LUMEN ET VIRTUS
ISSN: 2177-2789

# VISÃO GERAL SOBRE A FOTOQUÍMICA APLICADA À POLIMERIZAÇÃO: UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS NA FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS

https://doi.org/10.56238/levv15n41-031

**Data de submissão:** 07/09/2024 **Data de publicação:** 07/10/2024

**Talita Ferreira Cipriano**
Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ)
E-mail: talita.fcipriano@gmail.com

**Alexandre Carneiro Silvino**
Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ)
E-mail: alexandresilvino@ima.ufrj.br

**Dayane Carvalho R. S. de Oliveira**
Doutora em Materiais Dentários
University of Florida – College of Dentistry (clinical assistant professor)
E-mail: DOliveira@dental.ufl.edu

**RESUMO**
Este artigo traz uma breve abordagem sobre a fotoquímica e sua aplicação na polimerização, bem como novas e recentes perspectivas de seu uso para fotopolimerização de monômeros com interesse comercial e biomédico. Recentes estudos que utilizam complexos metálicos como fotocatalisadores para aplicação na polimerização fotoiniciada de monômeros acrilatos ou epóxidos, por exemplo, têm se revelado como uma via promissora para o desenvolvimento de novas rotas para obtenção de materiais poliméricos com um baixo custo e utilizando condições brandas de reação, além de condições ambientalmente favoráveis. Neste artigo os autores dão destaque a complexos baseados em metais mais abundantes, como o ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn), metais de baixo custo e baixa toxicidade cujos complexos apresentam, conforme dados da literatura, atividades promissoras para a aplicação em fotopolimerização.

**Palavras-chave:** Fotoquímica. Fotopolimerização. Polímeros.

## 1 INTRODUÇÃO

A Fotoquímica envolve processos de transformação química associados à excitação eletrônica promovida pela absorção de energia principalmente nas regiões do ultravioleta (UV) e da luz visível. Tais regiões do espectro da radiação eletromagnética fornecem energia suficiente para a quebra de ligações simples, permitindo que reações, como as de transferência de elétrons, ocorram. Para que a molécula absorva radiação na região UV/vis, e atinja um estado de excitação eletrônica, precisa possuir grupos funcionais ou combinações de grupos funcionais capazes de absorver nesta região, os chamados cromóforos. Cromóforos orgânicos típicos incluem grupos carbonilas (C=O), duplas ligações (C=C), anéis aromáticos e ligações simples com oxigênio (C–O), enxofre (C–S) e haletos (brometos de alquila, C–Br; iodetos de alquila, C–I) (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006) [1].

Neumann e Quina (2002)[2] abordam o tema da fotoquímica no Brasil trazendo um panorama completo sobre sua utilização que permanece bem atual. Segundo os autores, a fotoquímica não se restringe a uma área específica, um determinado tipo de composto ou a uma abordagem teórica ou metodológica específica. Sua interdisciplinaridade, portanto, permite que a fotoquímica seja um campo que compreenda áreas que vão desde a química quântica, a espectroscopia (vibracional ou de luminescência, por exemplo), a fotorreatividade utilizando compostos orgânicos, inorgânicos ou compostos de coordenação, bem como processos fotoquímicos em sistemas biológicos (fotossíntese, bioluminescência, enzimas ativadas por luz, etc.) até fotomedicina ou fototerapia, novos materiais luminescentes, fotocondutores, fotoquímica ambiental e fotopolimerização.

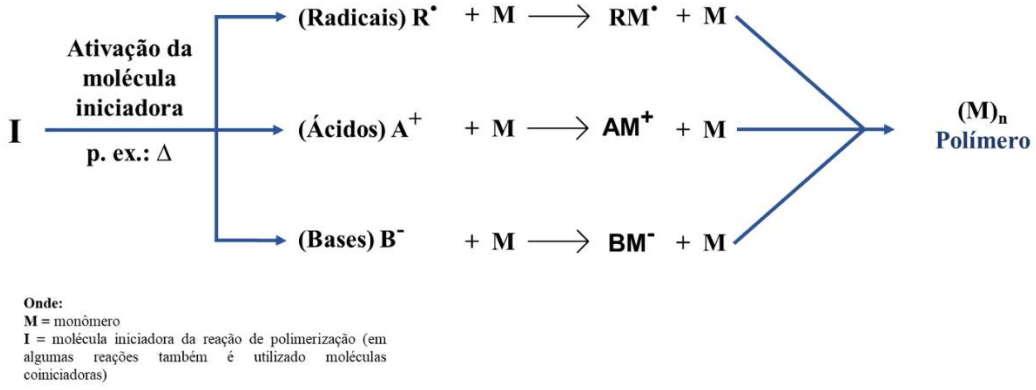
Em relação à fotorreatividade, a catálise foto redox (ou fotocatálise) é um processo da Fotoquímica bem conhecido e amplamente utilizado em síntese orgânica como uma alternativa sustentável ao utilizar radiação na região da luz visível – uma fonte de energia limpa, de baixo custo, abundante e renovável – promovendo, através da transferência de elétrons realizada por fotocatalisadores, a ativação de moléculas orgânicas inaptas a absorver a luz visível, além de permitir que processos químicos possam ser realizados sob condições brandas de radiação (com a utilização de lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de diodos emissores de luz ou LED, lâmpadas halógenas ou mesmo luz solar, por exemplo) (ALMEIDA et. al., 2015; LALEVÉE et. al., 2015)[3,4]. Introduzindo esta fotorreatividade à área de materiais poliméricos podemos definir que, quando uma reação de polimerização é iniciada por espécies químicas reativas formadas dentro de um sistema reacional através da absorção de radiação eletromagnética na região da luz visível, ou na região UV, tem-se uma Polimerização Fotoiniciada ou Fotopolimerização.

O conceito de Fotopolimerização, segundo Gruber (1992)[5], é amplamente utilizado em reações em cadeia (poliadição) induzidas por absorção de luz, onde, após a exposição à radiação, há a produção de espécies radicalares ou catiônicas capazes de iniciar o processo de polimerização em cadeia, por exemplo. Na literatura, a maior parte das aplicações de fotopolimerização é em processos de

poliadição, onde a absorção de luz (visível ou na região do ultravioleta) induz o processo de polimerização em cadeia podendo ser usado para unir cadeias poliméricas lineares formando reticulações (*photocrosslinking*, em inglês) ou para a formação simultânea de cadeias poliméricas e ligações cruzadas (processo de cura por radiação).

Neste tipo de polimerização, a etapa de iniciação pode ser alcançada utilizando-se um fotoiniciador (PI, sigla em inglês para *Photoinitiator*) – o composto que irá absorver energia de um fóton através da irradiação de luz UV/vis e gerar espécies reativas – bem como agentes de reticulação ou polímeros com grupos funcionais que permitam a reticulação. Ao contrário dos iniciadores que formam espécies ativas através de decomposição térmica em altas temperaturas (em uma faixa que pode variar de 50 °C a 140 °C), como peróxidos e azo compostos, ou que necessitam de uma faixa de temperatura mais moderada (0-50 °C), como os sistemas redox, por exemplo, os fotoiniciadores são capazes de reagir à temperatura ambiente e em curto intervalo de tempo, o que torna o processo de polimerização economicamente mais vantajoso por apresentar menor tempo de cura, menor gasto de energia e menores custos. Outra interessante vantagem é que o(s) monômero(s) pode(m) servir parcialmente como diluente(s) e se tornar(em) resinas sólidas ao final do processo de fotopolimerização, evitando o uso de solventes, ou grandes quantidades destes, economizando etapas de vaporização ou precipitação e contribuindo, inclusive, para a não poluição do meio ambiente, além de tornar o processo de polimerização mais prático, em curto espaço de tempo, sem necessidade de aquecimento ou recuperação de solventes (GRUBER, 1992; FOUASSIER, ALLINAS e BURGET, 2003; ODIAN, 2004) [5,6,7]. O esquema 1 apresenta, resumidamente, o processo geral de polimerização por via radicalar, catiônica ou aniônica utilizando moléculas iniciadoras convencionais, como peróxidos e azo compostos, citados anteriormente.

Esquema 1. Esquema geral de reações de polimerização iniciadas pela produção de espécies ativas que podem ser radicais, cátions ou ânions.




**Onde:**
**M =** monômero
**I** = molécula iniciadora da reação de polimerização (em algumas reações também é utilizado moléculas coiniciadoras)

A fotopolimerização encontra largas aplicações industriais. O setor de impressão e revestimento (produção de vernizes, tintas de impressão e revestimentos, decorativos ou de proteção,

para metal, papel, madeiras e plásticos), além do setor de eletroeletrônicos (obtenção de microcircuitos impressos) e fotoimagem (tais como fotolitografia para produção de circuitos integrados e impressos e holografia) são alguns dos principais exemplos. Outro uso comercial de destaque para a fotopolimerização é na área de Odontologia, onde compósitos resinosos são obtidos pela fotopolimerização *in situ* dos monômeros através da fotoativação de sistemas de fotoiniciação contendo canforquinona como fotoiniciador (ODIAN, 2004; RODRIGUES e NEUMANN, 2003; FERRACANE, 2011; SEGRETO et. al., 2015) [7-10].

A maior parte dos fotocatalisadores empregados em síntese orgânica são metálicos e, à medida que a fotocatálise tem se tornado uma alternativa viável para a aplicação em reações de polimerização, a utilização de compostos de coordenação e compostos organometálicos tem se mostrado interessante para o *design* de sistemas de fotoiniciação, apresentando excelente absorção de radiação na região da luz visível (LALEVÉE et. al., 2011) [11].

Os complexos metálicos apresentam ótima fotossensibilidade, com absorção se estendendo desde o UV até a região do espectro visível, permitindo o uso de fontes de luz de baixo custo e baixa intensidade de irradiação (e. g., lâmpadas LED) e a fácil produção de espécies radicalares ou espécies catiônicas para a iniciação da reação de fotopolimerização de acrilatos ou epóxidos, respectivamente. Dentre os mais empregados em sistemas de fotoiniciação para fotopolimerização estão os complexos baseados em irídio (Ir) e rutênio (Ru) por apresentarem intensas absorções na região da luz visível e adequados potenciais redox, podendo atuar através de ciclos de oxidação ou de redução para gerar espécies químicas reativas (radicais ou cátions). Complexos baseados em outros metais como Fe (ferro), Pt (platina), Ni (níquel), Zn (zinco) e Cu (cobre) também têm sido investigados e reportados na literatura (LALEVÉE et. al., 2011; LALEVÉE et. al., 2014; XIAO et. al., 2015) [11,12,13]. Apesar disso, ainda há o interesse e desafio de desenvolver fotoiniciadores baseados em ligantes coordenados a metais de baixo custo que permitam reações de polimerização eficientes.

## 2 FOTOINICIAÇÃO E SISTEMAS FOTOINICIADORES

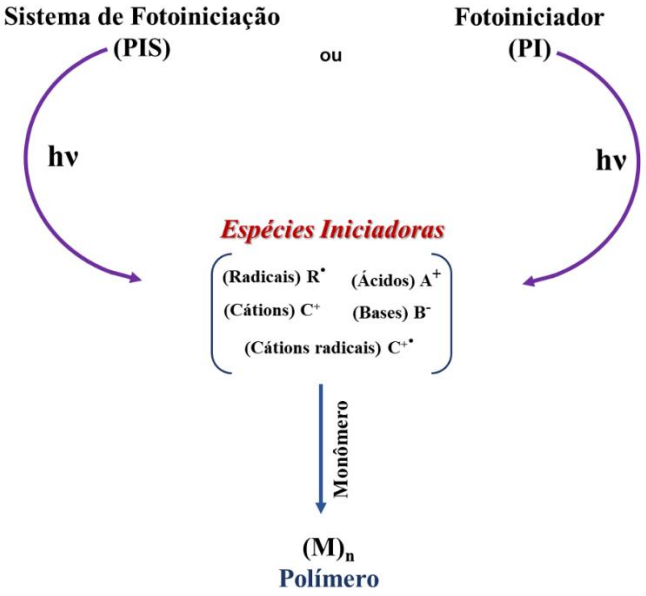
O fotoiniciador é o fator chave na eficiência da fotopolimerização e, para garantir essa melhor eficiência na conversão dos monômeros, coiniciadores e demais aditivos podem ser utilizados formando sistemas de fotoiniciação (PIS, do inglês *Photoinitiating System*) contendo dois ou mais componentes. Tais sistemas podem, inclusive, estender os espectros de absorção, aumentando a faixa de comprimento de onda da luz absorvida para valores onde o fotoiniciador sozinho não é capaz de absorver, transferindo a energia do estado excitado para o fotoiniciador. Utilizando sistemas fotoiniciadores adequados, é possível realizar polimerização radicalar, catiônica e aniônica (GRUBER, 1992; FOUASSIER, ALLONAS e BURGET, 2003) [5,6].

As fotopolimerizações mais comumente utilizadas envolvem a geração de espécies radicalares ou espécies catiônicas, no entanto, ainda hoje, a fotopolimerização via radical livre é dominante devido ao seu baixo custo e ampla variedade comercial de monômeros e fotoiniciadores geradores de espécies radicalares, possibilitando diversas combinações para a produção de formulações fotopolimerizáveis. As polimerizações via radical livre são facilmente inibidas na presença de oxigênio, o que torna a polimerização catiônica um método alternativo para a obtenção de polímeros aplicados em revestimentos, por exemplo. No entanto as fotopolimerizações catiônicas são afetadas pela presença de umidade, já que as moléculas de água reagem com as espécies intermediárias catiônicas, terminando a reação de polimerização (NOWAK, et. al., 2017) [14]. Essa característica também dificulta sua utilização em materiais resinosos para aplicação em Odontologia, por exemplo.

Estudos envolvendo fotopolimerização aniônica também são encontrados na literatura, porém raramente descritos para aplicações industriais. Algumas aplicações industriais (e. g. microeletrônica e fotocura) são encontradas para reações de fotoreticulação ácido-base, onde as espécies ácidas ou básicas são formadas após a exposição à luz por moléculas iônicas e não iônicas (denominadas fotolatentes) (FOUASSIER e LALEVÉE, 2012)[15,16].

Assim sendo, os mais recentes estudos se concentram no desenvolvimento e avaliação de sistemas de fotoiniciação aplicados não só na fotopolimerização via radical livre (FRP, *Free-Radical Photopolymerization*, em inglês) e na fotopolimerização catiônica (CP, *Cationic Photopolymerization*), como também na fotopolimerização catiônica promovida por radicais livres (FRPCP, *Free-radical Promoted Cationic Photopolymerization*) ou na fotoreticulação catalisada por ácidos e bases, gerando, assim, não só espécies reativas radicalares ou catiônicas, mas também espécies aniônicas, cátions radicais, ácidos e bases (LALEVÉE et. al., 2014) [12]. O esquema 2 apresenta, em suma, o processo de fotoativação de fotoiniciadores ou sistemas de fotoiniciação, podendo produzir diferentes espécies ativas que reagem com os monômeros dando início à reação de polimerização; a depender dos componentes do sistemas de fotoiniciação, mais de uma espécie ativa pode ser produzida e tais espécies podem atuar tanto na reação de iniciação da polimerização quanto na regeneração do composto fotoiniciador, conforme será melhor abordado adiante.

Esquema 2. Processo geral de polimerização por fotoativação de um fotoiniciador (PI) ou sistema de fotoiniciação (PIS).




Os compostos coiniciadores presentes nos sistemas de fotoiniciação podem atuar através de ciclos de oxidação ou de redução e a geração de espécies ativas diferentes pode ocorrer simultaneamente a depender do tipo de fotoiniciador e coiniciadores utilizados (doador ou aceptor de elétrons, por exemplo). Vários mecanismos de geração de espécies ativas nas diferentes fotopolimerizações utilizando PIS são propostos no trabalho de Lalevée e colaboradores (2014)[12]. Em muitos desses mecanismos, a exemplo das reações de FRP e FRPCP, destaca-se a utilização de sistemas de três componentes contendo um composto que atua como regenerador do fotoiniciador; neste caso, quando o fotoiniciador é regenerado no processo ele é definido como fotocatalisador (PIC, em inglês *photoinitiator catalyst*). Conforme será melhor abordado neste artigo, este tipo de sistema é extensivamente utilizado para a fotopolimerização de monômeros, apresentando melhores resultados de graus de conversão em comparação a sistemas de dois componentes.

Nas definições de fotoiniciação encontradas na literatura é muito comum o uso do termo em inglês *photosensitizer* (fotossensibilizador, em tradução literal) para definir os compostos presentes em sistemas fotoiniciadores que absorvem a radiação e reagem com um segundo composto. Odian (2004)[7] afirma que o termo foi originalmente utilizado para se referir à um dos caminhos de reação induzido por absorção de luz onde um composto em seu estado excitado interage com um segundo composto (através de transferência de energia ou por reação redox), formando novas espécies reativas que vão reagir com o monômero; nesse caso, principalmente quando há a transferência de energia, o fotoiniciador é chamado de fotossensibilizador. Contudo, o autor afirma que esta distinção se tornou confusa, já que o mecanismo de fotoiniciação pode envolver mais de um caminho reacional e nem sempre é claro, afirmando que o termo passou a ser usado para se referir a qualquer substância que

aumente a velocidade de fotopolimerização ou que desloque o comprimento de onda no qual a polimerização ocorre.

Autores como Fouassier e Laleveé (2012)[15] ainda utilizam tal distinção. Assim, segundo estes, quando em um sistema de fotoiniciação há ocorrência dos dois processos fotoquímicos mais comuns – transferência de energia e transferência de elétrons – tem-se uma fotossensibilização, e o composto que absorve a radiação é definido como o fotossensibilizador.

No entanto, nós sugerimos o uso do termo *fotoiniciador* sem tal distinção, sendo, dessa forma, definido como todo composto que absorver a radiação e, a partir de seu estado excitado, promover o processo de produção de espécies reativas que iniciarão a polimerização.

## 3 MECANISMOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO

Para melhor compreensão dos principais mecanismos de fotopolimerização envolvendo os diferentes sistemas fotoiniciadores, é necessário também compreender os principais processos físico-químicos promovidos pela absorção de radiação eletromagnética na região UV/vis por moléculas orgânicas.

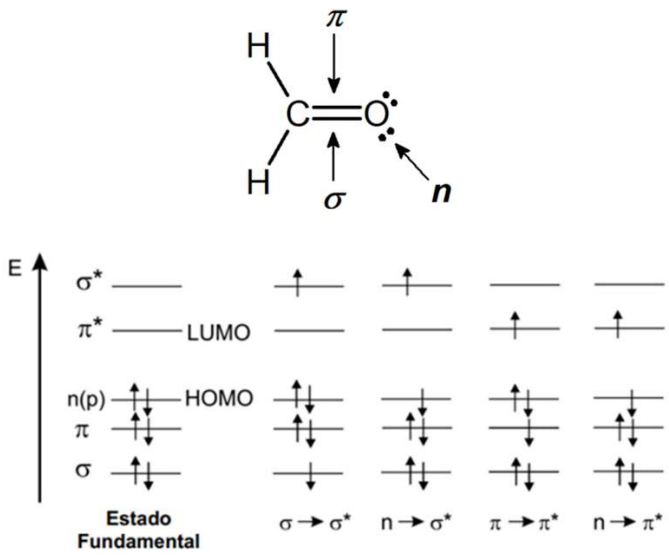
### 3.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS DA FOTOQUÍMICA

Os fenômenos fotoquímicos estão relacionados com a excitação eletrônica, ou seja, acontecem quando um elétron "salta" de um orbital molecular (OM) de menor energia para outro com maior energia ao absorver um fóton, formando um estado eletrônico excitado, e a energia necessária para que isso ocorra é abrangida pela faixa de energia da luz na região UV/vis. Além disso, a energia emitida pela luz UV/vis (com cerca de 40-140 kcal/mol) é suficiente para romper ligações simples, visto que corresponde à faixa de energias de dissociação de ligação (BDE, *Bond Dissociation Energies*) para ligações típicas em moléculas orgânicas. O estado eletrônico excitado é, portanto, a promoção de um elétron de um orbital molecular (OM) ligante para um orbital molecular antiligante e possui superfície de energia potencial (relação matemática entre a energia potencial e a geometria de uma molécula) completamente diferente do estado de mais baixa energia, o que dita as conformações das moléculas e qualquer reação química possível. Apesar de, em teoria, haver diversas possibilidades de estados excitados e superfícies de energia potencial correspondentes, apenas dois ou três estados excitados são considerados nas discussões dos processos fotoquímicos já que apenas algumas transições eletrônicas são alcançadas através da energia da luz emitida na região UV/vis (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006)[1].

Mais especificamente falando, os estados de excitação eletrônica correspondem ao salto do elétron de um OM ocupado de nível mais alto (orbital molecular HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o nível mais baixo de um OM não ocupado (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular*

*Orbital*) em uma transição que envolva a mais baixa diferença de energia, como pode ser melhor compreendido observando-se a Figura 1. Tais estados possuem classificação de acordo com a orientação do spin do elétron envolvido na transição e as transições de alta probabilidade são as que conservam a orientação do spin: assim, o estado fundamental (de mais baixa energia) é o *estado singleto* ($S_0$) e, quando há a absorção de um fóton, a transição será do estado singleto $S_0$ para o estado singleto excitado, e o primeiro desse estado excitado é denominado $S_1$; neste caso a orientação do spin se mantém. O estado excitado alternativo mais comum é o *estado excitado tripleto* ($T_n$), no qual os spins dos elétrons nos diferentes orbitais estão alinhados (pareados), ou seja, essa transição envolve a mudança na orientação do spin do elétron. Experimentalmente é demonstrado que os fenômenos fotoquímicos, com poucas exceções, envolvem transições para níveis mais baixos dos estados excitados, $S_1$ e $T_1$, apesar de transições do estado singleto fundamental, $S_0$, para níveis maiores de estados excitados, como os estados excitados singletos $S_2$ ou $S_3$, por exemplo, também serem possíveis (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; FOUASSIER e LALEVÉE, 2012) [1,15].

Figura 1. Níveis de energia dos orbitais moleculares e possíveis transições eletrônicas no formaldeído, a molécula orgânica mais simples contendo grupamento carbonila. Nesta molécula, o orbital HOMO é o orbital n e o LUMO o orbital π* (Adaptado de Valeur, 2001)[16]




As transições eletrônicas são mais favoráveis quando a geometria (a posição dos núcleos) do estado inicial e o estado final são as mesmas. Os dois tipos de transição eletrônica mais observadas nos cromóforos correspondem às transições $\pi,\pi^*$ (que ocorre quando um elétron excitado sai de um orbital $\pi$ ligante para um orbital $\pi^*$ antiligante) e $n,\pi^*$ (elétron excitado de um par de elétrons não ligantes, $n$, para um orbital $\pi^*$ antiligante). As transições $n,\pi^*$ ocorrem entre orbitais com diferentes geometrias (par de elétrons não ligantes possuem simetria $\sigma$), e por isso são classificadas como "transições proibidas por simetria"; já as transições $\pi,\pi^*$ possuem mesma simetria $\pi$ e são ditas "espacialmente permitidas". Esses termos possuem origem na mecânica quântica da absorção e não

determinam, na prática, que transições proibidas não irão ocorrer; o que se observa, na verdade, são transições com maior ou menor probabilidade de ocorrerem (nesse último caso, transições $n,\pi^*$). Para determinados cromóforos, como o grupo carbonila, a transição eletrônica $n,\pi^*$ ocorre com energia menor do que a transição $\pi,\pi^*$, e, portanto, é a transição observada no processo de absorção (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006) [1].

## 3.2 PROCESSOS BIMOLECULARES NA FOTOQUÍMICA

Uma vez no estado excitado, uma molécula pode interagir com outra promovendo processos reacionais de diferentes formas. Anslyn e Dougherty (2006)[1] explicam que uma molécula em um estado excitado pode colidir com outra molécula dando origem a determinados processos:

- *Quenching* fotoquímico – fenômeno mais comum, sem radiação, o qual ocorre devido à relaxação do estado excitado para o estado fundamental induzido pela colisão entre as moléculas;
- Formação de um complexo estável não covalente que pode emitir um fóton (processo radioativo) – denominado *exciplexo* (*exciplex*, em inglês), ou *excímero* (*excimer*, em inglês), caso o processo bimolecular envolva a mesma molécula;
- Formação de um complexo de absorção – o qual ocorre quando as duas moléculas agem cooperativamente para absorver um fóton.

No estado excitado exciplexo ou excímero há formação de um complexo fraco estabelecido por ligações de van de Waals resultante do aumento de polarização esperado para espécies em seu estado eletronicamente excitado; também é possível interação do tipo doador-aceptor, que também estabiliza o complexo. Já os complexos de absorção estão associados com o processo de absorção de transferência de carga, também conhecido como absorção doador/aceptor (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006) [1].

Tais processos estão relacionados às reações de fotopolimerização. Como já abordado, as fotopolimerizações podem envolver a geração de espécies radicalares, catiônicas, aniônicas ou mesmo cátions radicas ou ânions radicais e o mecanismo destas reações vai depender da interação entre as moléculas no estado excitado que componham o sistema de fotoiniciação. Tais mecanismos serão melhor abordados nos tópicos seguintes.

## 3.3 FOTOPOLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA

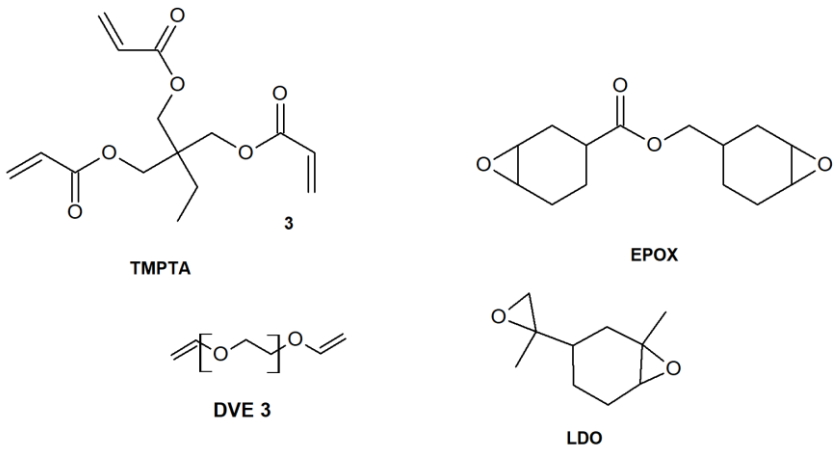
Como citado anteriormente, a fotopolimerização catiônica apresenta vantagens em relação à fotopolimerização por via radicalar por não sofrer processo de inibição na etapa de iniciação com a presença de moléculas de $O_2$. No entanto, a fotopolimerização catiônica é sensível à presença de

umidade já que as moléculas de $H_2O$ reagem com espécies catiônicas formadas, favorecendo as reações de terminação.

Além da vantagem da não inibição da reação em presença de oxigênio, a CP também possui como característica a não interrupção imediata da polimerização após a cessão da irradiação de luz, continuando a reação no escuro, ainda que a velocidades mais baixas. Além disso, os ácidos próticos fortes formados dentro das áreas que recebem diretamente a luz irradiada podem se difundir para aquelas onde a luz não consegue alcançar, podendo induzir a polimerização em áreas blindadas fora da zona de irradiação, o que favorece o processo de cura de revestimento colocados em objetos com formatos mais complexos (NOWAK, et.al., 2017) [14].

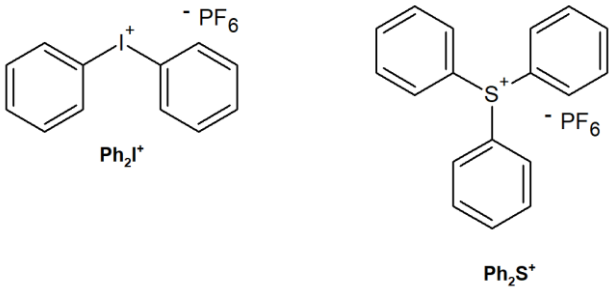
Os monômeros mais amplamente polimerizados por fotopolimerização catiônica são epóxidos e vinil éteres (Figura 2). No entanto, recentemente a variedade de monômeros e oligômeros polimerizados via CP tem se expandido, sendo encontradas na literatura aplicações na polimerização por abertura de anel de éteres cíclicos como o oxetano, por exemplo (FOUASSIER e LALEVÉE, 2012); XIAO et. al., 2015) [15,17].

Figura 2. Estruturas químicas de alguns dos principais monômeros utilizados em polimerização catiônica (EPOX, DVE e LDO) e polimerização híbrida catiônica/radicalar (TMPTA).




Os fotoiniciadores aplicados na CP podem ser sais de diazônio, sais de ônio e complexos organometálicos. Os mais comuns são os sais de ônio, como o difenil iodônio ou o trifenil sulfônio, sendo o hexafluorofosfato de difenil iodônio ($Ph_2I^+PF_6^-$) e o hexafluorantimoniato de difenil iodônio ($Ph_2I^+SbF_6^-$) os mais utilizados por apresentarem melhor solubilidade em monômeros apolares do que os sais derivados do trifenil sulfônio (ver Figura 3). Além de eficientes fotoiniciadores, esses sais são estáveis, não higroscópicos e são fontes latentes de cátions radicalares e ácidos de Brønsted sob exposição à luz (FOUASSIER e LALEVÉE, 2012; LALEVÉE e FOUASSIER, 2018) [15,18].

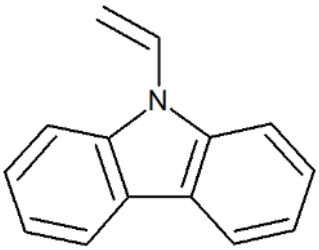
Figura 3. Estruturas químicas dos sais de ônio mais comumente utilizadas em PIS para fotopolimerização catiônica e fotopolimerização hibrida catiônica/radicalar




Atualmente encontra-se na literatura um número considerável de estudos voltados para o desenvolvimento de fotoiniciadores híbridos capazes de iniciar uma reação de polimerização tanto por via catiônica quanto por via radicalar (XIAO et. al., 2015; NOWAK et. al., 2017; ZHANG et. al., 2016; TASKIN et. al., 2014; LALEVÉE et. al., 2011; TEHFE et. al., 2017) [13,14,19-22].

Taskin e colaboradores (2014)[20] apresentam um estudo onde é utilizado uma nova classe de fotoiniciador polimérico, avaliando o copolímero poliestireno-b-poli(2-vinil piridinoacetofenona hexafluorofosfato) (PS-b-PVPP) na polimerização dos monômeros metacrilato de metila, por via radicalar, do óxido de cicloexeno por via catiônica, e do N-vinil carbazol (NVK ou NVC, ver Figura 4), que polimeriza por ambos mecanismos, com irradiação na região UV e em temperatura ambiente.

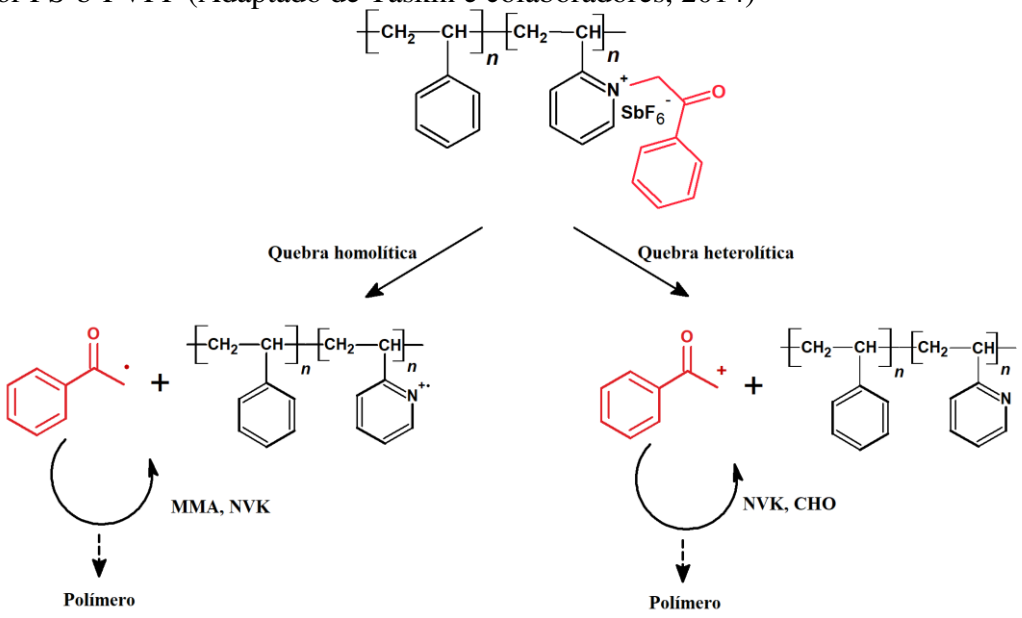
Figura 4. Estrutura química do N-vinilcarbazol (NVK ou NVC)




Os autores observaram que, nas condições avaliadas, as espécies reativas geradas pelo sal PS-b-PVPP foram capazes de polimerizar os monômeros empregados, com a polimerização do monômero NVK apresentando maior grau de conversão em um tempo de reação muito mais curto em comparação aos demais monômeros empregados, mas com uma larga distribuição de massa molar devido à polimerização ocorrer por ambos os mecanismos. O mecanismo da polimerização catiônica utilizando esse fotoiniciador pode ocorrer com a clivagem homolítica do grupamento piridinoacetofenona seguida pela transferência de elétrons e/ou diretamente com a cisão heterolítica deste grupo, gerando a espécie catiônica, como pode ser visto na Figura 5. Também foi avaliado o comportamento de troca da forma catiônica para a forma neutra do fotoiniciador em função do tempo de irradiação e os autores observaram que esta mudança induz uma associação molecular, resultando na mudança da morfologia da superfície dos filmes obtidos com a dissolução desse PI em diclorometano, como também uma

formação de agregados na solução. Os autores sugerem que tal comportamento fotoquímico deste fotoiniciador polimérico possa ser aplicado na área biológica, por exemplo, para o encapsulamento de DNA.

Figura 5. Mecanismo de polimerização dos monômeros por via radicalar e catiônica utilizando o fotoiniciador PS-b-PVPP (Adaptado de Taskin e colaboradores, 2014)[20]




## 3.4 FOTOPOLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

A fotopolimerização aniônica é muito pouco investigada e publicações mais recentes sobre o assunto são raras na literatura.

Segundo Fouassier e Laleveé (2012)[15] a polimerização aniônica, inclusive, é praticamente desconhecida para aplicações industriais. O processo reacional que envolve a polimerização aniônica exige a ausência de impurezas e compostos sensíveis à nucleófilos. Nos poucos estudos encontrados, a fotopolimerização aniônica é utilizada para a polimerização de cianoacrilatos e a obtenção de polímeros contendo metais de transição na cadeia principal também é citada, como no estudo de Herbert e co-autores (2008)[23], os quais reportam a obtenção de um metalopolímero poli(ferrocenil silano) através da polimerização de abertura de anel aniônica viva e fotocontrolada de ferrocenos ($Fe[C_5H_5]_2$) com ponte de silício na presença de *4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina* como iniciador. Deste modo, os fotoiniciadores aplicados na fotoiniciação aniônica podem ser complexos inorgânicos, ferroceno e seus derivados, além de outros complexos organometálicos, como pentacarbonilas $M(CO)_5L$ (onde L é um ligante piridínico e M o metal cromo, Cr, ou o tungstênio, W). Fouassier e Laleveé (2012)[15] propõem, inclusive, que os ânions ciclopentadienilas ($CP^-$), gerados na clivagem heterolítica fotoinduzida da ligação Fe–Cp do complexo ferroceno desse último estudo podem ser utilizados para iniciar a polimerização de monômeros cianoacrilatos.

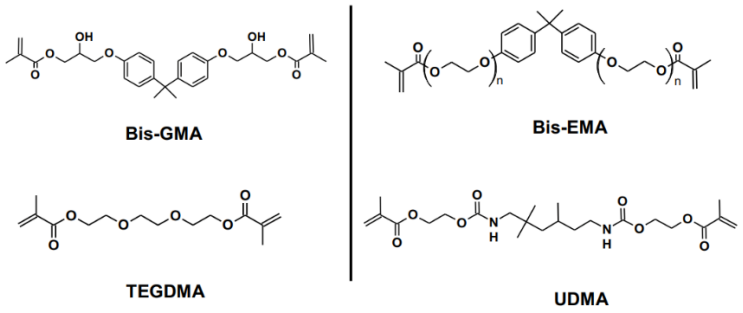
Sanderson e colaboradores (2002)[24] também realizaram interessante estudo sobre fotopolimerização aniônica de um alquil cianoacrilato utilizando metalocenos de Ru e Fe e seus resultados demonstraram que, com baixas concentrações, tais metalocenos foram capazes de fotoiniciar a polimerização do monômero puro, propondo que o mecanismo de polimerização possa ser iniciado através de transferência de carga fotoinduzida do complexo formado pelo metaloceno e o monômero, gerando um cátion metaloceno e um ânion radicalar do monômero cianoacrilato, o qual inicia a polimerização.

## 3.5 FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR

Uma explicação concisa sobre a fotoiniciação radicalar é dada por Odian (2004)[7]. Segundo o autor, a produção de radicais por absorção de luz pode ocorrer por dois caminhos: clivagem homolítica, na qual um composto presente no sistema atinge um estado de excitação pela absorção de energia e, em seguida, se decompõe em radicais; e transferência de hidrogênio, onde um composto atinge o estado de excitação através da absorção de energia e as espécies excitadas interagem com um segundo composto (por transferência de energia ou por reação redox) para formar radicais provenientes desse segundo composto e/ou do primeiro composto. A fotoiniciação radicalar é muito utilizada em monômeros que possuem dupla ligação conjugada com outros grupos funcionais, como os metacrilatos de metila e estirenos, pois a absorção ocorre acima da região UV de vácuo (200 nm), onde se encontram as faixas de comprimento de onda que as fontes de luz disponíveis abrangem.

Um monômero tipicamente avaliado em diversos estudos sobre fotopolimerização radicalar encontrados na literatura, os quais alguns serão abordados aqui neste artigo, é o TMPTA (cuja estrutura encontra-se na Figura 2). Outros monômeros comumente utilizados na fotopolimerização radicalar são o Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano ou Bisfenol A Diglicidil Dimetacrilato), TEGDMA (Trietileno Glicol Dimetacrilato), Bis-EMA (Bisfenol A Dimetacrilato Etoxilado) e UDMA (Uretano Dimetacrilato), os quais são os mais frequentemente utilizados na maioria das formulações comerciais de compósitos resinosos aplicados em práticas de restauração odontológica (ver Figura 6).

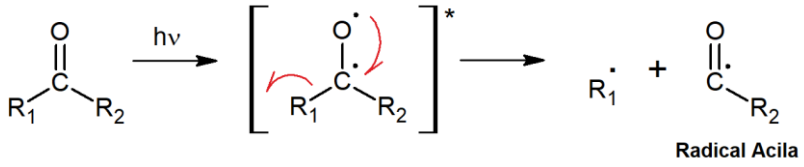
Figura 6. Estruturas de alguns monômeros dimetacrilatos utilizados nas formulações odontológicas comerciais de compósitos resinosos.



Um fotoiniciador adequado deve absorver fortemente na faixa de comprimento de onda da fonte de luz utilizada e possuir um alto rendimento quântico para a produção de radical. Dentre os fotoiniciadores mais estudados e empregados em sistemas de fotoiniciação para a fotopolimerização por via radicalar estão compostos como a benzofenona, antraquinona, canforquinona, cetocumarina e outros compostos derivados (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006) [1]. Nas práticas odontológicas, por exemplo, os aparelhos emissores de luz irradiam na região da cor azul do espectro visível, cobrindo uma faixa de comprimento de onda de 405 nm a 495 nm, e, nessa faixa, a luz é mais eficientemente absorvida por fotoiniciadores contendo grupamento α-dicetona, como a canforquinona (CQ), que absorve na faixa de 450-500 nm, com pico de absorção em 470 nm; por isso, também, a CQ ainda é o fotoiniciador mais utilizado para aplicações odontológicas (CHEN, 2010) [25].

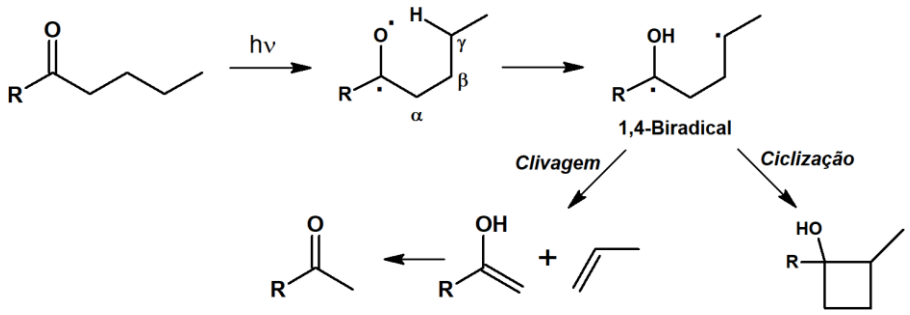
O grupo carbonila é o cromóforo preponderante nas reações fotoquímicas de moléculas orgânicas e sua transição *n,π**, principalmente no estado excitado tripleto, tende a originar radicais formando uma estrutura biradicalar com dois centros reativos: o oxigênio radicalar, extremamente reativo, e o carbono radicalar, cuja estabilidade vai depender dos grupos substituintes ligados a ele. As reações induzidas por absorção de luz UV/vis por esse típico cromóforo são agrupadas em duas classes: clivagem α ou foto reação *Norrish* tipo I e clivagem β ou foto reação *Norrish* tipo II. Na reação *Norrish* tipo I, após a excitação, ocorre um rearranjo da ligação entre o C e O da carbonila seguida pela quebra da ligação entre a carbonila e o carbono α, formando duas espécies radicalares – um radical acila e um carbono radical, como exemplificado na Figura 7 (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006) [1].

Figura 7. Mecanismo da reação Norrish tipo I (Adaptado de Anslyn e Dougherty, 2006; reproduzido com permissão, todos os direitos reservados pela University Science Book)[1].



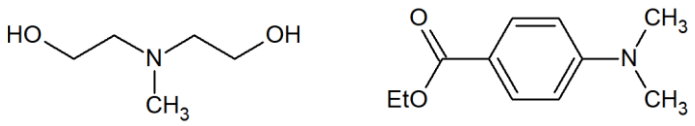

Já a foto reação *Norrish* tipo II é uma reação intramolecular que envolve a abstração de átomo de H na posição γ produzindo um biradical 1,4 em um processo cíclico envolvendo 6 átomos, seguida da formação de um par de olefinas através da clivagem da ligação β ou da ciclização formando um ciclobutano, como exemplificado no mecanismo de reação da Figura 8. No entanto, um processo bimolecular de foto redução semelhante à reação *Norrish* tipo II acontece em um sistema fotoiniciador onde há a transferência de hidrogênio por dois caminhos: um envolvendo um composto doador de H, gerando dois radicais, e o outro envolvendo um composto doador com hidrogênio lábil, onde ocorre uma transferência de elétron (que leva a formação de um complexo de transferência de carga), seguida pela transferência de próton, gerando, assim, as espécies radicalares reativas (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006); FOUASSIER e LALEVÉE, 2012) [1,15].

Figura 8. Mecanismo da reação Norrish tipo II (Adaptado de Anslyn e Dougherty, 2006, reproduzido com permissão, todos os direitos reservados pela University Science Book)[1].




Assim, baseado nestes tipos de reações fotoquímicas do tipo *Norrish*, um fotoiniciador é comumente classificado como Tipo I ou Tipo II de acordo com o mecanismo envolvido no processo. Os sistemas fotoiniciadores do tipo II, portanto, irão funcionar em seu estado tripleto através de transferência de elétrons por um composto doador seguido pela transferência de um próton, conforme o mecanismo Norrish tipo II apresentado anteriormente. Os compostos doadores de elétrons incluem álcoois, amidas, aminoácidos, éteres e aminas terciárias com hidrogênio α. As aminas terciárias são as bases de Lewis mais eficientes dentre estes compostos utilizados e as mais empregadas nos sistemas de fotoiniciação (ver Figura 9) (ODIAN, 2004; LALEVÉE et. al., 2014) [7,12]. Além do emprego de um ou dois componentes na fotoiniciação, sistemas fotoiniciadores contendo três ou mais componentes também são utilizados.

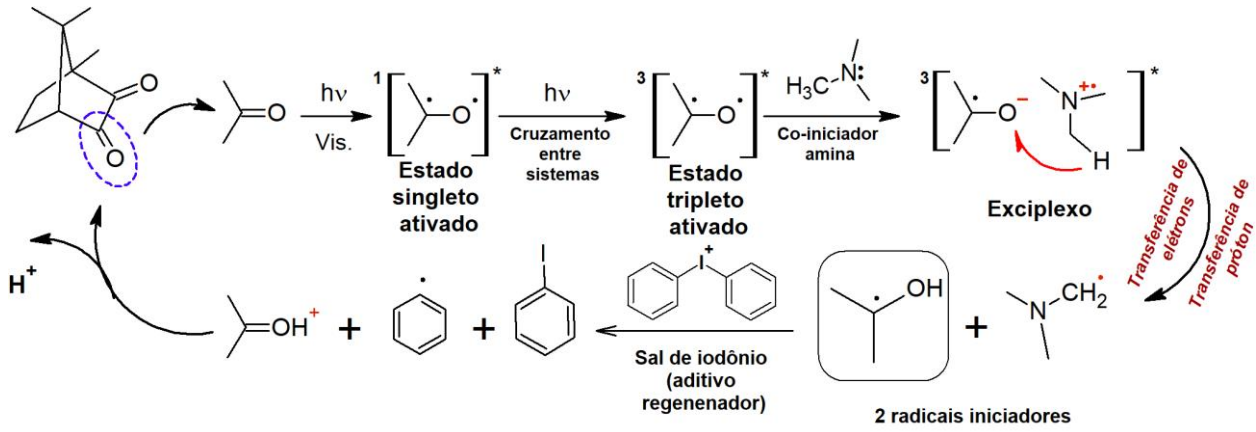
Figura 9. Principais aminas utilizadas como bases de Lewis (doadores de elétrons) em sistemas de fotoiniciação.




O sistema de dois componentes, como visto, é geralmente classificado como tipo II e inclui, além do fotoiniciador, o doador de elétrons, e os radicais são formados pelo mecanismo de transferência de elétron. Já os sistemas de três componentes incluem, além do fotoiniciador e do doador de elétrons, um composto que aumenta a eficiência da fotopolimerização ao gerar novos radicais a partir de sua própria fragmentação, aumentando a taxa de iniciação. Sais de difenil-iodônio (como, por exemplo, o cloreto de difenil-iodônio, $Ph_2I^+Cl^-$) são os mais empregados com esta finalidade nesses sistemas de três componentes; como apenas um dos radicais produzidos na fotólise do fotoiniciador é ativo na iniciação (o radical amina) e o outro ativo na terminação (apesar de também poder iniciar a polimerização), esses aditivos também aceleram a reação ao reagir com esses radicais inativos,

regenerando o fotoiniciador, e, consequentemente, diminuindo a taxa de reações de terminação (ODIAN, 2004) [7]. A canforquinona é um exemplo de fotoiniciador do tipo II e seu mecanismo de atuação em um sistema de fotoiniciação tipicamente utilizado para a fotopolimerização de resinas odontológicas é demonstrado no Esquema 3.

Esquema 3. Mecanismo de reação do sistema de fotoiniciação de três componentes contendo o fotoiniciador canforquinona, uma amina terciária como doador de elétrons e o sal de iodônio como aditivo regenerador aceptor de elétrons (Adaptado de Kamoun e coautores, 2016)[26].



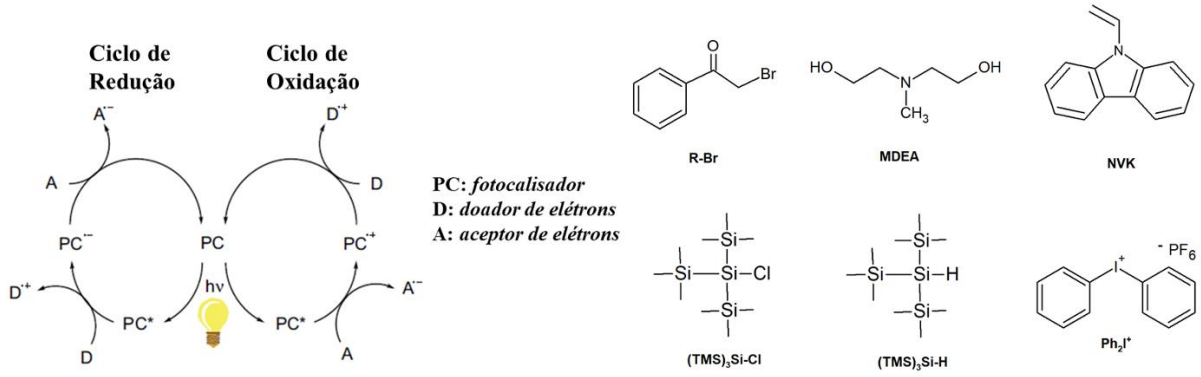

Como visto, os processos envolvidos nas reações de fotopolimerização são variados e podem se tornar mais complexos em função dos compostos a serem utilizados para compor os sistemas de fotoiniciação e em função da atuação do fotoiniciador como um catalisador. A seguir será visto com mais detalhe alguns estudos relevantes que avaliam a eficácia de diferentes tipos de PIS utilizando fotocatalisadores a base de metais.

## 4 SISTEMAS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO CONTENDO METAIS DE TRANSIÇÃO

Conforme brevemente citado, a catálise fotoredox é conhecida e largamente utilizada em síntese orgânica e, recentemente, houve um aumento no interesse da sua utilização em reações de polimerização como alternativas inovadoras e mais eficientes. Como já previamente exposto, é reportado na literatura uma melhora significativa alcançada com sistemas de fotoiniciação de três componentes contendo um composto atuante como regenerador do fotoiniciador durante o processo de reação, o que os define, consequentemente, como fotocatalisadores, possibilitando uma maior eficiência de fotopolimerização utilizando menor quantidade de fotoiniciador e/ou uma menor intensidade de irradiação devido ao aumento da fotossensibilidade do sistema. Dentre os sistemas mais investigados, aqueles que têm alcançado melhores performances ao aplicar fotocatalisadores/fotoiniciadores em ciclos de oxidação ou redução na polimerização fotocatalítica são os sistemas PI/amina/haleto de alquila, PI/sal de iodônio (Iod ou $Ph_2I^+$)/silano e PI/sal de iodônio/*N*-

vinil carbazol (LALEVÉE et. al., 2011; LALEVÉE et. al. 2014; XIAO et. al., 2015; LALEVÉE et al, 2011; TEHFE et. al., 2017; LALEVÉE et. al., 2012) [11,12,17,21,22,27]. Um esquema genérico sobre o mecanismo de reação em ciclos de oxidação e redução é dado por Lalevée e Fouassier (2018)[18] e apresentado no Esquema 4 (adaptado), bem como as estruturas dos principais coiniciadores utilizados.

Esquema 4. Mecanismo de reação para sistemas de fotoiniciação que atuam em ciclos de oxidação e/ou ciclos de redução adaptado de Lalevée e Fouassier (2018)[18] e estruturas químicas dos principais aditivos coiniciadores investigados na literatura.




Os compostos mais utilizados em fotocatálise pertencem à classe de compostos de coordenação, sendo os complexos baseados em irídio (Ir) e rutênio (Ru) os mais comuns. Na fotopolimerização, estudos têm demonstrado que tais complexos de irídio ou rutênio apresentam excelentes atividades na fotopolimerização radicalar de acrilatos, bem como na fotopolimerização catiônica de epóxidos e fotopolimerização catiônica promovida por radical livre de *N*-vinil carbazol e epóxidos, em sistemas de fotoiniciação operando através de mecanismo de oxidação (em um PIS composto por PI/$Ph_2I^+$/$R_3SiH$) ou de redução (em um sistema composto por PI/amina/haleto de alquila). Além do Ir e Ru, complexos metálicos baseados em zinco (Zn), cobre (Cu), titânio (Ti), ferro (Fe) e platina (Pt) têm sido investigados como fotoiniciadores aplicados para a produção de radicais, cátions ou cátions radicalares, apresentando resultados promissores na eficiência de fotopolimerização dos monômeros (LALEVÉE et. al., 2011; LALEVÉE et. al., 2012; ZIVIC, et. al., 2016; TEHFE et. al., 2016; GARRA et. al., 2017; TEHFE et. al., 2013; ZHANG et. al., 2016) [21,27-32].

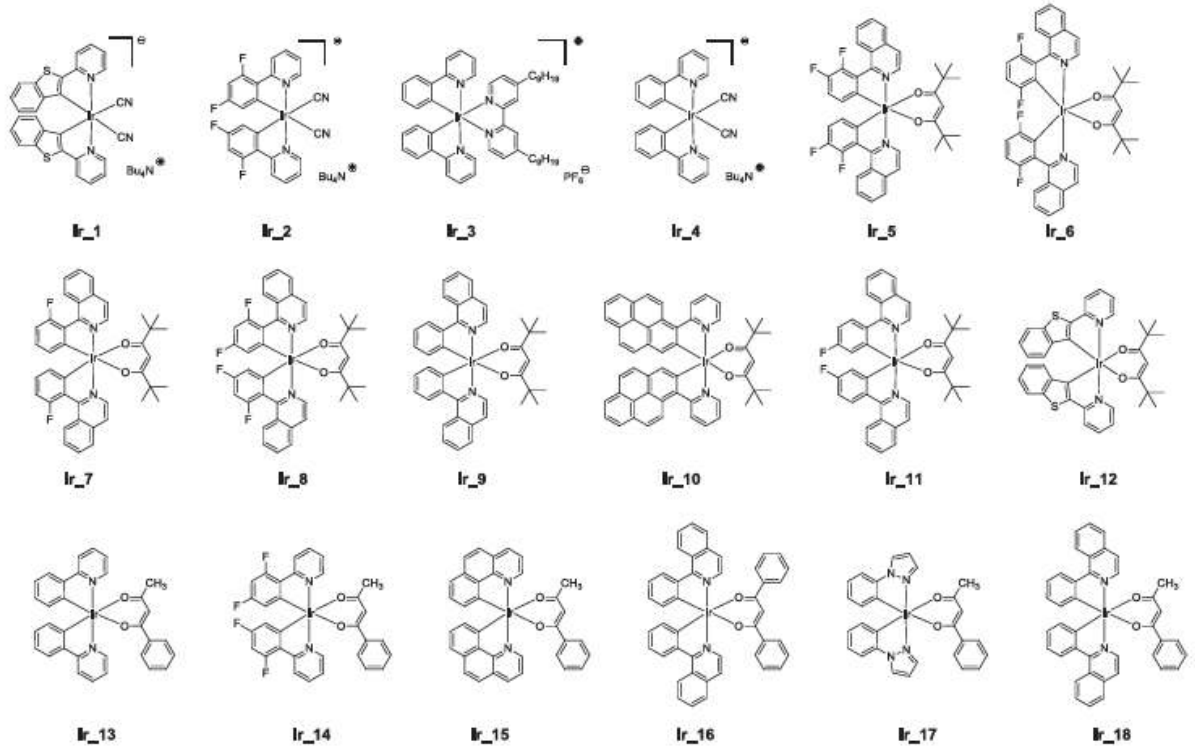
Tais resultados promissores são demonstrados em diversos estudos de Jacques Lalevée e coautores que vêm desenvolvendo e demonstrando a eficácia de complexos à base de irídio (TEHFE et. al., 2017; TEHFE et. al., 2012) [22,29], rutênio (LALEVÉE et. al., 2010) [33], cobre (XIAO et. al., 2015; GARRA et; al., 2017) [13,30], zinco (TEHFE et. al., 2012) [31] e ferro (XIAO et. al., 2015; ZHANG et. al., 2016) [13,32] em reações de fotopolimerizações, atuando como fotocatalisadores em baixas concentrações em sistemas com ótimas eficiências de fotoiniciação.

A fotopolimerização catiônica de monômeros epóxidos utilizando complexo metálico de Ru(II) comercial contendo ligante bipiridínico sob diferentes fontes de irradiação foi avaliada por Lalevée e

colaboradores (2010)[33]. Neste estudo os autores avaliaram o dicloreto hexahidratado de Tris(2,2'-bipiridina)-rutênio(II) na fotopolimerização do EPOX (3,4-epoxiciclo-hexilmetil-3,4-epoxiciclo-hexano carboxilato) e LDO (dióxido de limoneno) utilizando lâmpada fluorescente verde, lâmpada de xenônio (Xe), luz solar e laser diodo em diferentes comprimentos de onda (405 nm, 457 nm, 473 nm e 532 nm) e um sistema de fotoiniciação contendo um silano (tris(trimetilsilil)silano, TTMSS, ou difenilsilano, DPS) e hexafluorofosfato de difeniliodônio ($Ph_2I^+$ ou Iod) como aditivos coiniciadores. Os autores observaram que a eficiência de polimerização por abertura de anel do EPOX e do LDO em um sistema de fotoiniciação contendo apenas o complexo de Ru(II) e o sal de iodônio é bastante lenta em comparação aos sistema de três componentes $[Ru(Byp)_3]^{3+}$/TTMSS/ Iod, o qual apresentou excelentes resultados na polimerização, formando cadeias cruzadas de poliéter com conversões acima de 60% em 4 minutos de irradiação utilizando a lâmpada verde fluorescente como fonte de luz, sendo observado também esta melhora na taxa de conversão quando outras fontes de luz foram utilizadas. Os autores também observaram que o aditivo silano TTMSS tem melhor atuação na fotopolimerização dos monômeros do que o aditivo DPS e que a polimerização do monômero EPOX é mais rápida do que a do monômero LDO.

Já em uma publicação mais recente deste grupo, Tehfe e colaboradores (2017)[22] avaliaram o efeito da estrutura de novos complexos de Ir(III) com diferentes ligantes (demonstrados na Figura 10) na eficiência de fotoiniciação para polimerização radicalar de triacrilatos e catiônica de diepóxidos. A eficiência na geração das espécies ativas (radicais, cátions ou cátions radicalares), bem como as propriedades de absorção, é extremamente dependente do tipo de estrutura do complexo e a incorporação de ligantes cuidadosamente selecionados pode levar à melhora das propriedades do composto no processo de fotoiniciação. Os complexos convencionais de Ir(III) absorvem na região UV do espectro, se estendendo fracamente para a faixa violeta/azul do espectro da luz visível. Os autores observaram que a maior parte dos complexos de Ir(III) sintetizados apresentaram absorções interessantes em uma faixa de 400 nm a 500 nm. Na fotopolimerização catiônica por abertura de anel do monômero epóxido, os autores utilizaram os complexos em um sistema de fotoiniciação contendo apenas o sal de difenil iodônio e observaram ótimos resultados utilizando lâmpada halógena a 457 nm e LED a 532 nm, obtendo altos graus de conversão do monômero (acima de 60%) para alguns dos complexos avaliados após 6 min de irradiação. Já para a polimerização radicalar do acrilato foi utilizado um sistema Ir/MDEA (metil-dietanol-amina)/brometo de fenacila sob irradiação a 457 nm utilizando LED, obtendo uma polimerização também eficiente e em menor tempo de irradiação, alcançando um grau de conversão acima de 50% em cerca de 3 minutos de irradiação.

Figura 10. Estruturas químicas dos complexos avaliados no estudo de Tehfe e coautores (2017)[22].




Ao longo desta pesquisa bibliográfica, foi observado que este grupo de autores permanecem sendo pioneiros no desenvolvimento de sistemas de fotoiniciação de três componentes contendo complexos metálicos como fotoiniciadores/fotocatalisadores, apresentando variados estudos com maior enfoque em complexos de Ir(II) e complexos de metais mais abundantes, como o Zn, Cu e Fe. Outros estudos encontrados com enfoque na fotocatálise de complexos metálicos baseados em Ru avaliam a eficiência fotoquímica na polimerização de metátese de abertura de anel, como o trabalho de Wolf, Lin e Grubbs (2019)[34] ou na avaliação de atividade fotoquímica na cicloadição [4 + 2] de dienos de complexos bipiridínicos de Ru ($[Ru(Bpy)_3]^{3+}$), realizada por Rozenel e colaboradores (2018)[35].

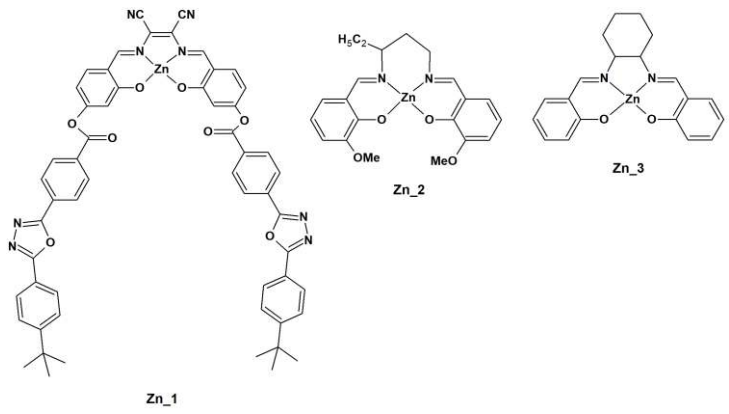
Atualmente a busca por fotoiniciadores baseados em compostos de coordenação também tem sido centrada na obtenção de complexos de metais mais abundantes, de baixo custo e baixa toxicidade que apresentem boas propriedades de absorção e eficiência na fotopolimerização. Neste quesito, complexos de Fe, Cu e Zn têm recebido maior atenção de pesquisadores (GARRA et. al. 2017; ZHANG et al., 2016; BRELOY et. al., 2020)[30,32,36].

Benson, Rheingold e Kubiak (2010)[37], em seu trabalho sobre síntese e caracterização de complexos de alguns metais de transição, como Fe, Co (cobalto), Ni, Cu e Zn, contendo um novo ligante bipiridínico substituído, mencionam que uma das classes mais difundidas de ligantes na química de coordenação são as bipiridinas. Tais ligantes apresentam potencial para centralizar processos redox e potencial para promover interações metal-ligante com transferência de carga, se

coordenam a uma variada gama de íons metálicos e são capazes de estabilizar diferentes estados de oxidação.

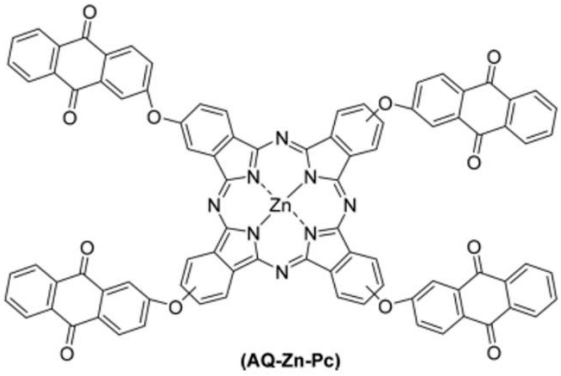
Tehfe e colaboradores (2013)[31] sintetizaram e avaliaram três complexos de Zn(II) contendo diferentes ligantes derivados de hidroxi salicilidenos em sistemas de fotoiniciação de três componentes contendo, além do complexo e dois diferentes sais de difenil iodônio, o silano $(TMS)_3Si\text{-}H$ na fotopolimerização radicalar (FRP) de um monômero acrilato (triacrilato de trimetilolpropano, TMPTA), fotopolimerização catiônica ou fotopolimerização catiônica promovida por radicais livres (FRCP) de monômero éter divinílico (DVE-3), além da polimerização simultânea radicalar/catiônica de uma mistura 50%/50%, m/m, dos monômeros TMPTA e DVE-3. A fotopolimerização foi realizada utilizando-se diferentes fontes de irradiação: lâmpada halógena policromática e laser diodo nos comprimentos de onda de 457 nm e 532 nm. Foi observado neste estudo que as melhores taxas de conversão em relação ao tempo de exposição à luz foram alcançadas pelo sistema de fotoiniciação de três componentes contendo o complexo de zinco com ligantes mais substituídos (denominando Zn_2, ver Figura 11) para ambas as fontes de irradiação avaliadas. No entanto, a taxa final de conversão para este sistema alcançou apenas um máximo de 30% na fotopolimerização radicalar do monômero TMPTA. A melhor performance na fotopolimerização catiônica promovida por radicais livres do monômero DVE-3 foi alcançada pelo sistema de três componentes contendo o complexo de zinco com substituintes de estrutura mais extensa (Zn_1) sob exposição ao laser com comprimento de onda de 532 nm, com uma conversão final de 80% atingida após 10 min de irradiação. Na fotopolimerização híbrida radicalar/catiônica, é observado que os sistemas de iniciação propostos também são aptos a iniciar a polimerização concomitante da mistura TMPTA/DVE-3 (50%/50%, m/m) em um processo de uma etapa de cura sob exposição à luz de lâmpada halógena, com taxa de conversão das ligações vinílicas (C=C) em ambos os monômeros de aproximadamente 80% após 3 minutos de irradiação, produzindo um polímero com ligações cruzadas apenas com a utilização do sistema Zn_1/Iod. A adição do silano melhora ligeiramente o processo de polimerização, mas bons resultados permanecem sendo obtidos apenas com o uso do sal de difenil iodônio.

Figura 11. Estruturas químicas dos complexos avaliados no estudo de Tehfe e coautores (2013, adaptado)[32].



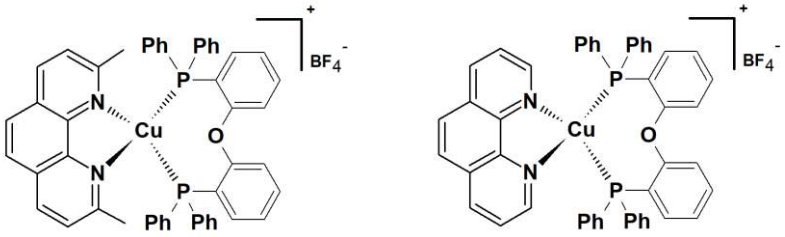
Breloy e colaboradores (2020)[36] apresentam um completo e interessante estudo abordando a síntese e avaliação na fotopolimerização radicalar e catiônica de um complexo de Zn contendo ligante fitalocianina funcionalizado com antraquinona (representado como AQ-ZnPC, ver Figura 12). Neste trabalho foi avaliado este novo complexo de zinco em combinação com um doador de elétrons (MDEA), um aceptor de elétrons (um sal de difenil iodônio) ou um doador de próton (tritiol). Os autores utilizaram como fonte de irradiação LEDs em comprimentos de onda de 385, 405, 455, 470 e 530 nm, além de lâmpada de xenônio. Para a fotopolimerização catiônica do monômero EPOX foi utilizado o sistema contendo o novo fotoiniciador em combinação com o sal de difenil iodônio (AQ-ZNPC/Iod), sendo obtidos graus de conversão de 40% sob irradiação nos comprimentos de onda de 385 e 405 nm, não havendo polimerização nos demais comprimentos de onda estudados, bem como para a irradiação utilizando lâmpada de xenônio. Já para a fotopolimerização radicalar do monômero TMPTA melhores resultados foram obtidos para todos os sistemas de fotoiniciação estudados, sendo observada fotopolimerização utilizando as duas diferentes fontes de irradiação avaliadas e em todos os comprimentos de onda. Para o sistema contendo o complexo de Zn como fotoiniciador e tritiol como co-iniciador (AQ-ZnPC/TT) foram obtidos graus de conversão de 40% e 45% nos comprimentos de onda de 385 nm e 405 nm, respectivamente, sendo observadas baixas conversões nos demais comprimentos de onda (em torno de 15 a 21%). Utilizando o sistema AQ-ZNPC/Iod, os autores obtiveram conversões de TMPTA ligeiramente maiores do que para o monômero EPOX, com 42% de conversão no comprimento de onda de 385 nm, 44% de conversão em 405 nm e 45% de conversão utilizando a lâmpada de xenônio. Melhores resultados foram alcançados no sistema de fotoiniciação contendo a amina MDEA, sendo obtido graus de conversão de 50% quando irradiado com LED nos comprimentos de onda de 385 nm e 405 nm e o mesmo valor de conversão também alcançado quando irradiado sob lâmpada de xenônio. Para os demais comprimentos de onda foram observados valores baixos de conversão (de 20 a 25%). Além disso, os autores também avaliaram a polimerização simultânea da mistura TMPTA/EPOX com o sistema de fotoiniciação contendo o sal de iodônio, obtendo conversões maiores do que as observadas para os monômeros quando fotopolimerizados separadamente, com conversões de 75% com irradiação sob luz da lâmpada de xenônio e de até 80% para irradiação utilizando LED a 385 nm. Foi observado também que os melhores resultados em todas as análises de fotopolimerização foram obtidos em condições de polimerização sem a exposição ao ar. Além de uma boa atuação na fotopolimerização dos monômeros, os autores também demonstram que o novo fotoiniciador contendo ligante fitalocianina funcionalizada apresenta atividade antibacteriana contra *S. aureus* sob irradiação de luz visível (a qual não influencia no crescimento ou morte das células bacterianas); os autores explicam que tais resultados demonstram claramente a produção de $O_2$ nos substratos irradiados e que o oxigênio singleto oxida os ácidos graxos necessários para o crescimento da cepa de *S. aureus*, desencadeando a lise celular.

Figura 12. Estrutura química do complexo sintetizado e avaliado no estudo de Breloy e colaboradores (2020)[38].




Um interessante estudo também avaliando a fotopolimerização híbrida radicalar e catiônica de mistura de monômeros acrílicos e epóxidos foi realizado por Mokbel e colaboradores (2019)[38]. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de dois complexos de Cu previamente desenvolvidos pelo grupo (XIAO et. al., 2014) [39] (Figura 13) em um sistema de fotoiniciação contendo sal de difenil iodônio e *N*-vinicarbazol utilizando LED com comprimento de onda de 405 nm como fonte de irradiação em diferentes proporções de monômero TMPTA e uma mistura de monômeros epóxidos que os autores definiram como resina padrão. Os autores avaliaram a polimerização híbrida na presença e ausência de exposição ao ar. Foi observado que o complexo de Cu, denominado G1, foi o mais eficiente para as diferentes proporções de misturas de monômeros avaliadas, com grau de conversão de resina padrão/TMPTA a valores de 99,8% e 100% para proporções de 90/10 e 95/5, respectivamente, com exposição ao ar, reforçando o observado em estudos anteriores do grupo que tal complexo apresenta uma ótima performance como catalisador fotoredox na polimerização catiônica. O estudo aponta, portanto, que tal complexo também apresenta ótimos resultados quando aplicado na fotopolimerização híbrida radicalar e catiônica de mistura de monômeros acrílicos e epóxidos, sendo observado um aumento progressivo no grau de conversão quando maiores proporções de monômero epóxido são utilizadas. Os autores sugerem que este fotoiniciador G1 tem grande potencial para aplicações industriais, tais como embalagens de alimentos ou até mesmo na área biomédica, considerando os bons resultados apresentados nos ensaios mecânicos, onde foi observado que a Tg (temperatura de transição vítrea) da mistura aumenta com o aumento da proporção de TMPTA, o que significa que mais ligações cruzadas são formadas produzindo um polímero que permanece rígido em maiores temperaturas.

Figura 13. Estruturas químicas dos complexos de cobre avaliados no estudo de Mokbel e colaboradores (2019, adaptado)[39].



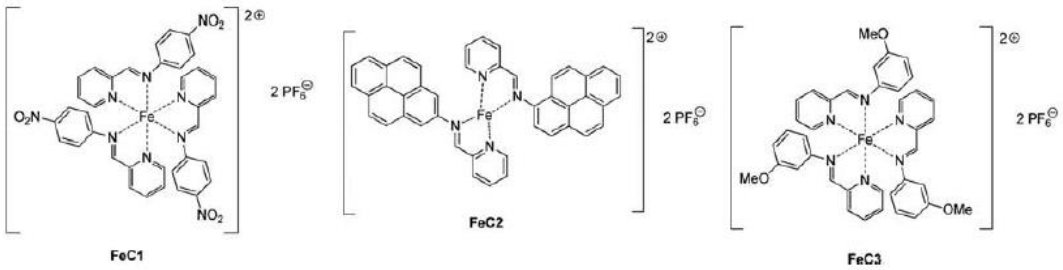

G1 F1

Sendo um dos elementos mais abundantes do planeta Terra, o ferro é um candidato ideal por apresentar interessantes propriedades redox, baixa toxicidade, baixo custo e ser ambientalmente favorável. Assim sendo, complexos de Fe são bem menos tóxicos (a depender do tipo de ligante utilizado) e mais baratos do que os complexos de Ir ou Ru, o que favorece sua aplicação em biomateriais. Além disso, apresentam boas propriedades de absorção na região da luz visível, permitindo uso de fontes emissoras de luz mais baratas, como as lâmpadas LED. Ao longo dos últimos anos, complexos de Fe com diferentes estruturas também têm sido desenvolvidos e aplicados como fotoiniciadores atuando sozinhos ou em sistemas de fotoiniciação nas fotopolimerizações radicalares, catiônicas e catiônica promovida por radicais, além de atuar como fotocatalisadores em alguns dos experimentos reportados, sendo regenerados no processo. As propriedades fotoiniciadoras dos complexos baseados neste metal têm recebido destaque na aplicação em fotopolimerização catiônica e radicalar. Tais propriedades, como explicado anteriormente, são dependentes também da natureza dos ligantes que compõem o complexo metálico (ZHANG et. al., 2016) [32].

Telitel e colaboradores (2016)[40] realizaram um estudo com três complexos de Fe(II) contendo ligantes imino-piridínicos com diferentes grupamentos substituintes (representados na Figura 14) como novos fotocatalisadores em combinação com brometo de alquila e aminas aromáticas ou alifáticas para a fotopolimerização radicalar controlada (polimerização “viva”) utilizando luz violeta emitida por lâmpada LED operando a 405 nm. Os autores avaliaram a polimerização do triacrilato TMPTA, metacrilato de metila (MMA) e dimetacrilato Ebecryl 605. Mesmo com um estado excitado de curta duração, foi observado que complexos de ferro contendo ligantes imino-piridínicos atuaram como fotocatalisadores eficientes na fotopolimerização radicalar dos acrilatos, principalmente aqueles que possuíam grupamento pireno como grupo substituinte do ligante imino-piridínico. Além disso, os resultados demonstraram uma boa linearidade na conversão do monômero em função do tempo, bem como uma linearidade no aumento da massa molar versus conversão, e a polimerização pôde ser reiniciada após a interrupção e restauração da incidência da luz, o que demonstrou um controle parcial da fotopolimerização, apesar de uma estagnação nos valores de massa molar (Mn) também ter sido

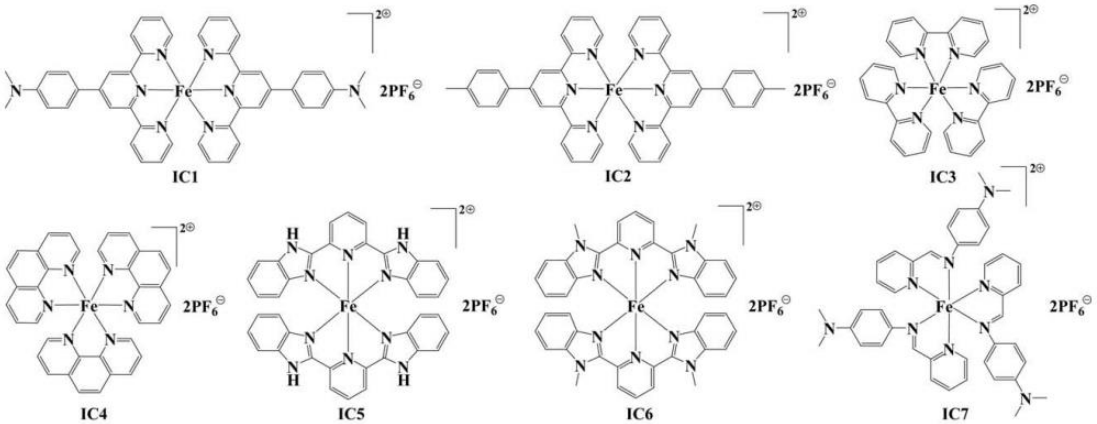
observada para longos períodos de irradiação, o que demonstra que a característica de polimerização viva é progressivamente perdida.

Figura 14. Complexos de Fe(II) contendo ligantes imino-piridínicos)avaliados no estudo de Telitel e coautores (2016)[41].




No trabalho de Zhang e colaboradores (2016)[19], também é investigado a aplicação de complexos metálicos de Fe contendo diferentes estruturas demonstradas na Figura 15, dentre as quais também com ligantes imino-piridínicos substituídos, em um sistema de fotoiniciação de três componentes contendo sal de iodônio e *N*-vinilcarbazol para aplicação tanto na fotopolimerização via radical livre de acrilatos quanto na polimerização catiônica promovida por radicais livres de epóxido, sob exposição à luz visível violeta a 405 nm e ao UV próximo a 385 nm utilizando lâmpada LED. Dentre os 10 diferentes complexos estudados, aqueles que foram mais eficientes nas fotopolimerizações de ambos os monômeros apresentam em sua estrutura ligantes bipiridínicos (complexo IC3) ou imino-piridínicos (complexo IC7). Os autores também avaliaram o mecanismo de fotoiniciação e observaram que o processo reacional do sistema de fotoiniciação leva à regeneração dos complexos de ferro fotoiniciadores juntamente com uma eficiente produção de espécies iniciadoras radicalares e catiônicas, demonstrando que tais complexos agem como fotocatalisadores.

Figura 15. Algumas das estruturas dos complexos de Fe(II) avaliados no estudo de Zhang e coautores(2016)[19].



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme brevemente abordado neste artigo, a fotoquímica encontra aplicações interessantes na polimerização de monômeros de interesses industriais, farmacêuticos e biomédicos. Apesar dos muitos estudos já existentes e o conhecimento solidificado na área de fotoquímica e suas variadas vertentes, a fotopolimerização ainda é pouco explorada, principalmente em relação à diversidade de fotoiniciadores e/ou fotocalisadores a base de metais mais abundantes que proporcionem fotorreatividade e atividade catalítica eficiente e de baixo custo. Mesmo com um expressivo aumento nos estudos de novos fotoiniciadores e sistemas de fotoiniciação aplicados na polimerização, ainda se faz necessário o desenvolvimento de novos compostos que possam suprir as deficiências daqueles atualmente em maior uso, como visto, por exemplo, no setor de materiais odontológicos, onde a canforquinona permanece sendo o fotoiniciador comercialmente utilizado.

É importante, também, que os investimentos nesses estudos levem em consideração a aplicação viável destes compostos em formulações. Dentro desses quesitos, foi visto que já são encontrados na literatura trabalhos demonstrando atividades eficientes de complexos de metais mais abundantes e baratos, o que reforça o potencial de tais compostos de coordenação em aplicações ainda pouco exploradas.


## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio à pesquisa com financiamentos e concessão de bolsa de doutorado.

## REFERÊNCIAS


Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books: USA, 2006.

Neumann, M. G.; Quina, F. H. A Fotoquímica no Brasil. *Química Nova* 2002, *25*, Sup. 1, 34.

Almeida, A. M.; Almeida, M. V.; Amarante, G. Recentes Aplicações em Síntese de Catálise Foto Redox Mediada por Luz Visível. *Química Nova* 2015, *38*, *3*, 1080.

Lalevée, J.; Mokbel, H.; Fouassier, J. P. Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems For Cationic Ring Opening Polymerization Operating at Any Wavelengths and under Low Light Intensity Sources. *Molecules* 2015, *20*, 7201.

Gruber, H. F. Photoinitiators for Free Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science* 1992, *17*, 953.

Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Burget, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings* 2003, *47*, 16.

Odian, G. *Principles of Polymerization*. 4th ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 2004.

Rodrigues, M. R.; Neumann, M. G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2003, *13*, *4*, 276.

Ferracane, J. L. Resin composite – State of the art. *Dental Materials* 2011, *27*, 29. [CrossRef]

Segreto, D. R; Naufel, F. S.; Brandt, W. C.; Guiraldo, R. D.; Correrssobrinho, L.; Sinhoreti, A. C. Influence of photoinitiators and light sources on the degree of conversion of experimental resin cements. *Brazilian Dental Science* 2015, *18*, *2*, 65.

Lalevée, J.; Peter, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Savary, F. M.; Fouassier, J. P. Subtle Ligand Effects in Oxidative Photocatalysis with Iridium Complexes: Application to Photopolymerization. *Chemistry A European Journal* 2011, *17*, 15027.

Lalevée, J.; Telitel, S.; Xiao, P.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Morlet-Savary, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.P. Metal and metal-free photocatalysts: mechanistic approach and application as photoinitiator of photopolymerization. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2014, *10*, 863.

Xiao, P.; Zhang, J.; Campolo, D.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Copper and Iron Complexes as Visible-Light-Sensitive Photoinitiators of Polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2015, 53, 2673.

Nowak, D.; Ortyl, J.; Borek, I. K.; Kukula, K.; Topa, M.; Popierlarsz, R. Photopolymerization of hybrid monomers Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing* 2017, *67*, 331.

Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley-VCH: Germany, 2012.

Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Germany, 2001.

Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Savary, F. M.; Graff B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radial photopolymerization reactions under soft conditions. *Progress in Polymer Science* 2015, *41*, 32.

Lalevée, J.; Fouassier, J. P.; *Photopolymerisation Initiaing Systems*. Royal Society of Chemistry: London, 2018.

Zhang, J.; Campolo, D.; Dumur, F.; Xiao, P.; Fouassier, J. P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Visible-Light-Sensitive Photoredox Catalysis by Iron Complexes: Applications in Cationic and Radical Polymerization Reactions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2016, *54*, 2247.

Taskin, O. S. T.; Goktepe, I. E.; Khan, M. A. A.; Pispas, S.; Yagci, Y. Polystyrene-b-poly(2-vinyl phenacyl pyridinium) salts as photoinitiators for free radical and cationic polymerizations and their photoinduced molecular associatios. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2014, *285*.

Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Peter, M.; Savary, F. M.; Fouassier, J. P. A Novel Photopolymerization Initiating System Based on an Iridium Complex Photocatalyst. *Macromolecular Rapid Communications* 2011, *32*, 917.

Tehfe, M. A.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Structural Effects in the Iridium Complex Series: Photoredox Catalysis and Photoinitiation of Polymerization Reactions under Visible Lights. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2017, *218*, *18*, 1700192.

Herbert, D., E.; Gilroy, J. B.; Chan, W. Y., Chabanne, L.; Staubitz, A.; Lough, A. J.; Manners, I. Redox-Active Metallomacrocycles and Cyclic Metallopolymers: Photocontrolled Ring-Opening Oligomerization and Polymerization of Silicon-Bridged [1]Ferrocenophanes Using Substitutionally-Labile Lewis as Initiators. *Journal of the American Chemical Society* 2009, *131*, 14958.

Sanderson, C. T.; Palmer, B. J.; Morgan, A.; Murphy, M.; Dluhy, R. A.; Mize, T.; Amster, I. J.; Kutal, C. Classical Metallocenes as Photoinitiators for the Anionic Polymerization of an Alkyl 2-Cyanoacrylate. *Macromolecules* 2002, *35*, 9648.

Chen, M, -H. Update on Dental Nanocomposites. *Journal of Dental Research* 2010, *89*, *6*, 549.

Kamoun, E. A.; Winkel, A.; Eisenburger, M.; Menzel, H. Carboxylated camphorquinone as visible-ligth photoinitiator for biomedical application: Synthesis, characterization and application. *Arabian Journal of Chemistry* 2016, *9*, 745.

Lalevée, J.; Dumur, F.; Mayer, C. R.; Gigmes, D.; Nasr, G.; Tehfe, M. A.; Telitel, S.; Savary, F. M.; Garff, B.; Fouassier, J. P. Photopolymerization of *N*-Vinylcarbazole Usin Visible-Light Harvesting Iridium Complexes as Photoinitiatiors. *Macromolecules* 2012, *45*, *10*, 4134.

Zivic, N.; Zerelli, M. B.; Kermagoret, A.; Dumur, F.; Fouassier, P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Photocatalysts in Polymerization Reaction. *Chemcatchem The European Society for Catalysis* 2016, *8*, 1617.

Tehfe, M-A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Sun, J.; Zhao, J.; Graff, B.; Savary, F. M.; Fouassier, J. P. Iridium complexes incorporating coumarin moiety as catalyst photoinitiators: Towards households green LED bulb and halogen lamp irradiation. *Polymer* 2012, *53*, 2803.

Garra, P.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Al Mousawi, A.; Morlet-Savary, F.13; Dietlin, C.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Copper (Photo)redox Catalyst for Radical Photopolymerization in Shadowed Areas and Access to Thick and Filled Samples. *Macromolecules* 2017, *50*, *10*, 3761.

Tehfe, M-A., Dumur, F.; Telitel, S.; Gigmes, D.; Contal, E.; Bertin, D.; Savary, F. M.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Zinc-based metal complexes as new photocatalysts in polymerization initiating systems. *European Polymer Journal* 2013, *43*, 1040.

Zhang, J.; Campolo, D.; Dumur, F.; Xiao, P.; Fouassier, J. P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Iron Complexes in Visible-Light-Sensitive Photoredox Catalysis: Effect of Ligands on Their Photoinitiation Efficiences. *Chemcatchem The European Society for Catalysis* 2016, *8*, 2227.

Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M-A.; Savary, -M. F.; Fouassier, J. P. Green Bulb Light Source Induced Epoxy Cationic Polymerization under Air Using Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and Silyl Radicals. *Macromolecules* 2010, *43*, 10191.

Wolf, W. J. W.; Lin, T-P.; Grubbs, R. H. Examining the Effects of Monomer and Catalyst Structure on the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Ring -Opening Metathesis Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* 2019, 141, *44*, 17796.

Rozenel, S. S.; Azpilcueta, C. R.; Leonar, M. M. F.; Chávez, J. P. F. R.; Frade, L. O.; Bedolla, C. A.; Martin, E. Ruthenium tris bipyridine derivatives and their photocatalytic activity in [4+2] cycloadditions. A, experimental and DFT study. *Catalysis Today* 2018, *310*, 2. [CrossRef]

Breloy, L.; Brezová, V.; Grzechnik, B-. A.; Presset, M.; Yildirim, M. S.; Yilmaz, I.; Yagci, Y.; Versace, D-L. Visible Light Anthraquinone Functional Phthalocyanine Photoinitiator for Free-Radical and Cationic Polymerizations. *Macromolecules*, 2020, *53*, 1, 112.

Benson, E. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. Synthesis and Characterization of 6,6'-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-2,2'-bipyridine(tripbipy) and its Complexes of the Late First Row Transitions Metals. *Inorganic Chemistry* 2010, *49*, *4*, 1458.

Mokbel, H.; Anderson, D.; Plenderleith, R.; Dietlin, C.; Savary, M-. F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions using "G1" copper complex as photoredox catalyst: Applications of free radical/cationic hybrid photopolymerizations in the composites and 3D printing fields. *Progress in Organic Coatings* 2019, *132*, 50.

Xiao, P.; Dumur, F.; Zhang, J.; Fouassier, J. P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. Copper Complexes in Radical Photoinitiating Systems: Applications to Free Radical and Cationic Polymerization upon Visible LEDs. *Macromolecules* 2014, *47*, 12, 3837.

Telitel, S.; Dumur, F.; Campolo, D.; Poly, J.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Iron Complexes as Potential Photocatalysts for Controlled Radical Photopolymerizations: A Tool Modifications and Patterning of Surfaces. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2016, *54*, 702.

Paul, R. B. P.; Kelly, J. M.; Pepper, D. C. Photoinduced anionic polymerization of cyanoacrylates using substituted pyridine pentacarbonyl complexes of tungsten or chromium. *Polymer* 1997, 38, *8*, 2011.