

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 obtidos a partir de fontes renováveis.¹ Nesse contexto, encontra-se o polilactato (PLA), obtido a partir de monômeros derivados de fontes renováveis como a beterraba e o milho.² Um dos métodos de obtenção desse polímero é a polimerização por abertura de anel (PAA),³ onde sistemas baseados em Zn estão recebendo especial atenção por serem derivados de um material barato, não tóxico e estereosseletivo.⁴

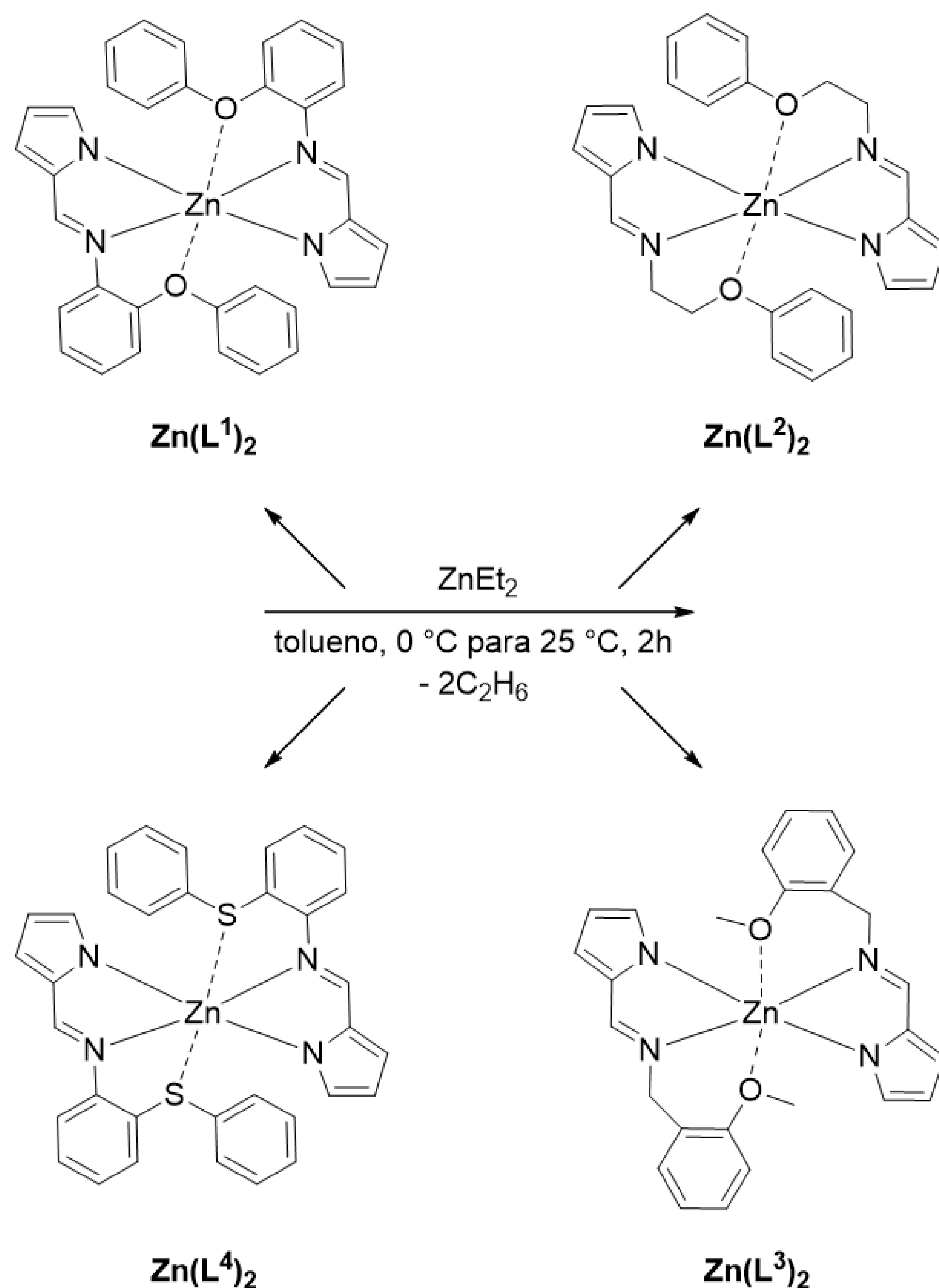
Considerando a importância desse tema, esse trabalho tem como objetivos sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de zinco contendo ligantes pirrol-imina a fim de avaliar sua habilidade catalítica em promover a PAA do *rac*-lactídeo, nas quais o álcool benzílico foi utilizado como iniciador/agente de transferência de cadeia.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos pré-ligantes:

Foram sintetizados conforme o método descrito na literatura.^{5,6}

Síntese dos precursores catalíticos:



Esses compostos foram obtidos em altos rendimentos e caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, ESI-HRMS (Zn(L²)₂) e difração de raios X de monocristal (Zn(L¹)₂ e Zn(L³)₂).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

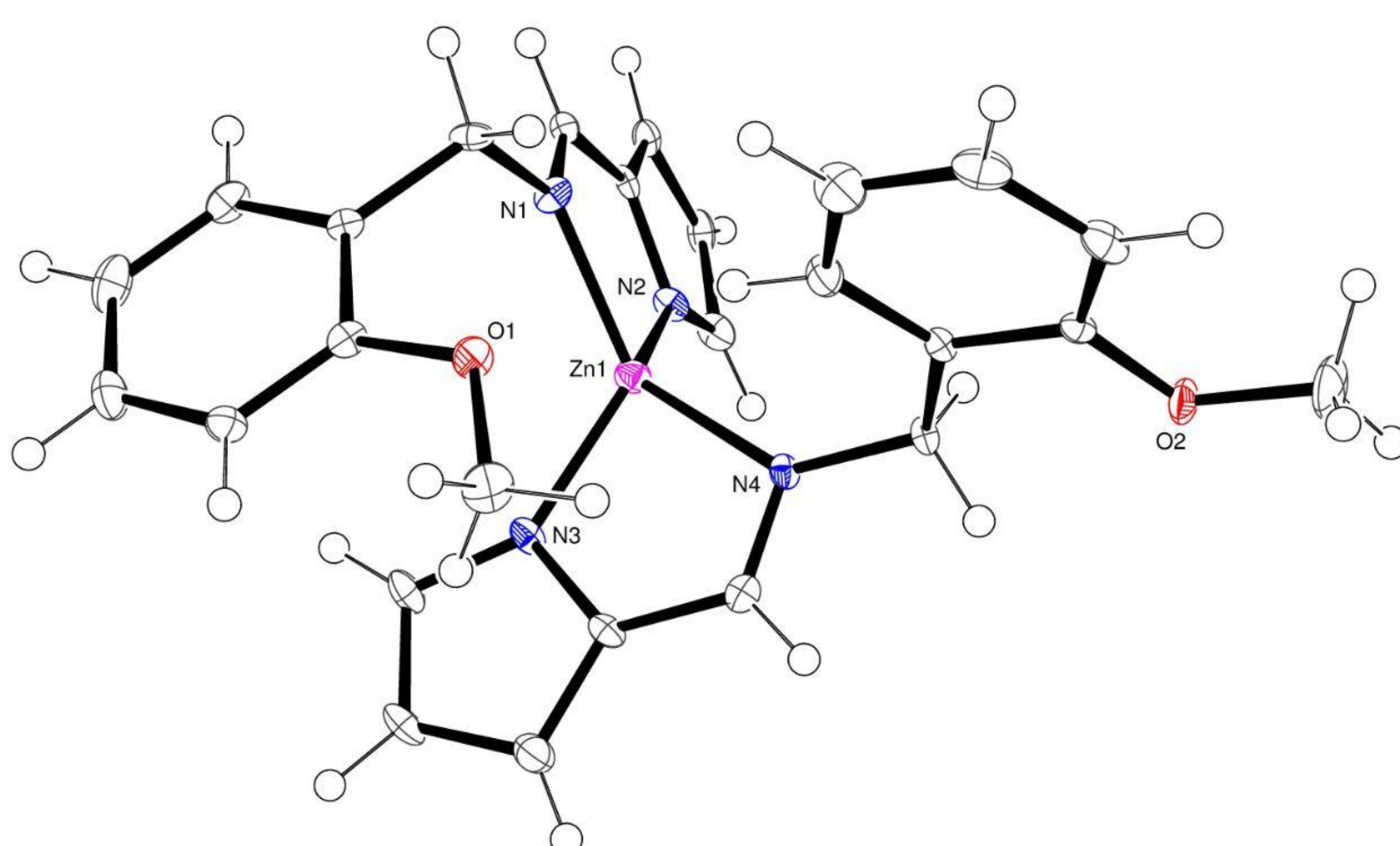


Figura 1. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo Zn(L³)₂.

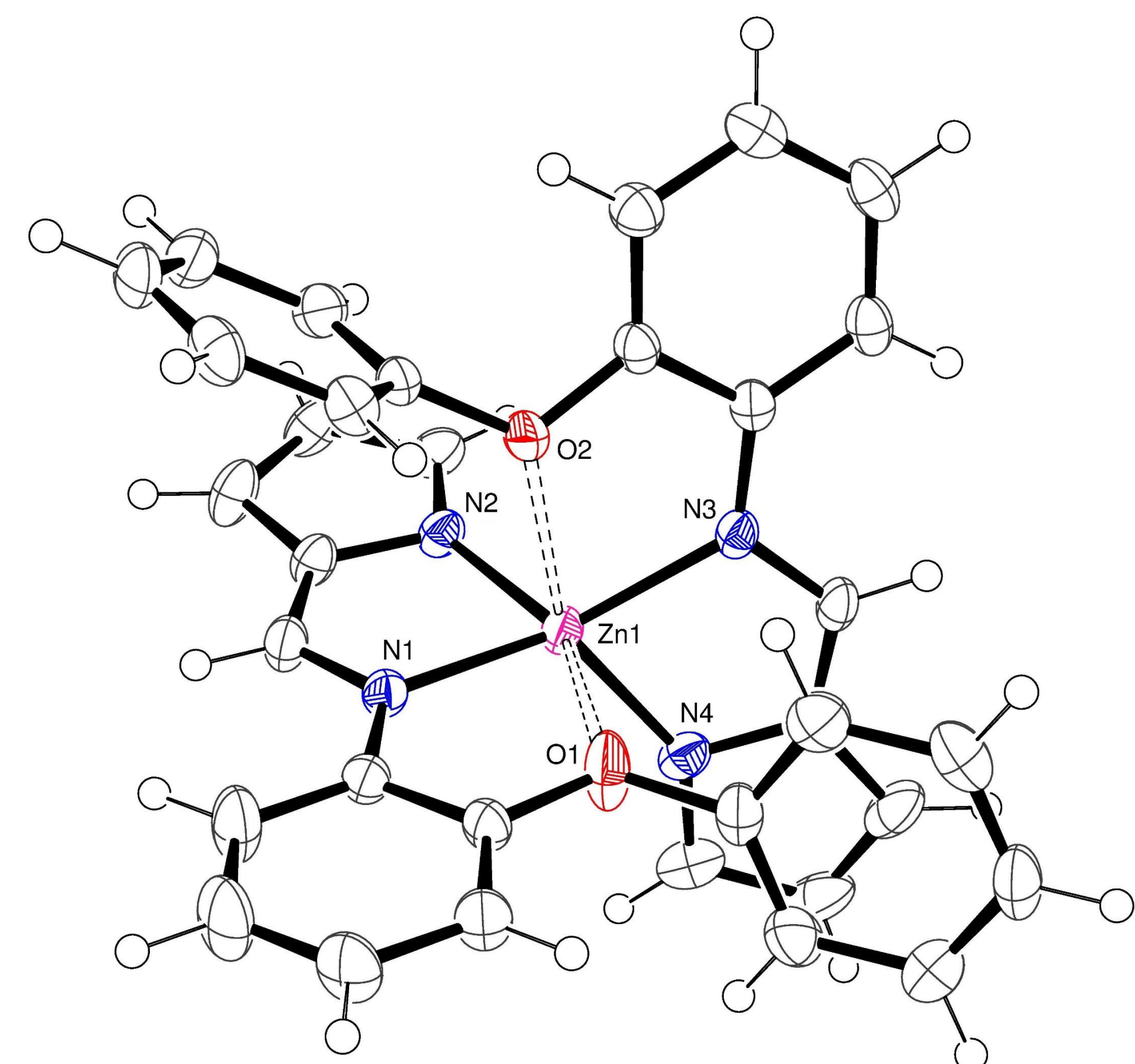


Figura 2. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo Zn(L¹)₂.

Tabela 1. Polimerização do *rac*-La utilizando os precursores catalíticos Zn(L¹)₂ - Zn(L⁴)₂.^a

Ent.	Cat.	t ^b (h)	Conv. ^c (%)	\bar{M}_n , GPC ^d (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_n , RMN ^e (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n ^f	P _r ^g
1	Zn(L ¹) ₂	96	>99	10 479	10 608	1,56	0,54
2 ^h	Zn(L ¹) ₂	1	76	15 104	---	1,44	0,56
3	Zn(L ²) ₂	48	97	10 589	13 028	1,92	0,59
4 ^h	Zn(L ²) ₂	1	94	16 624	18 108	1,92	0,58
5	Zn(L ³) ₂	48	92	9153	9768	1,65	0,63
6 ^h	Zn(L ³) ₂	1	95	15 324	---	1,90	0,51
7	Zn(L ⁴) ₂	96	63	2400	9324	2,46	0,58
8 ^h	Zn(L ⁴) ₂	1	70	7287	9648	1,49	---

^aCondições gerais: tolueno, [rac-La] = 1,0 mol.L⁻¹, 80 °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 experimental determinado por GPC em THF vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). ^e \bar{M}_n experimental determinado por RMN ¹H a partir do polímero precipitado 3 vezes, no mínimo, em diclorometano/pentano. ^fDistribuição da massa molar calculada a partir dos traços de GPC. ^gProbabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta, determinada por experimentos de RMN ¹H desacoplado dos grupos metila. ^hEm massa, ou seja, livre de solventes, 130 °C.

CONCLUSÃO

Os complexos sintetizados, Zn(L¹)₂ - Zn(L⁴)₂, em associação com o álcool benzílico foram ativos em reações de polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo, em reações realizadas em solução e em massa. Foram obtidos polímeros com altas conversões e valores de massa molar experimental em boa concordância com os valores calculados. A partir dos valores de Pr, observa-se que ocorreu a formação de polímeros de cadeias com tendência à heterotaticidade.

REFERENCIAS

- Guillaume, S. M.; Carpentier, J-F. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 898.
- S. Bian; S. Abbina; Z. Lu; E. Kolodka; G. Du, *Organometallics* **2014**, 33, 2489.
- Pinole, A.; De Maio, N.; Press, K.; Venditto, V.; Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C.; Kolb, M.; Lamberti, M. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2157.
- C. Fliedel; V. Rosa; F. M. Alves; A. M. Martins; T. Avilés; S. Dagorne, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12376.
- A. C. Pinheiro; T. Roisnel; E. Kirillov; J-F. Carpentier; O. L. Casagrande, Jr *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16073.
- A. C. Pinheiro; A. H. Virgili; T. Roisnel; E. Kirillov; J-F. Carpentier; O. L. Casagrande Jr, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 91524.

AGRADECIMENTOS