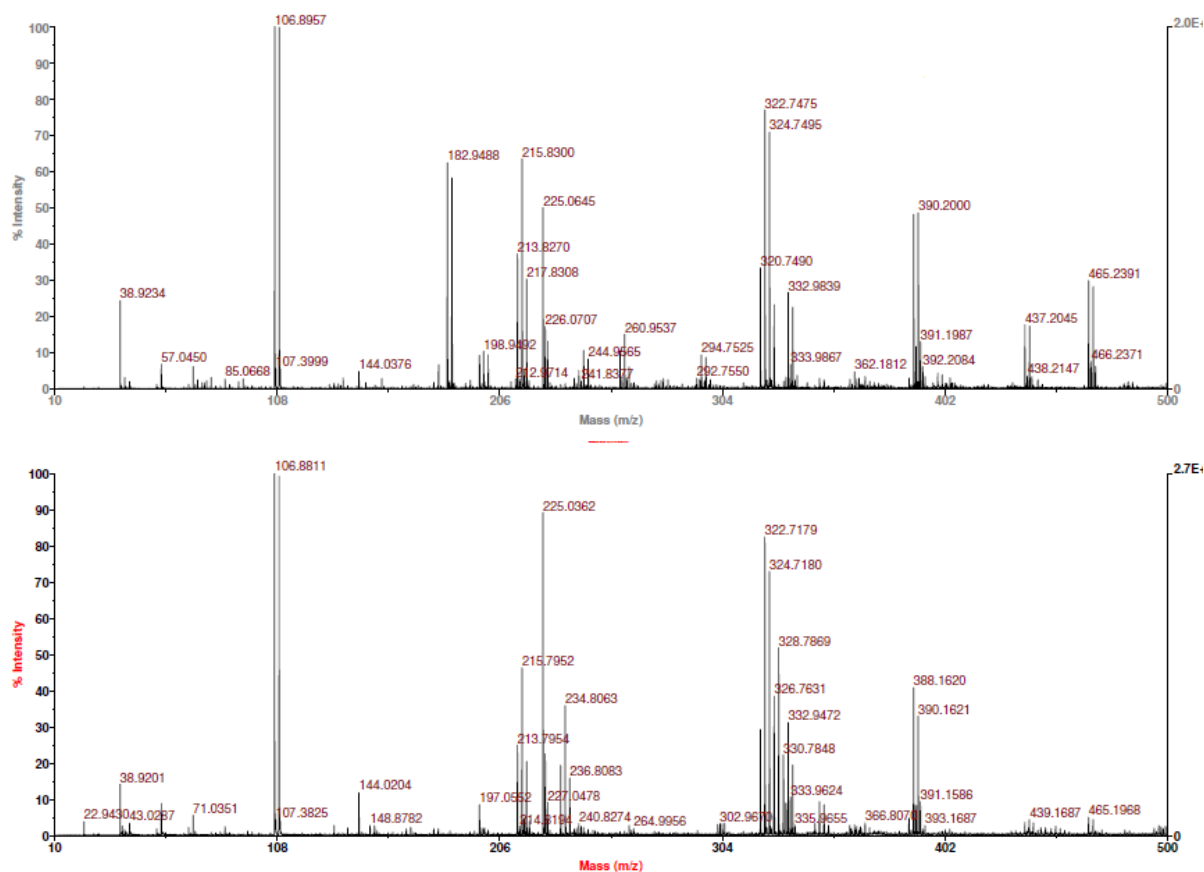
Para suportar este raciocínio, selecionou-se um dos picos da amostra de PMMA sem *de-isotoping* e comparou-se o padrão isotópico experimental do pico a 3025.5147 com o espectro simulado de MALDI-TOF para uma entidade polimérica contendo 30 unidades repetitivas de MMA e um átomo de sódio,  $C_{150}H_{240}O_{60}Na$ , sem átomo de bromo como grupo terminal. Essa comparação constitui a Figura **2.38**, confirmando a ausência efetiva de átomos de bromo na fração de cadeias ionizadas, já que as distribuições isotópicas experimental e simulada são idênticas.



**Figura 2.38** Ampliação do espectro de massa MALDI-TOF da amostra de PMMA preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com  $x=0.88$ , em matriz de Na + DHB preparada em acetona (em cima) e simulação da entidade  $C_{150}H_{240}O_{60}Na$  (em baixo).

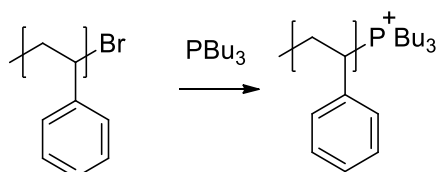
## 2.5.2 Poli(estireno)

No caso do poli(estireno), utilizou-se uma matriz de  $CF_3COOAg$  + ditranol, preparada em THF. Apesar dos pesos moleculares e polidispersividades se encontrarem na gama de operabilidade do equipamento e da técnica, nenhuma amostra polimérica de poli(estireno) ou fração foi ionizada com sucesso, tendo-se essencialmente obtido apenas o sinal da matriz, tal como se pode observar na Figura 2.39.



**Figura 2.39** Especto de massa MALDI-TOF da amostra de poli(estireno) preparada a 90 °C, na razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, com  $x=0,36$ , em matriz de Ag + ditranol preparada em THF (em cima) com o respetivo sinal da matriz (em baixo).

Conclui-se pela Figura 2.39 que a amostra ou qualquer fração desta não foi ionizada, apesar de se detetar um pico de massa igual a 182.9488, que não está presente no espetro da matriz. Este poderá corresponder a AgBr (considerando que o sinal da prata aparece na dupla risca de intensidade 1:1 a 106.8811), apesar da sua distribuição isotópica corresponder a três riscas de intensidade 1:2:1, separadas por duas unidades de massa. A possível formação de AgBr pode ter estado na origem do insucesso na ionização do poli(estireno). De facto, é documentado que polímeros terminados com bromo são de difícil (ou impossível) ionização pela técnica MALDI.<sup>73</sup> Para ultrapassar essa dificuldade, é usual funcionalizar o polímero com  $\text{PBU}_3$ , substituindo o átomo de bromo, cationizando-se desta forma as cadeias – Figura 2.40.



**Figura 2.40** Funcionalização de um poli(estireno) bromado com  $\text{PBU}_3$ , para permitir a ionização por MALDI.

O efeito da referida funcionalização na ionização da amostra de poli(estireno) não foi estudado. No entanto, conhecida esta dificuldade de ionização de cadeias contendo Br, pode, de facto, concluir-se que o poli(estireno) preparado tem uma alta probabilidade de estar funcionalizado com um átomo de bromo num dos extremos da cadeia.

## 2.6 Testes de copolimerização

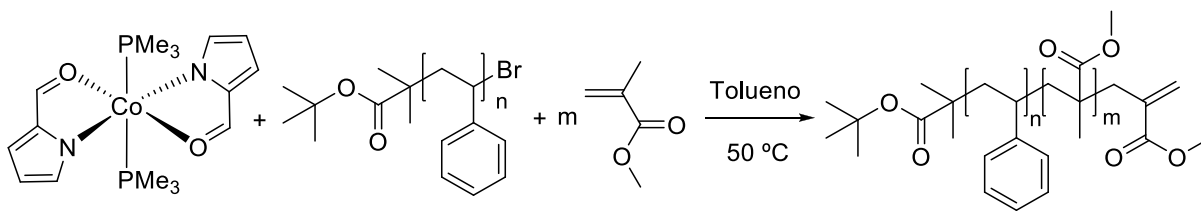
A copolimerização em blocos é a aplicação mais direta da polimerização viva ou controlada. Uma vez que neste trabalho se conseguiu obter polímeros de forma aparentemente controlada, como confirmado por GPC/SEC, é natural que se tentasse testar a capacidade de copolimerização em blocos do sistema de iniciação usado neste trabalho ( $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo/44). Os monómeros polimerizados controladamente foram o MMA e o estireno, pelo que os copolímeros obtidos seriam do tipo AB, poli(A)-*b*-poli(B), em que A e B se referem ao MMA ou ao estireno, indistintamente. As condições escolhidas para as reações de copolimerização foram as que conduziram a homopolímeros de forma controlada, isto é, cujo peso molecular evoluiu linearmente com a conversão, a uma taxa de crescimento igual a  $M_{UR}[M]_0/[I]_0$  (Equação 1.8).

O primeiro teste consistiu em tentar crescer um bloco de PMMA através da polimerização de MMA a 50 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, durante 24 h em atmosfera inerte, seguida de evaporação de voláteis até à secura e, por fim, adição de estireno para tentar crescer um segundo bloco estirénico. Esta última etapa decorreu durante 72 h e, após *work-up*, resultou num sólido acastanhado, de aspeto cristalino. O seu espetro RMN <sup>1</sup>H apresentava ressonâncias a 6.50 e 7.75 ppm, indicando a presença de uma fração estirénica na amostra. No entanto, não era possível distinguir se o produto resultante era um copolímero ou uma mistura de dois homopolímeros, pois a análise GPC/SEC mostrou-se inconclusiva.

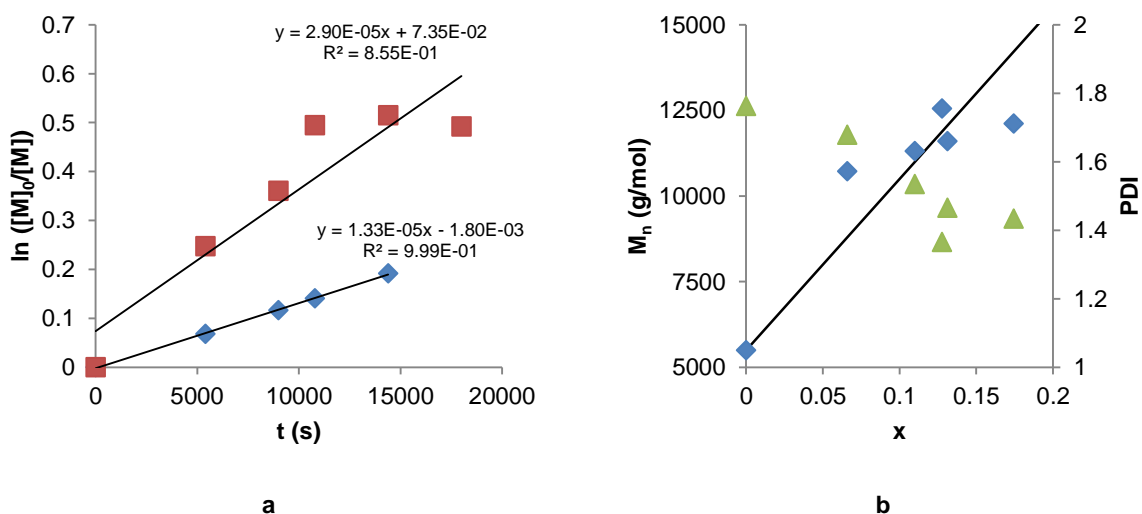
Pelo contrário, o segundo teste consistiu em tentar crescer em primeiro lugar um bloco estirénico, através da reação de polimerização do estireno a 50 °C, razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, durante ca. 24 h, em atmosfera inerte, seguido de evaporação de voláteis até à secura. O sólido resultante foi analisado por GPC/SEC, indicando um  $M_n$  do bloco estirénico de 5500 g/mol. Com este dado, e admitindo que este poli(estireno) era bromado numa das extremidades (ver 2.5.2), funcionando assim como macroiniciador, foi possível calcular uma quantidade de MMA e de complexo de Co(II) 44 a adicionar de forma a respeitar a razão 500:1:1 (condição de controlo do peso molecular). A reação de crescimento do segundo bloco foi efetuada a 50 °C e até uma conversão final de MMA de 17%, após o que se procedeu a evaporação dos voláteis e ao isolamento do sólido resultante. Este sólido foi finalmente caracterizado por GPC/SEC, revelando um  $M_n$  de 12100 g/mol, e por RMN <sup>1</sup>H. A reação em questão e a possível estrutura do copolímero em blocos obtido está representada na Figura 2.41.

Os resultados cinéticos e de evolução dos pesos moleculares da polimerização de MMA utilizando o macroiniciador poliestirénico bromado estão representados na Figura 2.42 (Tabela A.9, Anexo II).



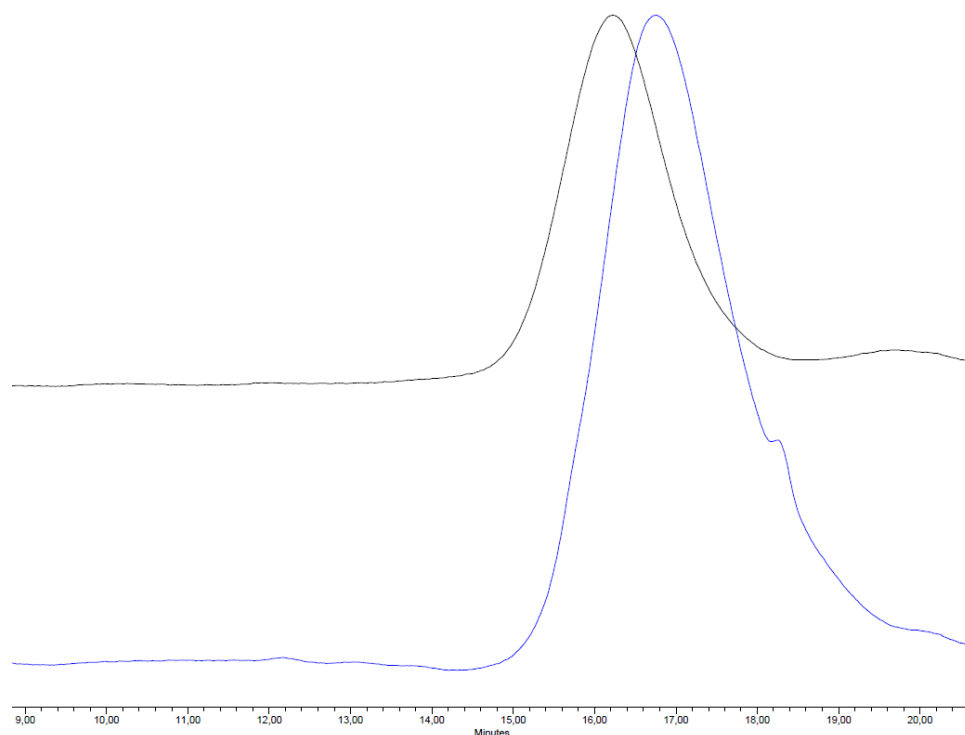


**Figura 2.41** Reação de formação de um copolímero de blocos poli(estireno)-*b*-poli(MMA) a partir de um macroiniciador poliestirénico bromado.



**Figura 2.42 a** - Representação gráfica de  $\ln ([M]_0/[M])$  ( $M$ =MMA) em função do tempo, a partir do macroiniciador de poli(estireno) bromado (◆) e do  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo (■). **b** - Evolução de  $M_n$  (◆) e PDI do copolímero de blocos (▲) em função da conversão de MMA. (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1, 50 °C).

Pela Figura 2.42, o MMA polimerizou na presença deste macroiniciador, de forma controlada. Esta conclusão resulta, por um lado, da cinética de propagação ser de primeira ordem e, por outro, do peso molecular do copolímero em bloco resultante ter evoluído linearmente com a conversão, de acordo com o previsto pela reta teórica de uma polimerização viva ideal. Para além disso, os índices de polidispersão diminuíram com a conversão. Todos os cromatogramas de PMMA preparado a partir do macroiniciador de poli(estireno) bromado apresentaram-se monomodais. Apresenta-se a sobreposição de um cromatograma do copolímero em blocos obtido com o cromatograma do macroiniciador de poli(estireno) bromado na Figura 2.43.

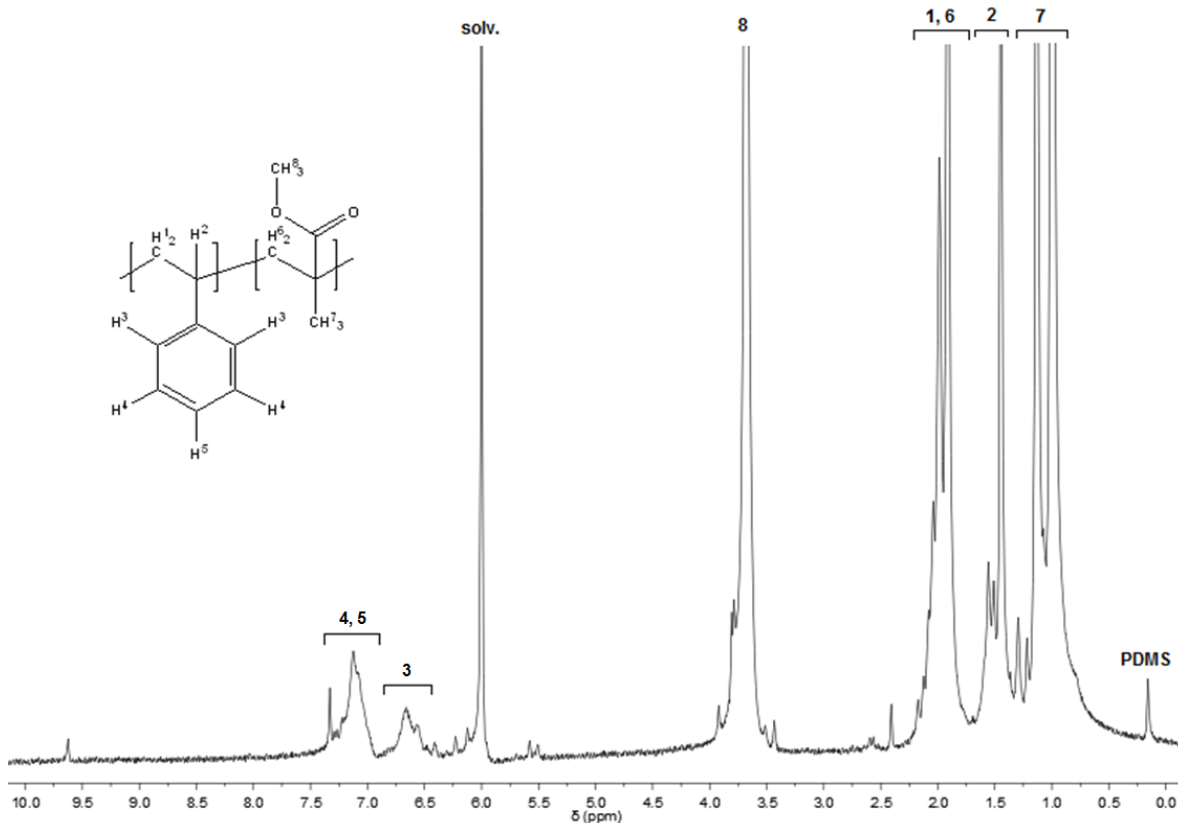


**Figura 2.43** Sobreposição dos cromatogramas de GPC/SEC do macroiniciador de poli(estireno) bromado (linha azul;  $M_n=5500$  g/mol;  $M_w/M_n=1.76$ ) e do copolímero de blocos poli(estireno)-*b*-poli(MMA) (linha preta;  $M_n=12100$  g/mol;  $M_w/M_n=1.43$ ).

Torna-se evidente da Figura 2.43 que a distribuição de pesos moleculares do produto de reação entre o macroiniciador de poli(estireno) bromado e o MMA resulta num novo produto cujo tempo de retenção diminui em relação ao do macroiniciador poliestirénico, ou seja, cujo  $M_n$  (12100 g/mol) é superior ao do macroiniciador (5500 g/mol), em que a polidispersividade diminui do macroiniciador para o copolímero de blocos (1.76 vs. 1.43, respetivamente), tal como esperado pela Equação 1.8. Este facto constitui uma prova inequívoca da formação de um copolímero de blocos poli(estireno)-*b*-poli(MMA).

Pode também verificar-se que o sistema de polimerização de MMA utilizando o macroiniciador de poli(estireno) bromado é menos ativo em relação ao que utiliza  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo como iniciador. Este facto poderá estar relacionado com a estabilidade relativa dos radicais formados a partir dos respetivos iniciadores: Apesar de o radical formado a partir do macroiniciador ser estabilizado por ressonância e ser secundário, é menos estável que o radical centrado num carbono terciário e estabilizado pelo efeito atractor do grupo éster do  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo.

O espetro de RMN  $^1\text{H}$  do produto obtido neste segundo teste de copolimerização encontra-se na Figura 2.44.



**Figura 2.44** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do copolímero poli(estireno)-*b*-poli(MMA), obtido reação de polimerização de MMA a partir do sistema complexo **45**/macroiniciador de poli(estireno) bromado ( $M_n=5500$ ) (300 MHz, 120 °C,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ).

Na Figura **2.44** é possível observar as ressonâncias entre 6.25 e 7.5 ppm, indicando a presença de uma fração estirénica no sólido. Esta observação não garante *per se* a existência de um copolímero de blocos, sendo dificilmente distinguível de uma mistura de homopolímeros. É também possível constatar que o bloco PMMA do copolímero possui um teor de sindiotaticidade de 80% ( $P_r=0.80$ ).

Por enquanto, a formação de um copolímero de blocos não pode ser cabalmente confirmada por RMN  $^1\text{H}$ , dada a complexidade do espectro. Ter-se-ia de recorrer-se ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para tentar fazer a atribuição das ressonâncias das unidades repetitivas de estireno e/ou MMA que estabelecem a ligação entre blocos (muito minoritárias), que poderão ter desvios químicos distintos das restantes unidades repetitivas do interior da cadeia. Esta busca teria de ser efetuada através de um estudo mais aprofundado, envolvendo técnicas bidimensionais de RMN, sendo que a sua duração estender-se-ia seguramente para além do tempo limitado em que decorre a parte experimental deste trabalho.

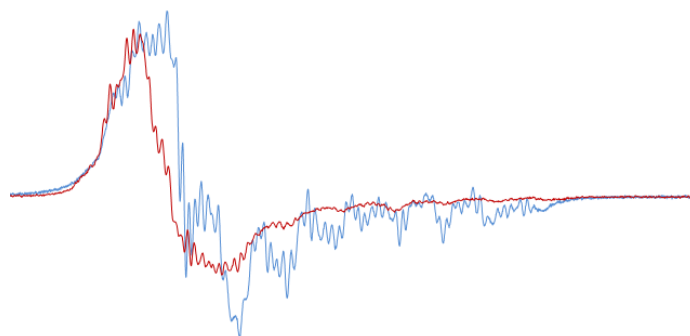
No entanto, os resultados obtidos por GPC/SEC são suficientes para provar que ocorreu a formação de um copolímero de blocos poli(estireno)-*b*-poli(metacrilato de metilo), pois o MMA polimerizou controladamente a partir de um macroiniciador de poli(estireno) com bromação terminal. A hipótese da existência de dois homopolímeros pode também ser afastada pelo facto do MMA não polimerizar apenas na presença do complexo metálico **44**.

O facto de o copolímero formado conter um grupo metacrilato de metilo terminal (Figura 2.41), cuja insaturação é originada pela reação de transferência de cadeia (eliminação de hidrogénio-β), faz com que as suas cadeias possam ser utilizadas como macromonómeros, o que poderá ser uma porta de entrada no domínio das arquiteturas poliméricas. De facto, a copolimerização estatística deste macromonómero com, por exemplo, MMA, daria origem a um PMMA com *grafts* de poli(MMA)-*b*-poli(estireno).

## 2.7 Ressonância paramagnética do electrão

Foram realizados estudos de Ressonância Paramagnética do electrão (RPE) para o complexo de cobalto(II),  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  **45**, e para o produto da reação equimolar entre esse complexo e o iniciador radicalar α-bromoisobutirato de *tert*-butilo, a fim de tenta compreender qual a transformação ocorrida no complexo metálico. O estudo de RPE neste sistema é justificado por se tratar de um processo radicalar, servindo para detetar a influência do campo magnético aplicado na ressonância do electrão desemparelhado. Os espetros de RPE foram adquiridos a 100 K, o que implicou o congelamento das amostras.

O espetro de RPE do complexo de cobalto(II) **44**<sup>57</sup> foi reproduzido com sucesso, apesar de variar com o tempo, como se observa na Figura 2.45.

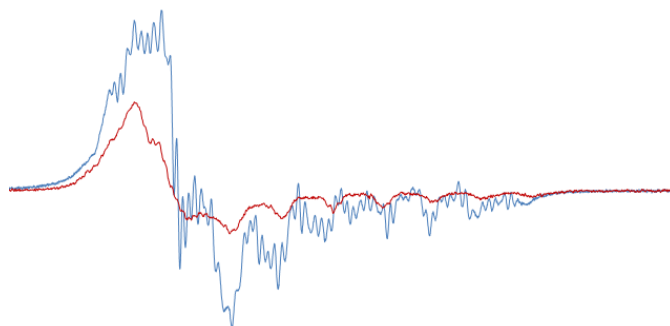


**Figura 2.45** Espetro de RPE do complexo de cobalto (II) **44** (linha azul: espectro inicial; linha vermelha: espectro após recongelamento da amostra).

É possível observar pelo espectro da Figura 2.45 a ressonância do cobalto pela periodicidade das oito riscas na zona de alta intensidade de campo magnético (zona da direita). O espectro após descongelar ainda apresenta essa ressonância, mas de forma menos resolvida, o que sugere uma perda de paramagnetismo (devido a que a amostra não estava selada, tendo o tubo apenas uma rolha de plástico). Esta última observação reforça a sensibilidade deste complexo de cobalto(II) ao ar (passível de oxidação) e à humidade (passível de hidrólise). Apesar de também perder resolução, a zona de baixa intensidade continua a reproduzir alguma estrutura fina, no espectro de RPE do complexo de cobalto(II) após recongelamento.

O espetro de RPE dos produtos de reação entre o complexo de cobalto(II) e o iniciador α-bromoisobutirato de *tert*-butilo revelou-se de aquisição irreproduzível. Este facto associa-se à precipitação de um sólido laranja no fundo do tubo de RPE, observação não claramente registada em

ambiente de polimerização, devido às pequenas quantidades de complexo de Co(II) **44** usado nas reações de polimerização. Assim sendo, a mistura dentro do tubo era heterogénea, apresentando zonas em que havia precipitado, o que afetou a aquisição. Apresenta-se na Figura 2.46 o espectro de RPE da mistura de reação na zona do precipitado, comparando com o espectro do complexo de cobalto(II).



**Figura 2.46** Espectro de RPE do produto da reação do complexo de cobalto (II) com  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo (linha azul: espectro inicial de  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ ; linha vermelha: espectro da zona onde se encontrava precipitado).

Observa-se que, nessa zona, a ressonância relativa ao cobalto se apresenta menos resolvida e menos intensa, o que pode representar uma diminuição da quantidade da espécie do Co(II), devido à oxidação do centro metálico de estado de +2 (paramagnético) para +3 (diamagnético).

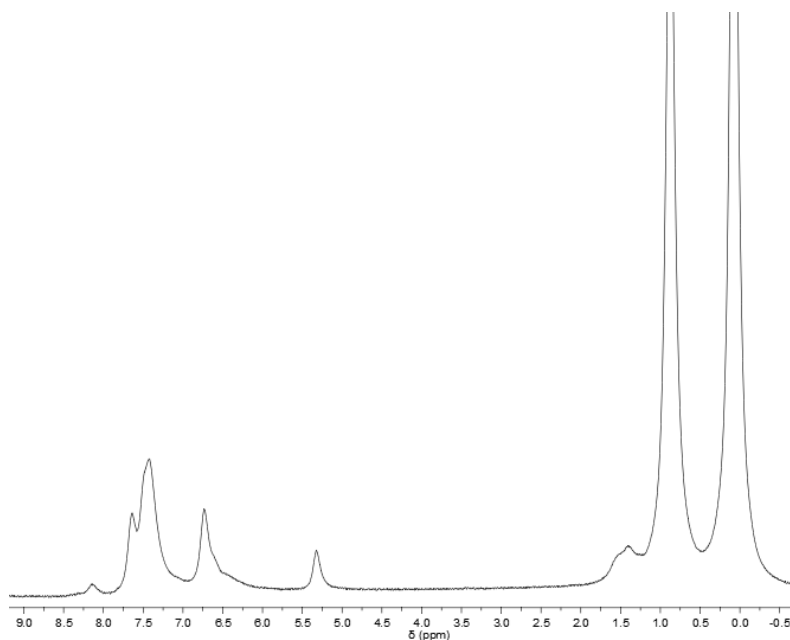
Deste modo, a interação entre o complexo de cobalto(II) e o iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo não foi esclarecida com os estudos de RPE, o que motivou uma tentativa de isolamento e caracterização de um possível novo complexo (ver 2.8).

## 2.8 Tentativa de isolamento de um complexo de cobalto da reação estequiométrica entre $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo

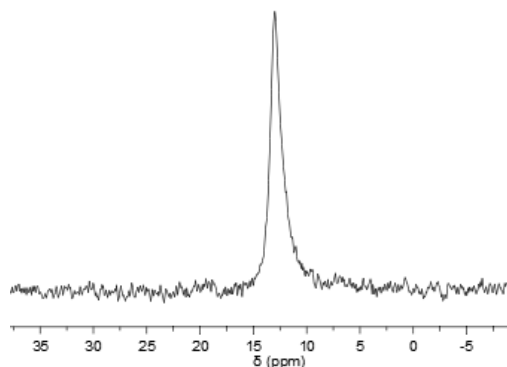
A fim de tentar compreender melhor a reatividade entre o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (**44**) e o iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo, procedeu-se a uma primeira tentativa de isolamento da nova espécie (produto cor de laranja) que resulta da reação desses dois componentes do sistema de polimerização, já mencionada em 2.7. Na preparação das misturas reacionais para EPR tinha sido já possível compreender a insolubilidade desta nova entidade em *n*-hexano e tolueno. Assim sendo, utilizou-se para solvente de reação o THF.

Da reação em tolueno, ao fim do tempo de reação descrito, observara-se que a mistura reacional tinha passado de uma solução castanha-amarelada para uma suspensão alaranjada. Os extratos em *n*-hexano confirmaram ser o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  não reagido, tal como indicado por difração de raios-X, por comparação da malha cristalina de cristais daí resultantes com a descrita na literatura.<sup>57</sup> O sólido laranja resultante foi recristalizado em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a -20 °C, mas até ao momento os resultados analíticos não são conclusivos, havendo necessidade repetir o estudo.

Ainda assim, os espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o sólido resultante foram obtidos, sendo apresentados nas Figuras 2.47-2.49.

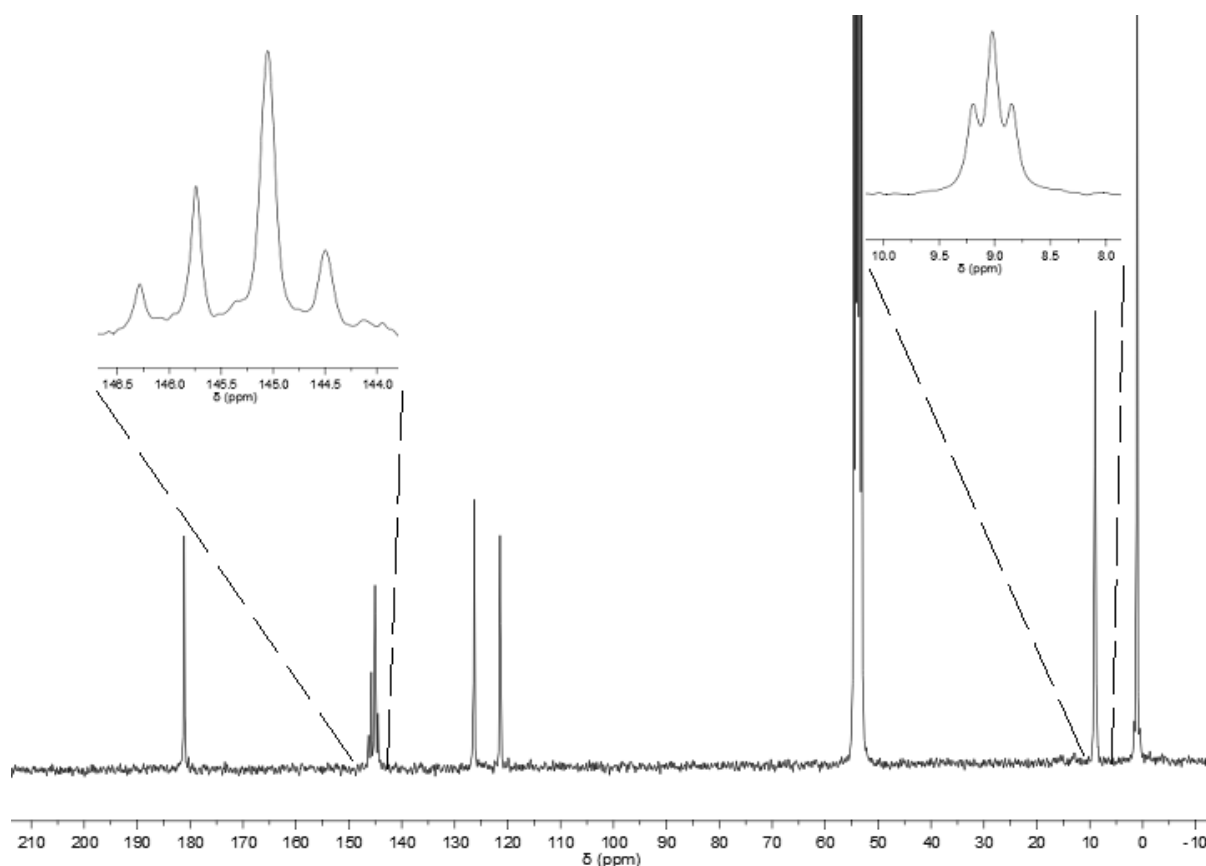


**Figura 2.47** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do sólido laranja obtido (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C).



**Figura 2.48** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do sólido laranja obtido (120 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C).

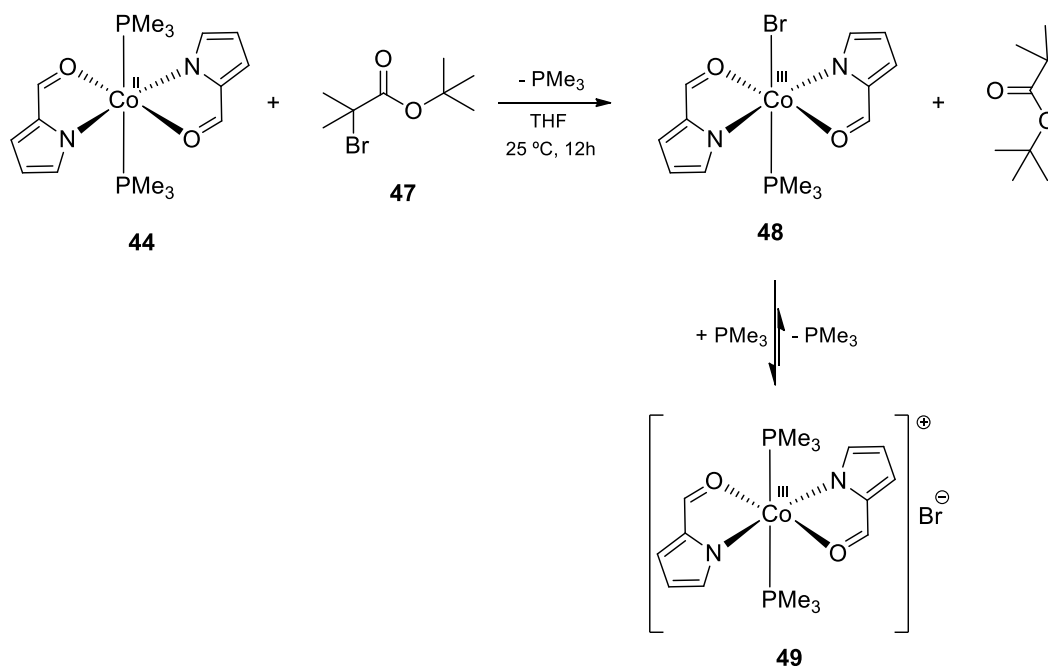
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 2.47) revela baixa resolução (talvez devido a paramagnetismo), mas verifica-se que todas as ressonâncias se encontram entre 0 e 10 ppm, o que pode indicar a presença de uma entidade diamagnética. Este espectro parece apontar para a presença de ligando 2-formilpirrolilo e  $\text{PMe}_3$  coordenada, aproximadamente na proporção 1:1. No espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.48), observa-se uma única ressonância a 12.9 ppm que indica a presença de  $\text{PMe}_3$  coordenada ao centro metálico.



**Figura 2.49** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN do sólido laranja obtido (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.49) apresenta alguns dados informativos. A zona aromática do espectro pode indicar a presença do ligando 2-formilpirrolilo coordenado ao cobalto. Com efeito, a ressonância a 181.1 ppm pode corresponder ao carbono carbonílico do ligando 2-formilpirrolilo, enquanto as ressonâncias a 121.4 e 125.3 ppm poderão corresponder a dois dos carbonos CH do anel pirrolilo, provavelmente aos das posições 3 e 5. Duas das quatro ressonâncias entre 144.5 e 145.3 ppm podem corresponder ao restante carbono CH da posição 4 do anel pirrolilo adjacente ao átomo de N (possivelmente a de mais elevada intensidade, a 145.1 ppm) e ao carbono quaternário do anel (posição 2). No entanto, a sua atribuição não pode ainda ser efetuada rigorosamente. Por último, observa-se um tripleto centrado a 9 ppm, que corresponde a um acoplamento virtual  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$  com constante  $J_{\text{CP}}$  igual a 20.7 Hz. A multiplicidade desta ressonância é característica do acoplamento virtual entre os carbonos dos grupos metilo da  $\text{PMe}_3$  com dois P *trans*-coordenados em relação ao centro metálico.

Perante estes resultados, nada de rigoroso poderá ser concluído acerca da estrutura deste novo complexo. No entanto, sabe-se que a sua solubilidade (apenas em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pode apontar para um complexo catiónico e, o facto de apresentar espectro de RMN, para que a oxidação do átomo de Co do estado +2 para +3 tenha muito provavelmente ocorrido. Assim, poderíamos especular para a formação da espécie Co(III) **48**, resultante da transferência oxidativa do átomo de bromo resultante da cisão homolítica do iniciador, com concomitante formação do radical iniciador. O complexo neutro **48** poderá estar em equilíbrio com o complexo catiónico **49**, que poderá ser eventualmente o produto cor de laranja isolado (Figura 2.50).



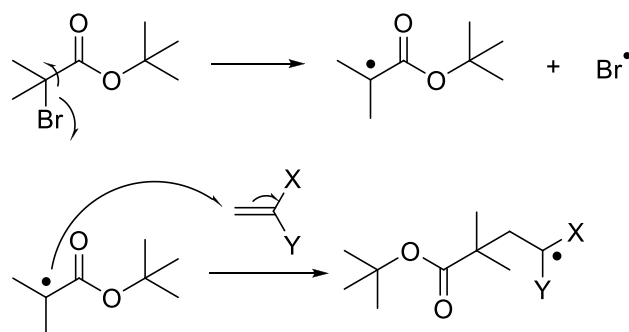
**Figura 2.50** Tentativa de isolamento do produto da reação entre o complexo **44** e o iniciador **47** e possível interpretação dos produtos reacionais.

## 2.9 Discussão mecanística

Com a apresentação dos resultados anteriores, é possível aproximar o sistema de polimerização em estudo a um mecanismo plausível. Na polimerização de ambos os monómeros foi possível obter controlo do peso molecular com, no entanto, mecanismos aparentemente diferentes. O sistema evoluiu, efetivamente, segundo um mecanismo radicalar, pois a atividade significativa do sistema foi apenas devida à presença simultânea do iniciador radicalar e do complexo metálico. Apesar de se ter escolhido trabalhar em condições de ATRP, por se ter utilizado um halogeneto de alquilo, o sistema nem sempre se comportou dessa forma.

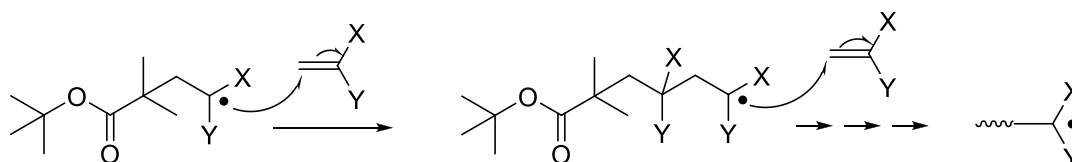
A iniciação (Figura **2.51**) é composta pela quebra homolítica da ligação C-Br do iniciador  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo e pelo subsequente ataque nucleófilo do radical terciário formado ao carbono menos substituído do monómero vinílico (por acoplamento entre a orbital  $\sigma$ -SOMO do fragmento radicalar do iniciador e a orbital  $\pi$ -SOMO do monómero vinílico).





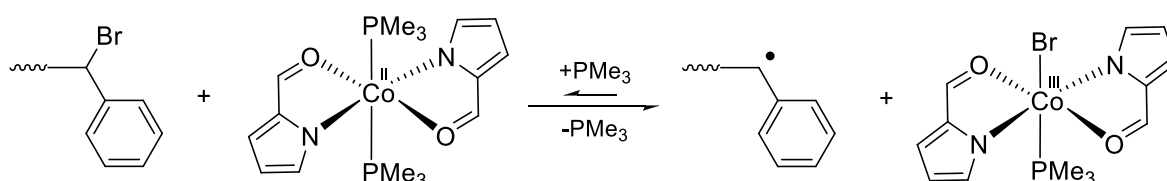
**Figura 2.51** Iniciação: formação do fragmento radicalar e sua adição ao monómero.

A propagação (Figura 2.52) consiste no crescimento de cadeia através da adição múltipla cabeça-cauda do macro-radical terciário/secundário ao carbono menos substituído do monómero vinílico.



**Figura 2.52** Propagação de cadeia: adição sucessiva cabeça-cauda de monómeros.

Na polimerização de estireno, por um lado, é possível admitir, de facto, que o sistema seguiu um mecanismo típico de ATRP, uma vez que a análise MALDI-TOF, bem como a formação do copolímero de blocos poli(estireno)-*b*-poli(metacrilato de metilo), indicaram a presença de bromo terminal nos poli(estireno)s obtidos. Estas cadeias bromadas, em conjunto com o complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , mediarão controladamente a polimerização de MMA, através do equilíbrio de ativação/desativação que é estabelecido pelo radical  $\text{Br}^\bullet$ , que se encontra em permuta entre a cadeia propagante e o complexo de  $\text{Co}(\text{II})/(\text{III})$  – Figura 2.53.

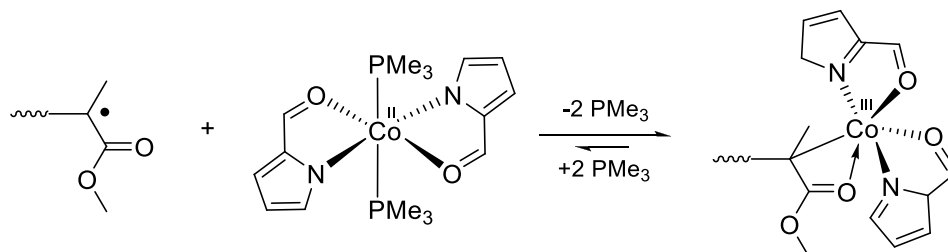


**Figura 2.53** Equilíbrio de ativação/desativação para a polimerização de estireno.

Assim sendo, o poli(estireno) obtido terá como grupos terminais o isobutirato de *tert*-butilo e o átomo de bromo.

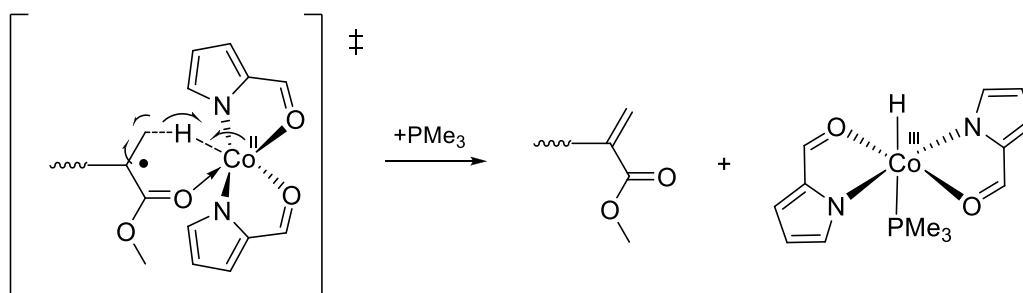
Em relação à polimerização do MMA, referiu-se que era controlada por transferência de cadeia. Este facto, em conjunto com a inexistência de bromação terminal dos PMMAs, pelo menos numa

fração significativa das suas cadeias (por análise MALDI-TOF), levou ao estabelecimento de um mecanismo de coordenação, típico de CMRP. O equilíbrio de ativação/desativação poderá envolver o estabelecimento da ligação  $\text{Co-C}_{\text{cadeia}}$  de forma reversível, com eventual coordenação (quelação) reversível do átomo de oxigênio terminal do macro-radical de PMMA – Figura 2.54.



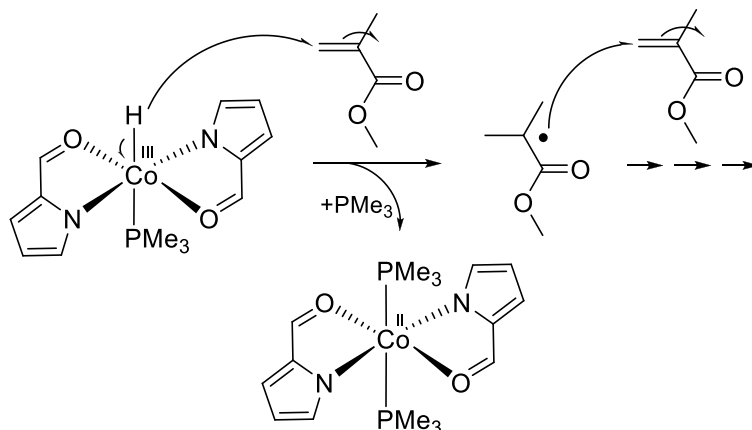
**Figura 2.54** Equilíbrio de ativação/desativação na polimerização CMRP de MMA.

Como se observa, esta hipótese de quelação ao átomo de cobalto resulta num anel de quatro membros, que apresenta alguma tensão. A proximidade estereoquímica do grupo  $\alpha$ -metilo torna favoráveis as reações de transferência de cadeia, através de eliminação de hidrogênio- $\beta$  da cadeia para o metal (cujo estado de transição envolverá um anel de 6 membros), com formação de uma espécie hidreto de  $\text{Co(III)}$  – Figura 2.55.



**Figura 2.55** Transferência de cadeia e formação do hidreto de  $\text{Co(III)}$  e de um grupo terminal vinílico, na polimerização de MMA.

Este hidreto tem a capacidade de reiniciar a polimerização, através de quebra homolítica da ligação  $\text{Co-H}$  e subsequente iniciação de nova cadeia por adição do radical  $\text{H}^\cdot$  a moléculas de monómero, dando origem a polímeros terminados com um grupo isopropilformato de metilo e uma ligação dupla, com regeneração do catalisador de  $\text{Co(II)}$  44 – Figura 2.56.



**Figura 2.56** Reiniciação da polimerização por via de hidreto de Co(III).

Assim, com base neste mecanismo, o PMMA formado será uma mistura de cadeias com isobutirato de *tert*-butilo num extremo e ligação dupla noutro (com possibilidade de ocorrer também uma fração bromada) e por grupos isopropilformato de metilo num extremo e ligação dupla noutro. Este segundo caso será eventualmente maioritário, pois resulta de reiniciação da polimerização a partir do hidreto formado pela favorecida transferência de cadeia.



### 3 Parte Experimental

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais levados a cabo durante a realização deste estudo.

#### 3.1 Técnicas gerais de manipulação e purificação

Todas as operações envolvendo compostos organometálicos foram efetuadas sob atmosfera inerte de azoto gasoso (*Air Liquide*). Para esta finalidade, utilizaram-se linhas duplas de vácuo/azoto com *trap* de azoto líquido. A técnica de inertização da atmosfera baseia-se na realização de, pelo menos, três ciclos de evacuação dos recipientes até um vácuo mínimo de  $10^{-4}$  bar e admissão de azoto gasoso. O vácuo foi conseguido por bombas *Edwards RV12*. Todo o material utilizado foi previamente seco em estufa a 120 °C, ou flamejado, sob vácuo, com pistolas de aquecimento a 300-500 °C.

Os solventes utilizados foram pré-secos com peneiros moleculares e destilados sob atmosfera inerte na presença de agentes de secagem adequados (sódio para tolueno, éter dietílico e THF;  $\text{CaH}_2$  para n-hexano e diclorometano) e recolhidos em ampolas convenientemente desarejadas como anteriormente descrito.

A transferência de líquidos realizou-se em cânulas de aço inox por diferença de pressão de azoto. Da mesma forma, as filtrações realizaram-se com cânulas devidamente adaptadas com filtros microfibras de vidro *Whatman 934-AH<sup>TM</sup>*.

As pesagens de sólidos sensíveis ao ar realizaram-se em atmosfera de azoto em caixa de luvas ou utilizando técnicas de manipulação adequadas.

As evaporações em atmosfera inerte realizaram-se sob vácuo dinâmico em pré-*trap* de azoto líquido. As evaporações para compostos não sensíveis ao ar realizaram-se também sob vácuo em evaporadores rotativos.

A síntese dos ligandos orgânicos realizou-se, por defeito, em atmosfera normal.

A purificação de reagentes líquidos tomou um procedimento geral,<sup>74</sup> onde a secagem foi efetuada com o agente apropriado ( $\text{NaH}$  para MMA;  $\text{CaH}_2$  para estireno;  $\text{NaSO}_4$  para MA, brometo de isopropilo e brometo de neopentilo;  $\text{CaCl}_2$  para acrilonitrilo), sob agitação e atmosfera inerte, com purga de voláteis. A essa secagem, seguiu-se uma destilação *trap-to-trap* do reagente sob vácuo estático.

O cloreto de cobalto hexahidratado foi desidratado aquecendo-se o sólido acima de 100 °C, em banho de óleo, evacuando durante algumas horas, até que o sólido roxo atingisse uma cor azul clara (até peso constante).

Todos os reagentes sólidos foram utilizados tal como comercialmente recebidos (*AIBN* de *Fluka*), tendo estado sob vácuo prévio até  $10^{-4}$  bar, durante ca. 30 min.

### 3.2 Síntese de ligandos e de complexos

**Síntese de 2-formilpirrole:** Preparou-se uma solução com 10.8 mL (140 mmol) de dimetilformamida em tolueno, em banho de gelo. Preparou-se uma solução com 11.2 mL (120 mmol) de oxicloreto de fósforo em tolueno, que se adicionou lentamente à solução anterior, sob atmosfera de azoto. Deixou-se a mistura aquecer até à temperatura ambiente. Obteve-se uma mistura bifásica. Preparou-se uma solução com 13.4 mL (200 mmol) de pirrole em tolueno a adicionou-se, lentamente, à mistura anterior, passando de amarelo claro, a amarelo forte. Deixou-se a mistura com agitação e sob azoto durante a noite. Adicionou-se uma mistura de água e gelo à mistura reacional e, em banho de gelo, hidrogenocarbonato de sódio até se atingir pH igual a 7. De seguida, adicionou-se hidróxido de sódio (40% m/V) até se atingir pH igual a 12. A mistura reacional apresentava uma cor vermelha alaranjada. Deixou-se sob agitação durante 1 h. Filtrou-se a mistura, obtendo-se um sólido castanho. Extraiu-se a fase aquosa com clorofórmio e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se a solução a evaporaram-se os voláteis sob vácuo até à obtenção de um óleo vermelho-acastanhado. Dissolveu-se o óleo em n-hexano, a quente, e guardou-se a -20 °C. Filtrou-se o precipitado e secou-se o sólido alaranjado em vácuo.

**Síntese de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ :** Suspenderam-se 0.894 g (6.93 mmol) de cloreto de cobalto anidro em THF num tubo de Schlenk. Preparou-se uma solução com 13.9 mL (13.9 mmol) de trimetilfosfina (1 M em tolueno) em THF, num tubo de Schlenk. Adicionou-se, gota a gota, a solução de trimetilfosfina à suspensão de cloreto de cobalto em banho frio de etilenoglicol (-20 °C). A suspensão apresenta uma cor verde escura. Retirou-se o banho frio e deixou-se a mistura reacional sob agitação e aquecer até à temperatura ambiente por duas horas. Guardou-se a mistura a -20 °C. Evaporou-se o conteúdo do Schlenk sob vácuo dinâmico à securo. Lavou-se o sólido verde-escuro resultante com hexano até apresentar extratos incolores. O sólido lavado foi seco sob vácuo dinâmico, resultando um sólido verde-garrafa (rendimento, 100%).

**Síntese de  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ :** Suspenderam-se 1.29 g (10 mmol) de cloreto de cobalto anidro em THF num tubo de Schlenk. Preparou-se uma solução com 5.26 g (20 mmol) de trifenilfosfina em THF, num tubo de Schlenk. Adicionou-se, gota a gota, a solução de trifenilfosfina à suspensão de cloreto de cobalto em banho frio de etilenoglicol (-20 °C). A suspensão apresentava uma cor azul-turquesa escura. Retirou-se o banho frio e deixou-se a mistura reacional sob agitação e aquecer até à temperatura ambiente por duas horas. Guardou-se a mistura a -20 °C. Evaporou-se o conteúdo do tubo de Schlenk sob vácuo dinâmico à securo. Lavou-se o sólido azul resultante com hexano. O sólido lavado foi seco sob vácuo dinâmico, resultando um sólido azul-turquesa (rendimento, 100%).

**Síntese de  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  (44):** Suspenderam-se 0.102 g (4.25 mmol) de hidreto de sódio em THF, num tubo de Schlenk. Adicionaram-se lentamente 0.387 g (4.07 mmol) de 2-formilpirrole à suspensão. Deixou-se a mistura com agitação por 2 h com purga de voláteis por fluxo lento de azoto gasoso. Suspenderam-se 0.5681 g (2.02 mmol) de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  em THF. Filtrou-se a solução contendo o sal de sódio do 2-formilpirrole à suspensão de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  em THF, gota a gota, em banho frio de etanol (-20 °C). Após retirar o banho frio, deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente, que se deixou sob agitação durante a noite (ca. 15 h). A suspensão transformou-se de verde-escura para verde-acastanhada. Evaporou-se o conteúdo do Schlenk sob vácuo dinâmico à securo e extraiu-se o complexo com hexano até se obterem extratos incolores. A solução resultante foi concentrada à saturação e guardada a -20 °C. Obteve-se um sólido microcristalino acastanhado, cuja malha foi analisada por difração de raios-X e comparada com a literatura, confirmando a sua estrutura (rendimento, 80%).

### 3.3 Reações de polimerização

**Procedimento geral para os testes de polimerização:** Pesou-se a quantidade necessária a cada ensaio de catalisador sob atmosfera inerte de azoto gasoso para um tubo de Schlenk devidamente desarejado. Efetuou-se a dissolução do catalisador de cobalto em tolueno (ou THF). Adicionou-se a quantidade adequada de monómero purificado à solução anterior e termostatizou-se a mistura à temperatura escolhida (termostatização com aquecimento em banho de óleo controlado por placa de aquecimento, para temperaturas superiores à temperatura ambiente e termostatização com banho de gelo para os testes a 0 °C). Injetou-se rapidamente, com uma seringa desarejada, a solução em tolueno (ou THF, ou ainda DMF, no caso do acrilonitrilo) do iniciador radicalar utilizado. Retiraram-se alíquotas periodicamente e de volume conhecido. Os conteúdos das alíquotas foram dissolvidos em clorofórmio (ou em THF) e evaporados em balão de destilação à securo, sob vácuo. O sólido resultante foi seco sob vácuo, pesado e armazenado em *vials* que foram expostos ao ar. Todas as amostras foram analisadas por RMN e por GPC.

**Síntese de poli(estireno)-*b*-poli(metacrilato de metilo):** Redissolveu-se a mistura reacional da polimerização de estireno a 50 °C e razão 500:1:1 em THF, após 24 h de reação. Eluiu-se a solução numa coluna de sílica (*Aldrich*), previamente seca sob vácuo dinâmico, em atmosfera inerte de azoto gasoso (para tentar reter espécies metálicas proveniente da decomposição do catalisador). Evaporou-se a solução eluída à securo e guardou-se o sólido num tubo de Schlenk desarejado e secou-se sob vácuo. Obtiveram-se 0.821 g de sólido acastanhado. Determinou-se o peso molecular desta fração por GPC/SEC. Adicionaram-se 0.041 g de catalisador de cobalto sob atmosfera inerte de azoto gasoso num tubo de Schlenk com 0.57 g do sólido obtido. Efetuou-se a dissolução da mistura em 5.5 mL de tolueno. Adicionaram-se 5.5 mL de metacrilato de metilo à solução anterior e termostatizou-se a mistura à temperatura de 50 °C (razão molar monómero:metal:iniciador 500:1:1). Retiraram-se alíquotas periodicamente e de volume conhecido. Analisaram-se as amostras por RMN e GPC.

**Tentativa de isolamento de um complexo de Co da reação estequiométrica entre  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$  e  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo:** Suspenderam-se 0.223 g (0.56 mmol) do complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$  em THF, num tubo de Schlenk. Adicionou-se, gota a gota, 4.7 mL de uma solução 1:50 (v/v) de  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo em THF. Após aquecimento até à temperatura ambiente, deixou-se a mistura com agitação durante a noite (ca. 15 h). A suspensão transforma-se de castanha para uma suspensão alaranjada. Evaporou-se o conteúdo do tubo de Schlenk sob vácuo dinâmico à secura e lavou-se o sólido com hexano até se obterem extratos incolores. Após as lavagens com hexano, o sólido laranja foi seco sob vácuo dinâmico. Dissolveu-se o sólido laranja em diclorometano e adicionou-se um volume de hexano aproximadamente igual a três vezes o volume de solução, para a formação de uma dupla camada. Guardou-se a dupla camada sob azoto a -20 °C, sem formação de uma rede cristalina propícia à caracterização por difração de raios-X.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.14 (s, 1H), 6.74-7.64 (3H), 1.41, 0.88 (s, 9H). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  181.1 (s, CHO), 145.3-144.5 ( $\text{C4}_{\text{pirrolilo}}+\text{C2}_{\text{pirrolilo}}+\text{impurezas?}$ ), 125.3 (s,  $\text{C5}_{\text{pirrolilo}}$ ), 121.4 (s,  $\text{C3}_{\text{pirrolilo}}$ ), 9.02 (t,  $J_{\text{PC}}=20.7$  Hz, *trans*-Co-[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  12.9.

Os espectros de RMN revelaram a presença de impurezas pelo que estes compostos não se encontram puros. Trabalho suplementar terá de ser efetuado para uma caracterização definitiva.

### 3.4 Técnicas de caracterização

#### 3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear

Todos os compostos diamagnéticos foram analisados por RMN. Os diferentes espectros de RMN foram obtidos do equipamento *Bruker "AVANCE III"*, operando a 300 ou 400 MHz, utilizando o *software Topspin* para a aquisição e o *software MestReNova* para tratamento. As amostras a analisar foram dissolvidas em solventes deuterados comerciais (*Aldrich*), guardados a 4 °C ( $\text{CDCl}_3$ ) ou em atmosfera inerte, em caixa de luvas ( $\text{CDCl}_3$ , 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub>, tolueno-*d*<sub>8</sub>), à temperatura ambiente. Todos os solventes deuterados foram mantidos sob contacto com peneiros moleculares e o 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*<sub>2</sub> e tolueno-*d*<sub>8</sub> foram desgaseificados por ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento.

Por defeito, o *shimming* das amostras foi feito de forma automática (com o comando *topshim*). O *shimming* do campo magnético para a leitura de amostras poliméricas efetuou-se em gradiente (comando *gradshim*), dado essas se encontrarem contaminadas com matéria paramagnética. O RMN de todas as amostras poliméricas de PMMA, PS, PMA e PAN efetuou-se a 55 °C para PMMA e PMA e a 120 °C, para o PS e PAN.<sup>54</sup> Entre 0 e 60 °C utilizou-se ar comprimido para sustentação e termostatização da amostra, com *spinner* de plástico. Acima de 60 °C e abaixo de 0 °C, utilizou-se azoto gasoso e *spinner* cerâmico.

As amostras de PMMA e PMA foram analisadas em  $\text{CDCl}_3$ , as de PS foram analisadas em  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  e as de PAN em  $\text{DMSO-}d_6$ . Todos os desvios químicos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram referenciados em



relação às ressonâncias prótio-residuais dos solventes utilizados, que, por sua vez, estavam referenciadas em relação ao TMS. O espectro de  $^{31}\text{P}$  dos complexos foi obtido a  $-20$  e  $-50$  °C, com arrefecimento da sonda com azoto líquido, ou à temperatura ambiente e foi referenciado 85% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.4.2 Cromatografia de permeação de gel

A massa molecular, distribuição de pesos moleculares e índices de polidispersividade das amostras poliméricas foi determinada por GPC/SEC, com eluição das amostras em THF a  $35$  °C ou  $40$  °C (termostatizado em forno *Waters*) em duas colunas PolyPore protegidas por uma coluna de guarda PolyPore (*Polymer Labs*) em bomba isocrática para HPLC *Waters 1515*. A deteção foi conseguida pelo medidor de índice de refração em linha *Waters 2414*. O software de aquisição utilizado foi o *Breeze2*. O THF foi filtrado em filtros de membrana de PTFE *Pall* de  $0.45$   $\mu\text{m}$  e desarejado em ultrassons. As soluções das amostras a analisar foram filtradas em filtros de PTFE *GVS* de  $0.20$   $\mu\text{m}$ .

A calibração do sistema foi efetuada com a injeção de padrões de poliestireno de diferentes configurações (*TSK Tosoh Co.*). Desta forma, deve ter-se em conta que todos os dados quantificados são relativos ao poliestireno, podendo colocar em causa resultados obtidos para entidades com outro comportamento hidrodinâmico. As retas de calibração obtidas relacionam o peso molecular com o volume hidrodinâmico das moléculas eluídas, por meio do tempo de retenção. Este tempo de retenção é dado pelo tempo que as moléculas demoram a percorrer um dado comprimento de coluna, medido pela variação do índice de refração na seção reta da coluna onde se encontra o detetor.

A fim de se obterem resultados representativos, efetuaram-se três calibrações distintas, pois é sabido que, entre outros fenómenos, o grau de empacotamento das colunas varia com o tempo. Por ajuste de terceira ordem dos dados de tempo de retenção dos padrões, obtiveram-se as curvas de calibração da Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Curvas de calibração para a obtenção dos parâmetros mássicos das amostras analisadas por GPC.

Calibração	Curva de calibração	$R^2$	s
1	$\log M_n = s - 1.6V_h + 9.56 \times 10^{-2}V_h^2 - 2.26 \times 10^{-3}V_h^3$	0.9970	0.0495
2	$\log M_n = s - 0.923V_h + 8.25 \times 10^{-2}V_h^2 - 1.73 \times 10^{-3}V_h^3$	0.9995	0.0308
3	$\log M_n = s - 1.15V_h + 1.02 \times 10^{-1}V_h^2 - 2.23 \times 10^{-3}V_h^3$	0.9992	0.0394

### 3.4.3 Espetrometria de massa MALDI-TOF

As análises MALDI-TOF foram realizadas pelo Laboratório de Análises Requirite, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, num espectrómetro de massa de tempo de voo Voyager-DE™ PRO Workstation, utilizando a técnica de ionização assistida por matriz (MALDI), com análise em refletor positivo. Para os ensaios com PMMA utilizou-se a matriz de DHB+NaBF<sub>4</sub> e para os ensaios com PS utilizou-se a matriz de ditranol+CF<sub>3</sub>COOAg.

#### **3.4.4 Ressonância Paramagnética do Eletrão**

Os ensaios de ressonância paramagnética do eletrão foram realizados num espectrómetro *Bruker EMX 113*. As amostras foram preparadas em tolueno sob atmosfera de azoto e transferidas para tubos de RPE. Os ensaios realizaram-se a aproximadamente 100 K, com arrefecimento da sonda com azoto líquido.

#### **3.4.5 Análise elementar**

As diferentes análises elementares (C, H, N) aos compostos sintetizados foram realizadas pelo Laboratório de Análises do IST.

## 4 Conclusões e perspectivas futuras

A reatividade do sistema de iniciação constituído pelo complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$  combinado com o halogeneto de alquila  $\alpha$ -bromoisobutirato de *tert*-butilo para a polimerização radicalar controlada de MMA e estireno foi testada, tendo-se pretendido que o sistema evoluísse por um mecanismo típico de ATRP.

A síntese dos complexos de cobalto (II), reportada anteriormente pelo grupo de investigação na literatura, foi conseguida com sucesso. No entanto, todas as tentativas de síntese não descritas na literatura foram infrutíferas. Das tentativas de síntese consideradas, a mais relevante para este tipo de estudo seria a referente ao complexo  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{N}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}=\text{N}(\text{Ph})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ , pois os ligandos bidentados *N,N* são bastante ativos em processos de polimerização radicalar controlada por ATRP. Será objetivo do grupo de investigação testar ligandos bi- (*N,M*) e tridentados (*O,N,N*) à base de iminopirrolilos ou fenoxi-iminas funcionalizadas com triazoles.

O sistema de iniciação mostrou-se bastante ativo para MMA e estireno, tendo-se verificado maior reatividade para o primeiro monómero. Mesmo a razões molares de monómero:sistema de iniciação de 1000:1, à temperatura ambiente, verificou-se atividade. Assim sendo, este sistema de iniciação apresenta uma grande gama de condições operatórias que conduzem à formação de polímeros. O poli(estireno) produzido de forma controlada constitui um material bem definido para o suporte rígido de células estaminais em locais mais rígidos do corpo humano.<sup>75</sup>

A microestrutura dos polímeros obtidos mostrou-se típica de processos de polimerização radicalar controlada: o PMMA obtido apresentou-se maioritariamente sindiotático e o poli(estireno) obtido apresentou-se atático. Estudos mais detalhados de espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e técnicas 2D permitiriam uma análise mais eficiente dos possíveis grupos terminais dos homopolímeros obtidos e das unidades repetitivas de ligação entre blocos no copolímero de blocos sintetizado.

Verificou-se controle de peso molecular para a polimerização de MMA a 50 °C e de estireno a 50 e 70 °C. As anomalias encontradas na distribuição de pesos moleculares, isto é, quando o sistema não é “vivo”, foram a transferência de cadeia, no caso do MMA e iniciação lenta, no caso do estireno.

Para complementar o estudo de reatividade variou-se a fonte de cobalto(II), solvente e iniciador radicalar. Apenas o MMA polimerizou na presença de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  com resultados semelhantes aos observados quando se utilizou  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N},\text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ . Quando se muda o solvente para THF, verificam-se melhorias no controle de peso molecular no caso da polimerização de MMA e, no entanto, piores resultados para o estireno. A mudança de iniciador radicalar induziu, por um lado, uma grande perda de atividade e, por outro, pior controlo de peso molecular, tendo-se verificado que o uso de brometo de isopropilo não é adequado neste tipo de sistemas de iniciação. No caso do AIBN, de outra forma, seria interessante expandir o seu estudo para sistemas futuros, pois constitui uma fonte limpa de radicais, apesar de restringir o tipo de condições mecanísticas requeridas.

A espectrometria de massa MALDI-TOF revelou-se uma ferramenta útil, pois permitiu apontar para a existência de um átomo de bromo nas cadeias de poli(estireno) formadas, através do insucesso revelado pela técnica MALDI em ionizar a amostra. No caso do PMMA formado, não se detetou bromo na distribuição isotópica na fração da amostra que foi ionizada. Testes de

funcionalização do poli(estireno) obtido com  $\text{PBU}_3$  facilitariam a ionização dessas amostras, permitindo obter a informação extra que só a espectroscopia de massa pode oferecer.

Todos os argumentos apontam para um mecanismo ATRP para a polimerização de estireno e de um mecanismo de CMRP controlado por transferência de cadeia para a polimerização do MMA.

O sistema de iniciação também permitiu ter sucesso na aplicação mais direta da polimerização radicalar controlada que se refere à síntese de copolímeros em bloco. A bromação terminal do poli(estireno) obtido permitiu a polimerização radicalar controlada de MMA e a formação do copolímero poli(estireno)-*b*-poli(metacrilato de metilo). O grupo terminal metacrilato de metilo deste copolímero faz com que estas cadeias possam ser utilizadas como macromonómeros que podem copolimerizar estatisticamente com outros monómeros comerciais, dando origem a novos copolímeros *graft*. Este sistema poderá também permitir a formação de polímeros em estrela, caso se utilizem iniciadores preparados para o efeito para, por exemplo, aplicações de controlo de reologia. A copolimerização alternada ou em gradiente de poli(estireno) e poli(metacrilato de sódio), por exemplo, é interessante do ponto de vista em conseguir suportes rígidos solúveis em meio aquoso.

Considera-se que a polimerização radicalar controlada apresenta inúmeros desafios e grande transversalidade disciplinar, que requer a união de esforços a nível molecular dos sistemas de iniciação (otimizando os equilíbrios de ativação/desativação), arquitetura de macromoléculas (permitindo uma versatilidade crescente de produtos que acrescentem valor) e, ainda, do ponto de vista da engenharia (abrindo portas à polimerização por emulsão, ou em meio aquoso, mais atraentes do ponto de vista técnico).

## Referências Bibliográficas

- (1) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*; 1<sup>a</sup> ed.; Wiley; 2002.
- (2) Walling, C. *Free Radicals in Solution*; 1<sup>a</sup> ed.; Wiley; 1957.
- (3) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039
- (4) Odian, G.; *Principles of Polymerization*; 4<sup>a</sup> ed.; Wiley; 2004.
- (5) Braunecker, W.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (6) Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments*; 4<sup>a</sup> ed.; Springer; 2005.
- (7) Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5199–5202.
- (8) Wilson, G. O.; Henderson, J. W.; Caruso, M. M.; Blaiszik, B. J.; McIntire, P. J.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2698–2708.
- (9) Tsarevsky, N.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3087–3092.
- (10) Moad, G.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722–8728.
- (11) Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 189–193.
- (12) Pabin-Szafko, B.; Wisniewska, E.; Hefczyc, B.; Zawadiak, J. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1476–1484.
- (13) Sarac, A. S. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1149–1204.
- (14) Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161–8164.
- (15) Ljubič, T.; Pahovnik, D.; Zigon, M.; Zagar, E. *The Scientific World Journal* **2012**, *2012*, 932609.
- (16) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-castillo, E.; Weichold, O. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 3283–3299.
- (17) Iovleva, M. M.; Smirnova, V. N.; Budnitskii, G. A. *Fibre Chem.* **2001**, *33*, 262–264.
- (18) Debuigne, A.; Warnant, J.; Jérôme, R.; Voets, I.; Keizer, A. De; Stuart, M. A. C.; Detrembleur, C. *Macromolecules* **2008**, 2353–2360.
- (19) Iovu, M. C.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9346–9354.
- (20) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- (21) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656–2657.
- (22) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483–491.
- (23) Matyjaszewski, K. *ACS Symp. A: Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures* **2000**, *40*, 2–26.
- (24) Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925–3927.
- (25) Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4161–4163.
- (26) Studer, A.; Harms, K.; Knoop, C.; Müller, C.; Schulte, T. *Macromolecules* **2003**, *37*, 27–34.
- (27) Bertin, D.; Chauvin, F.; Marque, S.; Tordo, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3790–3791.
- (28) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904–3920.
- (29) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.

- (30) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (31) Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087–97.
- (32) Detrembleur, C.; Debuigne, A.; Altintas, O.; Conradi, M.; Wong, E. H. H.; Jérôme, C.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 135.
- (33) Matyjaszewski, K.; Shipp, D.; Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836–6840.
- (34) Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Kobayashi, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4671–4679.
- (35) Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.-I.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13908–9.
- (36) Yamago, S.; Kayahara, E.; Kotani, M.; Ray, B.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1326–1328.
- (37) Hua, D.; Ge, X.; Bai, R.; Lu, W.; Pan, C. *Polymer* **2005**, *46*, 12696–12702.
- (38) Zhang, Y.; Schröder, K.; Kwak, Y.; Krys, P.; Morin, A. N.; Pintauer, T.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5512–5519.
- (39) Destarac, M.; Bzducha, W.; Taton, D.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1049–1054.
- (40) Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653–692.
- (41) Milani, B.; Stabon, E.; Zangrando, E.; Mestroni, G.; Sommazzi, A.; Zannoni, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 209–216.
- (42) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Fryd, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 3534–3542.
- (43) Le Grogne, E.; Claverie, J.; Poli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513–9524.
- (44) Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402–9404.
- (45) Monakov, Y. B.; Islamova, R. M.; Koifman, O. I. *Macroheterocycles* **2009**, *2*, 237–242.
- (46) Grishin, D. F.; Semyonycheva, L. L.; Telegina, E. V.; Smirnov, A. S.; Nevodchikov, V. I. *Rus. Chem. Bul.* **2003**, *52*, 505–507.
- (47) Champouret, Y.; MacLeod, K. C.; Baisch, U.; Patrick, B. O.; Smith, K. M.; Poli, R. *Organometallics* **2009**, *29*, 167–176.
- (48) Shaver, M. P.; Hanhan, M. E.; Jones, M. R. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2127–2129.
- (49) Peng, C.-H.; Scricco, J.; Li, S.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **1994**, *41*, 645–649.
- (50) Gridnev, A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1753–1766.
- (51) Debuigne, A.; Caille, J.; Willet, N.; Jrme, R.; Je, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9488–9496.
- (52) Lambert, J. B.; Mazzola, E. P. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods*; 1<sup>a</sup> ed.; Pearson; 2004.
- (53) Fawcett, A.; *Polymer Spectroscopy*; 1<sup>a</sup> ed.; Wiley; 1996.
- (54) Matsuzaki, K.; Uryū, T.; Asakura, T. *NMR spectroscopy and stereoregularity of polymers*; 1<sup>a</sup> ed.; Karger; 1996.
- (55) Miri, M. J.; Pritchard, B. P.; Cheng, H. N. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 1767–1780.

- (56) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*; 6<sup>a</sup> ed.; Thomson Learning ; 2007.
- (57) 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 T.* **2007**, 5460–5470.
- (58) 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.
- (59) Carabineiro, S. A.; Bellabarba, R. M.; Gomes, P. T.; Pascu, S. I.; Veiros, F.; Freire, C.; Pereira, L. C. J.; Henriques, R. T.; Oliveira, M. C.; Warren, J. E. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8896–8911.
- (60) Jensen, K. A.; Nielsen, P. H.; Pedersen, C. T. *A. Chem. Scand.* **1963**, 17, 1115-1125.
- (61) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; 2<sup>a</sup> ed.; Oxford University Press; 2012.
- (62) Vernitskaya, T. V.; Efimov, O. N. *Rus. Chem. Rev.* **1997**, 66, 443-457.
- (63) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- (64) *Controlled Radical Polymerization Guide*; Aldrich; 2012
- (65) Dua, V.; Saraf, D. N.; Gupta, S. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 749–758.
- (66) 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.
- (67) Satoh, K.; Kamigaito, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5120–56.
- (68) *Deuterated Solvents for NMR*; Cambridge Isotope Laboratories; 2012
- (69) Bovey, F. A.; Tiers, G. V. D.; Filipovich, G. *J. Polym. Sci.* **1959**, 38, 73–90.
- (70) Bovey, F. a.; Hood, F. P.; Anderson, E. W.; Snyder, L. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3900.
- (71) Campbell, D.; Campbell, D.; Pethrick, R. A.; White, J. R. *Polym. Charac. Phys. Techn.*; 2000.
- (72) Brandrup, J.; Immergut, M. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook, Volume 1*; 4<sup>a</sup> ed.; Wiley; 2003.
- (73) Mitchell, M. *Synthetic Approaches to Novel Highly Functionalized Polythiophenes*; 1<sup>a</sup> ed.; ProQuest; 2008.
- (74) Armarego L.F., W.; Chai L.L., C. *Purification of Laboratory Chemicals*; 5<sup>a</sup> ed.; Elsevier; 2003.
- (75) Kleinhans, C.; Barz, J.; Wurster, S.; Willig, M.; Oehr, C.; Müller, M.; Walles, H.; Hirth, T.; Kluger, P. J. *Biotech. J.* **2013**, 8, 327–337.





## Anexos

### Anexo I – Testes de polimerização efetuados

**Tabela A.1** Testes de polimerização efetuados  
(temperatura apresentada em °C, M≡monómero; m≡metal; I≡iniciador).

Monómero	Complexo metálico/mediador	Iniciador	Solvente	Temperatura	[M]:[m]:[I]
MMA	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	-	-	Tolueno	90	-
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	-	Tolueno	90	100:1:-
	-	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:-:1
	2-formilpirrole	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	1000:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	70	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	50	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	25	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	0	500:1:1
	$[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	$[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$	Tolueno	90	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	THF	50	500:1:1
	$[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	THF	50	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	AIBN	Tolueno	50	500:1:1
Estireno	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	-	-	Tolueno	90	-
	-	-	Tolueno	70	-
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	-	Tolueno	90	100:1:-
	-	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:-:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	1000:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	70	500:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	50	500:1:1
	$[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	90	100:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	THF	90	100:1:1
	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	AIBN	Tolueno	70	500:1:1
MA	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	50	500:1:1
AN	$[\text{Co}\{\kappa^2\text{N}, \text{O}-\text{NC}_4\text{H}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	Tolueno	50	500:1:1

## Anexo II – Resultados dos testes de polimerização

**Tabela A.2** Resultados para os testes de polimerização para variação da razão molar monómero:metal:iniciador (a 90 °C, volumes em mL e massas em g).

Monómero	Razão <sup>a</sup>	t (min)	m <sub>polímero</sub>	x	-ln(1-x)	M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Outros dados	
MMA	100:1:1	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =15 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =7.05	
		30	0.516	1	∞	4500	1.30		
		60	0.524	1	∞	4400	1.29		
		90	0.551	1	∞				
	500:1:1	0	0	0	0	0	0		m <sub>M</sub> =0.94 <sup>b</sup> k <sub>p</sub> '=(1.8±0.4)x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>
		20	0.458	0.487	0.667	4900	1.55		
		40	0.478	0.509	0.712	6300	1.44		
		60	0.593	0.631	0.998	6800	1.45		
		80	0.679	0.722	1.28	6600	1.42		
		100	0.631	0.672	1.11	7000	1.45		
	1000:1:1	0	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =23.2 V <sub>toma</sub> =2 m <sub>M</sub> =10.9 k <sub>p</sub> '=(1.2±0.2)x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>
		120	0.610	0.649	1.04	7600	1.35		
		180	0.653	0.695	1.18	6700	1.58		
240		0.517	0.550	0.80	9800	1.37			
Estireno	100:1:1	0	0	0	0.00	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54 k <sub>p</sub> '=(1.1±0.2)x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	
		60	0.1996	0.439	0.578	10400	1.47		
		180	0.3155	0.694	1.18	21100	1.42		
	500:1:1	0	0	0	0.235	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54 k <sub>p</sub> '=(3.7±0.5)x10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	
		60	0.0953	0.209	0.424	15500	1.28		
		120	0.1572	0.345	0.414	25600	1.35		
		180	0.1542	0.339	0.428	31300	1.48		
		240	0.1584	0.348	0.490	33600	1.76		
		300	0.1762	0.387	0.235	40500	1.73		
	1000:1:1	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54 k <sub>p</sub> '=(1.5±0.2)x10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	
		120	0.0537	0.118	0.125	23200	1.37		
		180	0.0669	0.147	0.159	27400	1.27		

<sup>a</sup> razão molar monómero:metal:iniciador. <sup>b</sup> Reação realizada em *via*/s

**Tabela A.3** Resultados para os testes de polimerização para variação da temperatura (a uma razão molar monômero:metal:iniciador igual a 500:1:1, volumes em mL e massas em g).

Monómero	Temperatura	t (min)	m <sub>polímero</sub>	x	-ln(1-x)	M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Outros dados
MMA	90 °C	0	0	0	0	0		m <sub>M</sub> =0.94 <sup>a</sup>
		20	0.458	0.487	0.667	4900	1.55	
		40	0.478	0.509	0.712	6300	1.44	
		60	0.593	0.631	0.998	6900	1.45	
		80	0.679	0.722	1.28	6600	1.42	
		100	0.631	0.672	1.11	7000	1.45	
	70 °C	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =9.8 V <sub>toma</sub> =2 m <sub>M</sub> =4.6
		60	0.3745	0.398	0.508	6200	1.44	
		120	0.637	0.677	1.13	5100	1.57	
		180	0.7568	0.805	1.63	5500	1.47	
	50 °C	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.7
		90	0.103	0.219	0.247	7800	1.49	
		150	0.142	0.302	0.360	9200	1.65	
		180	0.183	0.390	0.494	8300	1.43	
		240	0.189	0.402	0.514	10700	1.58	
		300	0.182	0.388	0.492	11700	1.56	
	25 °C	0	0	0	0			V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.7
		120	0.089	0.191	0.212			
		240	0.132	0.282	0.331			
360		0.193	0.411	0.529				
Estireno	90 °C	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54
		60	0.095	0.209	0.235	15500	1.28	
		120	0.157	0.345	0.424	25700	1.35	
		180	0.154	0.339	0.414	31300	1.48	
		240	0.158	0.348	0.428	33600	1.76	
		300	0.176	0.387	0.490	40500	1.73	
	70 °C	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54
		120	0.049	0.108	0.114	8000	1.44	
		240	0.089	0.197	0.220	12300	1.28	
		360	0.116	0.255	0.295	13100	1.40	
		480	0.117	0.258	0.298	17900		
		600	0.144	0.318	0.383	20200	1.30	
	50 °C	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54
		120	0.036	0.079	0.083			
		240	0.047	0.103	0.109	8400	1.49	
		360	0.056	0.124	0.132	9800	1.46	
		480	0.057	0.125	0.134	10300	1.59	
		600	0.065	0.144	0.155	11600	1.62	

<sup>a</sup> Reação realizada em vials

**Tabela A.4** Resultados para os testes cinéticos realizados para a razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1.

Monómero	T (K)	1/T	$k_p'$ ( $s^{-1}$ )	$\ln k_p'$
MMA	298.15	0.003354	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	-10.65
	323.15	0.003094	$(4.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	-10.12
	343.15	0.002914	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	-8.78
	363.15	0.002754	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	-8.60
Estireno	323.15	0.003094	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	-12.48
	343.15	0.002914	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	-11.50
	363.15	0.002754	$(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	-10.21

**Tabela A.5** Valores de  $P_r$  para diferentes temperaturas e razões molares monómero:metal:iniciador para tempos de reação de 2 h.

Temperatura	Razão	$P_r$
90 °C	100:1:1	0.718
	500:1:1	0.714
	1000:1:1	0.759
50 °C	500:1:1	0.789
70 °C		0.747
90 °C		0.714

**Tabela A.6** Resultados para os testes de polimerização para variação do iniciador radicalar (a uma razão molar monómero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g).

Monómero	Iniciador	t (min)	$m_{polímero}$	x	$-\ln(1-x)$	$M_n$	$M_n/M_w$	Outros dados
MMA	brometo de neopentilo	0	0	0	0	0		$V_{solução}=10$ $V_{toma}=1$ $m_M=4.7$ $k_p'=(2.9 \pm 0.9) \times 10^{-6} s^{-1}$
		90	0.018	0.038	0.039			
		150	0.016	0.035	0.035	8600	1.28	
		180	0.019	0.041	0.042	9500	1.53	
		240	0.020	0.043	0.044	10800	1.38	
		300	0.019	0.041	0.041			
	AIBN	0	0	0	0	0		$V_{solução}=10$ $V_{toma}=1$ $m_M=4.7$ $k_p'=(6.5 \pm 0.7) \times 10^{-6} s^{-1}$
		90	0.0195	0.041	0.042	8700	1.34	
		150	0.0361	0.076	0.079	10000	1.64	
		180	0.0293	0.062	0.064	12700	1.45	
		240	0.0438	0.093	0.097	12900	1.53	
300	0.053	0.112	0.119	13300	1.55			
Estireno	AIBN (a 70 °C)	0	0	0	0	0		$V_{solução}=10$ $V_{toma}=1$ $m_M=4.54$ $k_p'=(7.0 \pm 0.4) \times 10^{-6} s^{-1}$
		120	0.0281	0.061	0.063	42000	1.61	
		240	0.0554	0.121	0.129	39200	1.64	
		390	0.073	0.160	0.175	33700	1.68	
		510	0.0948	0.208	0.233	42400	1.58	
		600	0.1016	0.223	0.253	43100	1.59	

**Tabela A.7** Resultados para os testes de polimerização para variação da fonte de cobalto (a uma razão molar monômero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g).

Monómero	Fonte de Co(II)	t (min)	m <sub>polímero</sub>	x	-ln(1-x)	M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Outros dados
MMA	[CoCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.7  <b>k<sub>p</sub>'=(4.2±0.7)x10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup></b>
		90	0.174	0.370	0.462	13900	1.72	
		150	0.202	0.431	0.564	15200	1.69	
		180	0.219	0.467	0.630	15100	1.87	
		240	0.236	0.503	0.700	18200	1.55	
		300	0.261	0.557	0.814	18200	1.54	

**Tabela A.8** Resultados para os testes de polimerização utilizando THF como solvente (a uma razão molar monômero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g).

Monómero	t (min)	m <sub>polímero</sub>	x	-ln(1-x)	M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Outros dados
MMA	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.7  <b>k<sub>p</sub>'=(4.8±0.4)x10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup></b>
	90	0.073	0.157	0.171	12600	1.61	
	150	0.142	0.303	0.361			
	180	0.172	0.367	0.457	16300	1.28	
	240	0.233	0.496	0.686			
	300	0.116	0.248	0.285	14800	1.43	
Estireno	0	0	0	0	0		V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.54  <b>k<sub>p</sub>'=(4.2±0.4)x10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup></b>
	120	0.023	0.050	0.051	10400	1.57	
	240	0.034	0.075	0.078			
	360	0.044	0.097	0.102	14100	1.52	
	480	0.060	0.133	0.143			
	600	0.063	0.138	0.149	10300	1.82	

**Tabela A.9** Resultados para o teste de polimerização de MMA com o macroiniciador de 5500 g/mol de poli(estireno) - Copolimerização (a uma razão molar monômero:metal:iniciador igual a 500:1:1 e temperatura igual a 50 °C, volumes em mL e massas em g).

t (min)	m <sub>polímero</sub>	x	-ln(1-x)	M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Outros dados
0	0	0	0	5500	1.76	V <sub>solução</sub> =10 V <sub>toma</sub> =1 m <sub>M</sub> =4.7  <b>k<sub>p</sub>'=(1.33±0.02)x10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup></b>
90	0.031	0.065	0.068	10700	1.67	
150	0.0517	0.110	0.116	11300	1.53	
180	0.0617	0.131	0.140	11600	1.46	
240	0.082	0.174	0.191	12100	1.43	
300	0.06	0.127	0.136	12600	1.36	

### Anexo III – Tentativas infrutíferas de síntese

**Tentativa de síntese de  $[\text{CoCl}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ :** Suspenderam-se 0.782 g (6.06 mmol) de cloreto de cobalto(II) anidro em THF, num tubo de Schlenk. Preparou-se uma solução com 3.72 g (12.13 mmol) de trifenilarsina em THF, num tubo de Schlenk. Adicionou-se, gota a gota, a solução de trifenilarsina à suspensão de cloreto de cobalto em banho frio de etilenoglicol (-20 °C). A suspensão apresentava uma cor azul clara. Retirou-se o banho frio e deixou-se a mistura reacional sob agitação e aquecer até à temperatura ambiente por duas horas. Evaporou-se o conteúdo do tubo de Schlenk sob vácuo dinâmico à secura. Verificou-se a formação de um sólido branco nas paredes do tubo de Schlenk (trifenilarsina) e um sólido azul claro no fundo ( $\text{CoCl}_2$ ). A reação também se mostrou infrutífera em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tentativa de síntese de  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N,N-NC}_4\text{H}_3\text{-C=N(Ph)}\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ :** Suspenderam-se 0.092 g (0.83 mmol) de hidreto de sódio em THF, num tubo de Schlenk. Adicionaram-se lentamente 0,615 g (0.64 mmol) de *N*-((1*H*-pirrol-2-ilo)metileno)anilina à suspensão. Deixou-se a mistura com agitação por 2 h com purga de voláteis por fluxo lento de azoto gasoso. Suspenderam-se 0,511 g (1.82 mmol) de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  em THF. Filtrou-se a solução contendo o sal de sódio do *N*-((1*H*-pirrol-2-ilo)metileno)anilina à suspensão de  $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  em THF, gota a gota, em banho frio de etilenoglicol (-20 °C). Deixou-se sob agitação durante 1 h. Após retirar o banho frio, deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente, que se deixou sob agitação durante 2 h. A suspensão transformou-se de verde-escura para vermelha-acastanhada. Não foi possível obter dados analíticos ou elucidação acerca da estrutura.

**Tentativa de síntese de  $[\text{Co}\{\kappa^2\text{N,O-NC}_4\text{H}_3\text{-C(H)=O}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ :** Suspenderam-se 0.124 g (5.18 mmol) de hidreto de sódio em THF, num tubo de Schlenk. Adicionaram-se lentamente 0.469 g (4,93 mmol) de 2-formilpirrole à suspensão. Deixou-se a mistura com agitação por 2 h com purga de voláteis por fluxo lento de azoto gasoso. Suspenderam-se 1.61 g (2.47 mmol) de  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  em THF. Filtrou-se a solução contendo o sal de sódio do 2-formilpirrole à suspensão de  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  em THF, gota a gota, em banho frio de etilenoglicol (-20 °C). Após retirar o banho frio, deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente, que se deixou sob agitação durante a noite (ca. 15 h). A suspensão transforma-se de azul-turquesa escuro para uma suspensão dicróica verde-escura e avermelhada. Evaporou-se o conteúdo do tubo de Schlenk sob vácuo dinâmico à secura e lavou-se o sólido com hexano até se obterem extratos incolores. Secou-se o sólido sob vácuo dinâmico. Extrauiu-se o complexo com tolueno até se obterem extratos incolores. A solução resultante foi concentrada à saturação e guardada a -20 °C. Obteve-se um pó avermelhado. A análise elementar não se mostrou conclusiva. Filtrou-se a solução para um tubo de Schlenk, que se concentrou e se adicionou uma dupla camada de hexano, que se guardou a -20 °C. Nada se concluiu acerca da estrutura.