

Juliana Soine Penning* (IC), Marcelo Priebe Gil (PQ)

Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS, Brasil

*e-mail: julianapenning@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Devido às preocupações com o meio ambiente e o esgotamento de recursos fósseis, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para substituir materiais à base de petróleo por polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis.¹ Nesse contexto, encontram-se os polilactatos (PLA), obtidos a partir de monômeros derivados de fontes renováveis como beterraba e açúcar.² Um dos métodos de obtenção desse polímero é a polimerização por abertura de anel (PAA),³ onde diversas classes de complexos podem ser utilizados. Sistemas baseados em metais tais como Ca, Mg, Zn e Al⁴ têm recebido especial atenção devido à baixa toxicidade e estereosseletividade.

OBJETIVOS

Descrever a síntese e caracterização de complexos de alumínio contendo ligantes tridentados pirazol-imina-fenolato e analisar sua reatividade frente as reações de PAA de lactídeos (*rac*-lactídeo e *L*-lactídeo) nas quais o álcool benzílico ou isopropílico foram utilizados como iniciador/agente de transferência de cadeia.

RESULTADOS

Tabela 1. Polimerização por abertura de anel do *rac*-La e *L*-La utilizando os precursores catalíticos Al1-Al3.^a

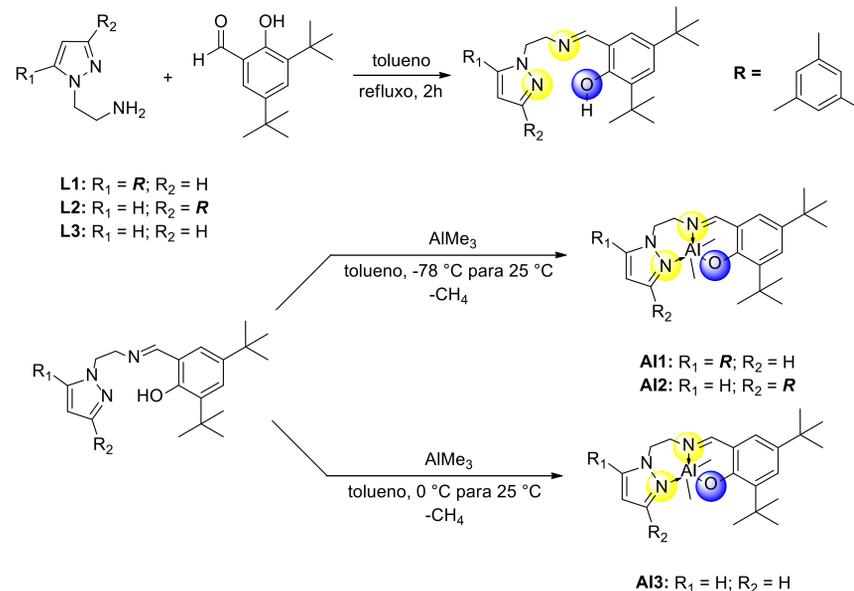
Entrada	Cat.	Monômero	ROH	[La]/[Al]/[OH]	t ^b (h)	Conv. ^c (%)	$\bar{M}_{n,teo.}^d$ (g mol ⁻¹)	$\bar{M}_{n,GPC}^e$ (g mol ⁻¹)	$\bar{M}_{n,RMN}^f$ (g mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n^g	Pm ^h
1	Al1	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:1	18	92	13 356	5601	4608	1,14	0,55
2	Al1	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:5	19	94	2815	2247	1822	1,26	0,61
3	Al1	<i>rac</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:1	18	85	12 300	10 318	---	1,25	0,56
4	Al1	<i>rac</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:5	19	84	2479	3725	2457	1,20	0,57
5	Al2	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:1	18	96	13 932	5173	4108	1,83	0,59
6	Al2	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:5	19	98	2930	1574	1673	1,99	0,56
7	Al2	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:10	19	97	1504	1039	1081	1,59	0,63
8	Al2	<i>rac</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:1	18	95	13 740	15 649	---	2,04	0,58
9	Al2	<i>rac</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:5	19	97	2853	7607	2760	1,66	0,61
10	Al3	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:1	18	95	13 788	9544	6108	1,29	0,66
11	Al3	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:5	19	96	2872	3340	2508	1,53	0,60
12	Al3	<i>rac</i> -La	BnOH	100:1:10	19	97	1504	2010	1744	1,58	0,62
13	Al3	<i>rac</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:1	18	95	13 815	12 754	---	1,67	0,54
14	Al1	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:1	18	85	12 348	5996	5251	1,27	---
15	Al1	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:5	19	90	2700	1321	1349	1,36	---
16	Al1	<i>L</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:10	19	33	535	930	---	1,17	---
17	Al2	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:1	18	96	13 932	3833	2877	1,22	---
18	Al2	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:5	19	93	2786	1089	1031	1,31	---
19	Al2	<i>L</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:10	19	27	448	1298	---	1,19	---
20	Al3	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:1	18	100	14 508	7171	9108	1,32	---
21	Al3	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:5	19	97	2878	1505	1908	1,30	---
22	Al3	<i>L</i> -La	BnOH	100:1:10	19	100	1548	956	1441	1,30	---
23	Al3	<i>L</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:1	18	100	14 460	20 149	8700	1,81	---
24	Al3	<i>L</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:5	19	96	2821	8506	2940	2,15	---
25	Al3	<i>L</i> -La	<i>i</i> PrOH	100:1:10	19	90	1365	5486	1228	1,46	---

^aCondições gerais: em massa, a 130°C. ^bOs tempos de reação não foram otimizados. ^cConversão do monômero determinado por RMN ¹H da mistura reacional logo após o término da reação. ^d \bar{M}_n calculada a partir da razão $[La]_0/[OH]_0$ x conversão do monômero x $\bar{M}_{La} + \bar{M}_{OH}$, com $\bar{M}_{La} = 144$ g mol⁻¹, $\bar{M}_{BnOH} = 108$ g mol⁻¹ e $\bar{M}_{iPrOH} = 60$ g mol⁻¹. ^eDeterminado por GPC em THF vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). ^fDeterminado por RMN ¹H a partir do polímero precipitado 5 vezes em diclorometano/pentano. ^gDistribuição da massa molar calculada a partir dos traços de GPC. ^hProbabilidade de ligação *meso* determinada por experimentos de RMN ¹H desacoplado dos grupos metila.

CONCLUSÃO

Os complexos sintetizados, Al1-Al3, foram ativos na polimerização por abertura de anel de lactídeos em reações realizadas em massa a 130 °C, independentemente da quantidade e do tipo de álcool (1-10 equivalentes; álcool benzílico ou isopropílico). Foram obtidos polímeros com altas conversões (exceto para os precursores Al1 e Al2 associados ao *i*PrOH na polimerização do *L*-La) e com distribuição de massa molar relativamente estreita. Também, foi observado que com o aumento da quantidade de álcool diminui a massa molar dos polímeros, indicando que ele atua como agente de transferência de cadeia nesses sistemas catalíticos.

PARTE EXPERIMENTAL



Esquema 1. Preparação dos ligantes e seus complexos de alumínio.

Esses compostos foram obtidos em altos rendimento e caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C.

REFERENCIAS

- Guillaume, S. M.; Carpentier, J-F. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 898.
- Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.*, **2000**, 12(23), 1841.
- Pinole, A.; De Maio, N.; Press, K.; Venditto, V.; Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C.; Kolb, M.; Lamberti, M. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2157.
- Zaitsev, K. V.; Piskun, Y. A.; Oprunenko, Y. F.; Karlov, S. S.; Zaitseva, G. S.; Vasilenko, I. V.; Churakov, A. V.; Kostjuk, S. V. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 1237.

AGRADECIMENTOS