

Complexos de zinco contendo ligantes tridentados pirrol-imina empregados na polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona

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

Poliésteres alifáticos sintéticos como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) têm recebido grande atenção devido às suas propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e permeabilidade.¹ Para a obtenção do PCL, o método de Polimerização por Abertura de Anel é empregado, onde diversas classes de complexos podem ser utilizadas.² Nesse sentido, sistemas baseados em Zn^{II} estão sendo aplicados por esse ser um metal não tóxico e biocompatível.³

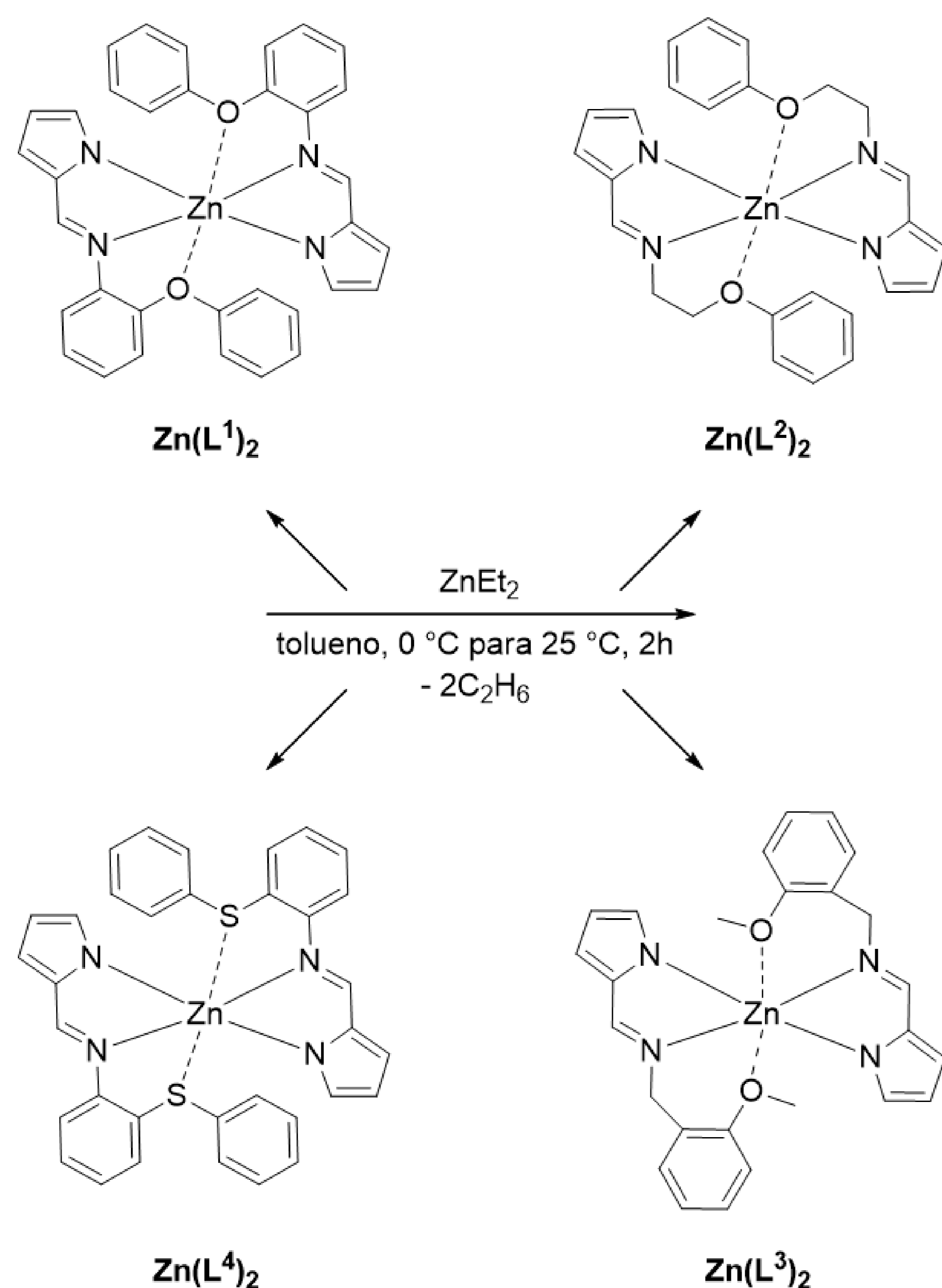
Considerando a importância do tema, este trabalho descreve a síntese e a caracterização de complexos de Zn^{II} contendo ligantes pirrol-imina e posterior aplicação frente a reações de polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona. Nós discutimos o desempenho desses compostos, avaliando o papel do ligante e os parâmetros experimentais sobre a atividade.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos pré-ligantes:

Foram sintetizados conforme o método descrito na literatura.^{4,5}

Síntese dos precursores catalíticos:⁶



Esses compostos foram obtidos em altos rendimentos e caracterizados por RMN de 1H e ^{13}C , ESI-HRMS ($Zn(L^2)_2$) e difração de raios X de monocristal ($Zn(L^1)_2$ e $Zn(L^3)_2$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

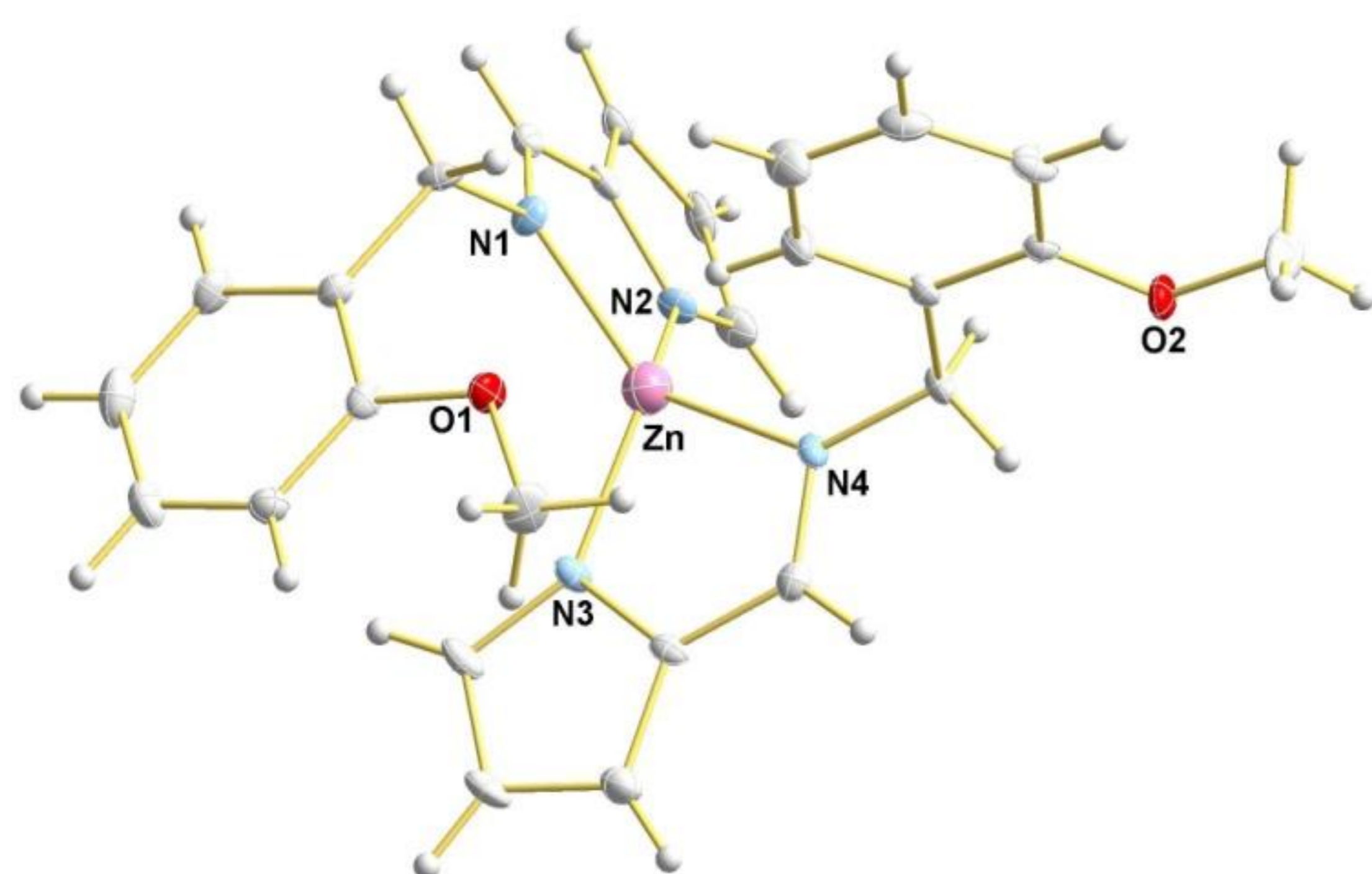


Figura 1. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $Zn(L^3)_2$.

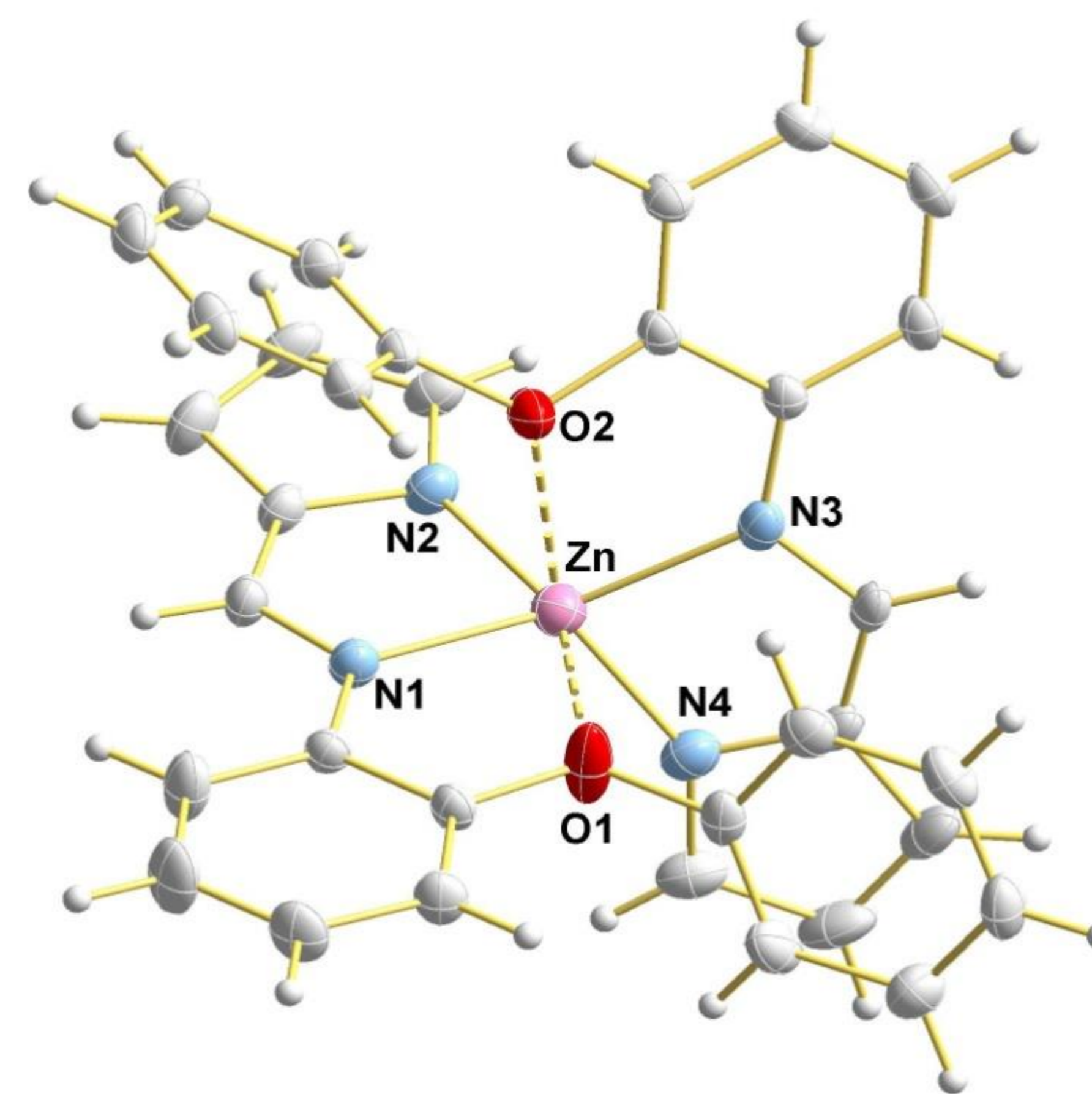


Figura 2. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo $Zn(L^1)_2$.

Tabela 1. Polimerização do PCL utilizando os precursores catalíticos $Zn(L^1)_2$ - $Zn(L^4)_2$.^a

| Ent. | Cat. | T (°C) | t ^b (h) | Conv. ^c (%) | \overline{M}_n , GPC ^d (g.mol ⁻¹) | \overline{M}_n , RMN ^e (g.mol ⁻¹) | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^f |
|----------------|-------------|--------|--------------------|------------------------|--|--|--|
| 1 | $Zn(L^1)_2$ | 80 | 25 | 96 | 6518 | 8261 | 1,14 |
| 2 ^h | $Zn(L^1)_2$ | 130 | 1 | 98 | 7776 | 11522 | 1,47 |
| 3 | $Zn(L^2)_2$ | 80 | 48 | 74 | 2560 | --- | 1,33 |
| 4 ^h | $Zn(L^2)_2$ | 130 | 1 | 70 | 4444 | 6449 | 1,23 |
| 5 | $Zn(L^3)_2$ | 80 | 22 | 60 | 6085 | 5815 | 1,28 |
| 6 ^h | $Zn(L^3)_2$ | 130 | 1 | 33 | 2199 | 1451 | 1,22 |
| 7 | $Zn(L^4)_2$ | 80 | 22 | 76 | 8300 | 9620 | 1,03 |
| 8 ^h | $Zn(L^4)_2$ | 130 | 1 | 98 | 5663 | 291 | 1,64 |

^aCondições gerais: tolueno, $[rac-La] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. ^bOs tempos de reação não foram otimizados. ^cConversão do monômero determinado por RMN 1H da mistura reacional logo após o término da reação. ^d \overline{M}_n experimental determinado por GPC em THF vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). ^e \overline{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.

CONCLUSÃO

Os complexos sintetizados, $Zn(L^1)_2$ - $Zn(L^4)_2$, em associação com o álcool benzílico foram ativos em reações de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona, 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.

REFERENCIAS

- Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S.; J. Polym. Environ., **2011**, 19, 637.
- a) Kong, W.-L.; Wang, Z.-X.; Dalton Trans., **2014**, 43, 9126. b) Mazzeo, M.; Tramontano, R.; Lamberti, M.; Pione, A.; Milione, S.; Pellicchia, C.; Dalton Trans., **2013**, 42, 9338.
- a) Fliedel, C.; Rosa, V.; Alves, F. M.; Martins, A. M.; Aviles, T.; Dagonne, S.; Dalton Trans., **2015**, 44, 12376. b) D'Auria, I.; Tedesco, C.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C.; Dalton Trans., **2017**, 46, 12217
- 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.
- Caovilla, A.; Penning, J. S.; Pinheiro, A. C.; Hild, F.; Stieler, R.; Dagonne, S.; Casagrande Jr., O. L.; Gil, M. P.; J. Organometal. Chem., **2018**, 863, 95.

AGRADECIMENTOS