

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE MONÔMEROS  
CÍCLICOS POR CATALISADORES À BASE DE ZINCO**

•

Andrieli Dias Martins

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, agosto de 2020.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE MONÔMEROS  
CÍCLICOS POR CATALISADORES À BASE DE ZINCO**

Andrieli Dias Martins

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra Michèle Öberson de Souza em colaboração com Samuel Dagne apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2020.

## AGRADECIMENTOS

*À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza, pela orientação e apoio que foram fundamentais e possibilitaram a realização desta tese. Obrigada pelos ensinamentos, conselhos, oportunidades e confiança depositada em mim durante todo esse período.*

*À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade de aprendizado de excelência e pelo ambiente propício à evolução e crescimento pessoal e profissional.*

*À CAPES e ao CNPQ pela bolsa concedida e pelo auxílio financeiro.*

*À Universidade de Estrasburgo pela oportunidade de aprendizado durante o período de doutorado sanduíche na França.*

*Gostaria de agradecer o Dr. Samuel Dagorne, Pesquisador sênior do CNRS, no Instituto de Química da Universidade de Strasbourg – França por ter me acolhido e orientado no seu Laboratório no período março de 2016 a fevereiro de 2017.*

*Agradeço igualmente o Dr. Pierre de Fremont pertencendo ao mesmo Laboratório do que o Dr. Samuel Dagorne, por ter dado apoio no dia a dia no desenvolvimento de minhas atividades experimentais.*

*Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise pela convivência ao longo desses últimos anos, foram muitos colegas, e cada um teve sua importância.*

*Agradeço aos colegas Bruna, Aline, Anderson, Yuri por tornarem meus dias mais alegres no laboratório, pelo apoio e amizade.*

*Aos professores do Laboratório de Reatividade e Catálise por me inspirar na ciência e por terem me acolhido durante todos esses anos.*

*À minha família pelo suporte e incentivo em todos os momentos de minha vida para que eu concretizasse meus objetivos.*

*Agradeço os amigos que se fizeram presentes na minha vida de alguma forma, seja a quilômetros de distância ou nas proximidades, em especial, ao Cristian, a Juliana Gabriel, a Thayara que ouviram meus desabaços, me incentivaram e pela amizade.*

*Agradeço aos meus colegas de laboratório na França pela boa convivência durante o intercâmbio e pela colaboração, em especial a Rosita que foi uma grande amiga nesse período.*

*Agradeço também a essas pessoas que se fizeram presentes em momentos difíceis, Bárbara, e Ismael, Marlene, pelo encorajamento e pelas conversas.*

*A todos aqueles que colaboraram para a realização desse trabalho e a todos aqueles que de alguma forma me impulsionaram a alcançar mais esse degrau.*

*“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.” — Abraham Lincoln*

*À minha família e  
In memoriam do meu pai,  
Ântonio Gilmar Martins*

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1	POLI (L-LACTÍDEO) .....	3
2.2	POLICARBONATO DE TRIMETILENO.....	4
2.3	POLICAPROLACTONA .....	5
2.4	MÉTODOS POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS CÍCLICOS .....	6
2.4.1	Polimerização por Abertura de Anel (ROP).....	6
2.4.2	Coordenação-Inserção em Polimerização de Abertura do Anel .....	8
2.4.3	Sistemas Catalíticos Utilizados em ROP.....	10
2.4.4	Catalisador Comercial – Octoato de Estanho .....	12
2.4.5	Catalisadores de Zinco .....	12
3.	OBJETIVOS .....	19
3.1	OBJETIVO GERAL .....	19
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	20
4.1	PROCEDIMENTOS GERAIS.....	20
4.2	SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE ZINCO.....	21
4.2.1	Síntese do Complexo $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ .....	21
4.2.2	Síntese do Complexo $[Zn(OCOPh)_2 \cdot 2H_2O]$ .....	22
4.2.3	Síntese do Complexo $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$ .....	22
4.2.4	Síntese do Complexo $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ .....	23
4.2.5	Síntese do Complexo $[Zn(bpy)(OCOPh)_2]$ .....	23
4.3	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO .....	24
4.3.1	Polimerização em Massa .....	24
4.3.2	Polimerização em Solução .....	24
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	25
4.4.1	Análise Elementar .....	25
4.4.2	Ressonância Magnética Nuclear .....	25
4.4.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
4.4.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	25
4.4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	26
4.4.6	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	26

4.4.7	Cálculos de Conversão, Massa Molar Teórica (Mn, teo.) e Massa Molar Corrigida (Mn, corr.).....	26
4.4.8	Espectrometria de massa por ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-TOF) .....	28
4.5	ESTUDO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO .....	29
4.6	ESTUDO APLICANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT) .....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE ZINCO .....	30
5.1.1	Análise Elementar .....	30
5.1.2	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	30
5.1.3	Espectroscopia no Infravermelho .....	32
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR RMN.....	35
5.3	POLIMERIZAÇÃO DO L-LACTÍDEO .....	37
5.3.1	Testes catalíticos .....	37
5.3.1	Estudo Cinético da Polimerização do L- lactídeo .....	40
5.3.2	Caracterização do PLLA por MALDI-TOF .....	45
5.3.3	Análise das Propriedades Térmicas dos Polímeros.....	48
5.3.4	Estudos por DFT do Mecanismo da ROP do Lactídeo .....	50
5.4	POLIMERIZAÇÃO DO TMC.....	55
5.4.1	Testes catalíticos .....	55
5.4.1	Estudo Cinético da Polimerização do TMC .....	58
5.3.2	Caracterização do PTMC por MALDI-TOF .....	63
5.5	POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ - caprolactona .....	64
5.5.1	Caracterização do PCL por MALDI-TOF.....	68
5.6	COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS.....	69
5.6.1	Propriedades Catalíticas .....	69
5.6.2	Proposta de Mecanismo para a ROP .....	73
6.	CONCLUSÕES .....	77
6.1	Conversão do LLA .....	78
6.2	Conversão do TMC .....	79
6.3	Conversão da $\epsilon$ -CL.....	79
7.	PERSPECTIVAS .....	81
8.	REFERÊNCIAS.....	83
9.	ANEXOS .....	90



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estereoisômeros do lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona).....	4
<b>Figura 2.</b> Estrutura do carbonato de trimetileno.....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura da $\epsilon$ -caprolactona .....	5
<b>Figura 4.</b> Estruturas dos poliésteres e policarbonatos obtidos por ROP de monômeros cíclicos. R= OH. ....	7
<b>Figura 5.</b> Exemplo de mecanismo de coordenação-inserção do monômero lactídeo .....	8
<b>Figura 6.</b> Reações envolvidas na polimerização do lactídeo: abertura do anel, propagação e reações colaterais (transesterificação e transferência de cadeia).....	9
<b>Figura 7.</b> Estrutura do octoato de estanho $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , alumínio isopropóxido $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ e lactato de zinco (II) $\text{Zn}(\text{Lact})_2$ .....	11
<b>Figura 8.</b> Estrutura para o iniciador de $\text{Sn}(\text{Oct})$ formado na presença de reagentes próticos.12	
<b>Figura 9.</b> Complexos representativos de $\text{Zn}(\text{II})$ neutros e catiônicos de ligantes $\beta$ -diiminato (a) fenoxiamina (b) bis (fosfinoiminina) (c) e bis (aril) acenaftenoquinonodiimina (d) como catalisadores eficientes em ROP.....	13
<b>Figura 10.</b> Complexos de zinco contendo ligante $\beta$ -diimina por coates e Gibson.....	14
<b>Figura 11.</b> Complexo de zinco pirazolil-zinco, bis (3,5-dimetilpirazol) de zinco (II) .....	14
<b>Figura 12.</b> Complexos de zinco alquil suportados por ligantes bidentados do tipo N, N-BIAN (bisaril/alquil-acenaftenoquinonodiiminas).....	15
<b>Figura 13.</b> Complexos de ariloxi-zinco.....	17
<b>Figura 14.</b> Estrutura dos complexos de zinco objetos deste estudo: o bis(acetato)bipiridina de zinco ou $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , o bis(acetato)trimetilenodiamina de zinco ou $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , o bis(benzoato)bipiridina de zinco ou $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ e o bis(benzoato)trimetilendiamina .....	18
<b>Figura 15.</b> Reação de síntese de $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ .....	22
<b>Figura 16.</b> Reação de síntese do hidróxido benzoato de zinco. ....	22
<b>Figura 17.</b> Reação de síntese de $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ .....	23
<b>Figura 18.</b> Reação de síntese de $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ .....	23
<b>Figura 19.</b> Reação de síntese de $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ .....	24
<b>Figura 20.</b> Tipo de coordenação do grupo carboxilato ao zinco .....	34
<b>Figura 21.</b> RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) do PLLA .....	36
<b>Figura 22.</b> RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) do PTMC .....	36
<b>Figura 23.</b> RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) do PCL.....	37

<b>Figura 24.</b> Polimerização por abertura do anel do L-lactídeo .....	38
<b>Figura 25.</b> Conversão em função do tempo para a polimerização do L-lactídeo usando os complexos $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ e $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ . (Condições: 100 equiv. de L-lactídeo em relação ao catalisador, $[LA]_0 = 1\text{ M}$ , solvente: tolueno, $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	41
<b>Figura 26:</b> $\ln(M_0/M_t)$ em função do tempo de polimerização do L-lactídeo em PLA usando os complexos $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ e $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ . (Condições: 100 equiv. of L-lactídeo em relação ao catalisador, $LLA_0 = 1\text{ M}$ , tolueno, $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	42
<b>Figura 27.</b> Representação do $M_n$ e de PDI do PLA em função da variação da conversão do monômero LLA na presença do catalisador $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. L-lactídeo, $[\text{monômero}]_0 = 1\text{ M}$ , tolueno, $110\text{ }^\circ\text{C}$ .....	43
<b>Figura 28.</b> Representação do $M_n$ e de PDI do PLA em função da variação da conversão do monômero LLA na presença do catalisador $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. em relação ao catalisador L-lactídeo, $[\text{monômero}]_0 = 1\text{ M}$ , tolueno, $110\text{ }^\circ\text{C}$ .....	44
<b>Figura 29.</b> GPC do PLA preparado com de $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. de L-lactídeo, $110\text{ }^\circ\text{C}$ , tolueno, 53% de conversão, 4h) .....	44
<b>Figura 30.</b> Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PLA sintetizado com $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ (entrada 11, Tabela 11).....	46
<b>Figura 31.</b> Espectros MALDI-TOF obtidos para o PLA sintetizado com $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ (entrada 9, Tabela 11).....	47
<b>Figura 32.</b> Termograma DSC de PLA segundo aquecimento (entrada 13, Tabela 11) .....	48
<b>Figura 33.</b> Curva termogravimétrica e sua derivada para o PLA sintetizado .....	49
<b>Figura 34.</b> Estruturas envolvidas no ataque do lactídeo por um ligante acetato. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	51
<b>Figura 35.</b> Estrutura formada com $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ , uma molécula de lactídeo e uma molécula de água. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações). * para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina são coordenados ao centro metálico Zn e que a nuvem eletrônica desses ligantes é deslocalizada (não há duplas ligações). .....	52
<b>Figura 36.</b> O_TS1 correspondendo ao ataque nucleofílico da água do ligante acetato. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	53

<b>Figura 37.</b> Estrutura o_I2 ilustrando o ataque nucleofílico da água no anel lactídeo. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	53
<b>Figura 38.</b> Estado intermediário o_I3, melhor conformação da estrutura o_I2. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	54
<b>Figura 39.</b> Estado de transição o_TS3 correspondendo à abertura do anel lactídeo. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	54
<b>Figura 40.</b> Estado intermediário o_I4, obtido após a conformação do estado de transição o_ts3. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações) .....	55
<b>Figura 41.</b> Polimerização por abertura do anel do TMC.....	56
<b>Figura 42.</b> Conversão de TMC em função do tempo para a reação ROP catalisada por [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ], e [Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ].....	60
<b>Figura 43:</b> Ln(M <sub>0</sub> /M <sub>t</sub> ) em função do tempo de polimerização do TMC em PTMC usando os complexos [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ] e [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]. (Condições: 100 equiv. do TMC em relação ao catalisador, TMC <sub>0</sub> = 1 M, tolueno, 120 °C).....	60
<b>Figura 44.</b> Representação de Mn e de PDI do PTMC em função da variação da conversão do monômero TMC na presença de [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]. Condições: 100 equivalente carbonato de trimetileno em relação ao catalisador, [monômero] <sub>0</sub> = 1M, 120 °C .....	61
<b>Figura 45.</b> GPC do PTMC preparado com de [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]. Condições: 100 equiv. de carbonato de trimetileno, 120 °C, sem solvente, 85% de conversão, 35 min.....	62
<b>Figura 46.</b> Curva termogravimétrica e sua derivada para o PTMC sintetizado.....	62
<b>Figura 47.</b> Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PTMC sintetizado com [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ] (entrada 30, Tabela 17).....	63
<b>Figura 48.</b> ROP da ε- CL utilizando complexos de zinco como catalisadores.....	64
<b>Figura 49.</b> GPC do PCL preparado com de [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]. Condições: 100 equiv. de caprolactona, 120 °C, sem solvente, 44 % de conversão, 24h.....	67
<b>Figura 50.</b> Curva termogravimétrica e sua derivada para o PCL sintetizado.....	67
<b>Figura 51.</b> Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PCL sintetizado com [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ] (entrada 39, tabela 19).....	68

<b>Figura 52.</b> GPC do TMC sintetizado com Sn(Oct) <sub>2</sub> . Condições: 100 equiv. de TMC, 120°C, tolueno, 95 % de conversão, 2h).....	72
<b>Figura 53.</b> GPC do LLA sintetizado com Sn(Oct) <sub>2</sub> . Condições: 100 equiv. de TMC, 110°C, tolueno, 95 % de conversão, 2h).....	72
<b>Figura 54.</b> Mecanismo via coordenação inserção proposto para a polimerização do L-lactídeo com o catalizador [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ] ou [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]. L representa o ligante tmen ou bpy; para simplificar, somente um ligante acetato foi representado no mecanismo. ....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de sistemas catalíticos (catalisadores de zinco mais co-catalisador) ativos na ROP do L-lactídeo, carbonato de trimetileno (TMC) e $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL). A conversão (conv.), e as propriedades do polímero são reportadas para cada sistema (massa molar numérica ( $M_n$ ) e a dispersão (PDI)).	16
<b>Tabela 2.</b> Lista dos reagentes utilizados e proveniência	20
<b>Tabela 3.</b> Principais parâmetros das rotas de síntese dos complexos de zinco para a obtenção dos complexos de zinco empregados nesse estudo	21
<b>Tabela 4.</b> Sinais de $^1\text{H}$ RMN usados para estimar a conversão de monômero em polímero.	27
<b>Tabela 5.</b> Fatores de correção para os polímeros	28
<b>Tabela 6.</b> Análise elementar dos complexos $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ com valores teóricos e experimentais	30
<b>Tabela 7.</b> Atribuições das principais bandas de infravermelho para os compostos $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ .	32
<b>Tabela 8.</b> Atribuições das bandas $\text{COO}^-$ experimentais e o valor da diferença $\delta$ experimental para os complexos $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$	35
<b>Tabela 9.</b> Resultados das reações de polimerização do L-lactídeo empregando $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ como catalisador.	39
<b>Tabela 10.</b> Resultados das reações de polimerização do L-lactídeo empregando $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ como catalisador.	39
<b>Tabela 11.</b> Resultados cinéticos das reações de polimerização do L-lactídeo usando $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ .	40
<b>Tabela 12.</b> Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos	45
<b>Tabela 13.</b> Valores da energia envolvida ( $\Delta G$ , variação da energia livre de Gibbs) determinada após a adição do lactídeo a um ligante nitrogenado dos complexos de zinco $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ .	50
<b>Tabela 14.</b> Polimerização do TMC catalisada por $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ em tolueno.	56
<b>Tabela 15.</b> Polimerização do TMC catalisada por $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ em massa à 120 °C	57
<b>Tabela 16.</b> Polimerização do TMC catalisada por $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ em tolueno à 120 °C	58

<b>Tabela 17.</b> Resultados cinéticos das reações de polimerização do TMC com [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ] .....	59
<b>Tabela 18.</b> Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos .....	63
<b>Tabela 19.</b> Comparação da polimerização do PCL usando quatro diferentes catalisadores: [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ] .....	65
<b>Tabela 20.</b> Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos .....	69
<b>Tabela 21.</b> Comparação da atividade dos catalisadores ativos para ROP do monômero LLA.... .....	70
<b>Tabela 22.</b> Comparação da atividade dos catalisadores [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ], [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ], [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ] e [Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ] para o monômero: TMC .....	70
<b>Tabela 23.</b> Comparação da atividade dos catalisadores [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ] e [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ] para o monômero ε-caprolactona .....	70
<b>Tabela 24.</b> Comparação do sistema catalítico com os catalisadores Sn(OAc) <sub>2</sub> e Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> para a polimerização do LLA e do TMC .....	71
<b>Tabela 25.</b> Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero TMC na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco contendo o ligante tmen .....	73
<b>Tabela 26.</b> Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco ligante tmen.....	74
<b>Tabela 27.</b> Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante 2,2-bipiridina ou de complexos de zinco.....	74

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

(OCOPh) <sub>2</sub>	bis(benzoato)
Ar	argônio
BPA	bisfenol-A
bpy	bipirina
CaH <sub>2</sub>	hidreto de cálcio
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
CHCA	$\alpha$ -ciano-4-hidroxi-cinâmico
CHN	análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DLA	D-lactídeo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
$\epsilon$ -CL	caprolactona
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GE	General Eletrics
GPC	cromatografia de permeação de gel
Hm	monômero
HMF	hidroximetil furfural
Hp	polímero
KOH	hidróxido de potássio
LA	lactídeo
LLA	L-lactídeo
M	metal
MALDI-TOF	Espectrometria de massa por ionização e dessorção a laser assistida por matriz
ML	ligação metal ligante de um complexo organometálico
Mn	massa molar numérica média
Mn <sub>corr</sub>	massa molar corrigida
Mn <sub>GPC</sub>	massa molar obtida experimentalmente a partir da análise de GPC
MOH	massa molar da hidroxila
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
OAc	acetato
PCL	policaprolactona

PCs	policarbonatos
PDI	distribuição de massa molar, polidispersividade
PLA	poli (L-lactídeo)
PPA	polimerização por abertura de anel
PTMC	policarbonato de trimetileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN <sup>13</sup> C	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C
RMN <sup>1</sup> H	espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio
ROP	<i>ring-opening polymerization</i> (polimerização por abertura do anel)
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
T <sub>m</sub>	temperatura de fusão
TMC	carbonato de trimetileno
tmen	tetrametiletilenodiamina
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
X <sub>c</sub>	grau de cristalinidade
Zn	zinco
<i>M<sub>n</sub>, teo</i>	massa molar calculada a partir do RMN <sup>1</sup> H do polímero bruto
<i>M<sub>w</sub></i>	massa molar ponderal média
<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	distribuição de massa molar
<i>T<sub>c</sub></i>	temperatura de cristalização
<i>T<sub>g</sub></i>	temperatura de transição vítrea



## RESUMO

O estudo testou de forma inédita complexos de zinco obtidos por uma rota de síntese simples, o bis (acetato) tetrametiletilenodiamina de zinco  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ , o bis (benzoato) tetrametiletilenodiamina de zinco  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$ , o bis (acetato) bipyridina de zinco  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  e o bis (benzoato) bipyridina de zinco  $[Zn(bpy)(OCOPh)_2]$  na reação de polimerização, conduzida com e sem solvente, por polimerização por abertura de anel (ROP) de três monômeros, o L-lactídeo (LLA), o carbonato de trimetileno (TMC) e a  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) produzindo respectivamente os polímeros PLLA, PTMC e PCL. Esses polímeros são atraentes devido às suas propriedades biodegradáveis e biocompatíveis e suas aplicações na indústria biomédica e farmacêutica. Todos os complexos que são estáveis ao ar se mostraram ativos na polimerização desses três monômeros na ausência de solvente, o que representa uma vantagem considerável, quando se pensa em aplicação industrial. Os estudos de DFT e de MALDI-TOF aplicados à polimerização do LLA mostraram o papel essencial do ligante acetato e a participação de água, presente em traços no meio reacional no mecanismo de polimerização. O estudo cinético mostrou que há um tempo de indução para que as polimerizações, de primeira ordem em relação à concentração de monômero, iniciem. Os resultados mais significativos foram: produção de PLLA com massa molar de  $28,500 \text{ g.mol}^{-1}$  (PDI de 1,28) obtido com o  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ ; a conversão praticamente total do TMC na ausência de solvente e em uma hora de reação catalisada por  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ ,  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$  ou  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ ; a polimerização da  $\epsilon$ -CL com  $Zn(bpy)(OAc)_2$  correspondeu à maior conversão (47%), levando o polímero com  $9,212 \text{ g.mol}^{-1}$  e um PDI de 1,5, correspondendo a uma polimerização relativamente controlada e uma dispersidade que pode ser considerada estreita.

**Palavras-chave:** Polimerização por abertura de anel, ésteres cíclicos de carbonato, diamina de zinco; bipyridina de zinco, polimerização em massa, poli L-lactídeo), policarbonato de trimetileno, policaprolactona

## ABSTRACT

The study unprecedentedly tested neutral zinc complexes obtained through simple synthesis, zinc bis(acetate) tetramethylethylenediamine  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , zinc bis(benzoate) tetramethylethylenediamine  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , zinc bis(acetate)bipyridine  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  and zinc bis(benzoate)bipyridine  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  in the by ring-opening polymerization (ROP) conducted with and without solvent, of three monomers, L-lactide (LLA), trimethylene carbonate (TMC) and  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) producing the PLLA, PTMC and PCL polymers respectively. These polymers are attractive due to their biodegradable and biocompatible properties and their applications in the biomedical and pharmaceutical industry. All complexes that are stable in the air are active in the polymerization of these three monomers in the absence of solvent, which represents a considerable advantage when considering an industrial application. The DFT and MALDI-TOF studies applied to the polymerization mechanism of LLA, showed the essential role of the acetate ligand and the water-trace amount. The kinetic study showed that there is an induction time and the polymerization is a first order reaction with respect to the monomer. The most significant results obtained are: the production of PLLA obtained with  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  with a molar mass of  $28,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and a PDI of 1,28, a high polydispersity, resulting of a controlled polymerization; the almost total conversion of TMC in the absence of solvent and in one reaction-time catalyzed by  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  or  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ; the polymerization of  $\epsilon$ -CL with  $\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2$  corresponding to the highest conversion (47%), leading to a polymer with  $9,212 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and a PDI of 1,5, corresponding to a relatively controlled polymerization and a polydispersity one that can be considered narrow.

**Keywords:** Ring-opening polymerization, cyclic carbonate esters, zinc diamine; zinc bipyridine, bulk polymerization, polylactide, polymethylcarbonate, polycaprolactone.

# 1. INTRODUÇÃO

A demanda pela produção industrial de polímeros biodegradáveis em substituição aos polímeros de origem petroquímica é de grande interesse devido aos danos ambientais relacionados à base petroquímica.<sup>1</sup> Essa conscientização ambiental aumentou a necessidade na busca de novos catalisadores e processos para a síntese de polímeros de natureza biodegradável e renovável, como por exemplo, na polimerização de ésteres cíclicos como o L-lactídeo, o  $\epsilon$ -caprolactona e o carbonato de trimetileno. O PLA aparece como o mais proeminente deles na atualidade. Podemos destacar algumas aplicações desses poliésteres e policarbonatos como, embalagens ecológicas, peças automotivas, construção e têxtil, filamentos de impressão 3D, equipamentos eletrônicos. Além destas, aplicações na indústria biomédica e farmacêutica.<sup>2-4</sup>

Historicamente, as reações de polimerização por abertura de anel despertaram interesse considerável ao longo dos últimos anos.<sup>3</sup> Essas reações são realizadas, geralmente, com catalisadores envolvendo metais. O PLA é produzido industrialmente por meio da polimerização por abertura de anel (ROP), do inglês *ring-opening polymerization*, do L-lactídeo (LLA) utilizando o octoato de Sn (II) como catalisador.<sup>3,4</sup> No entanto, devido à toxicidade associada a esse composto de estanho, a sua substituição continua sendo um grande desafio industrial. Muitos estudos estão sendo efetuados para síntese de novos iniciadores / catalisadores baseados em metais para produzir poliésteres ou policarbonatos similares ou melhores que os conhecidos. Por exemplo, a ROP de ésteres cíclicos ou carbonatos pode ser feita usando complexos de metais oxofílicos, tais como os dos grupos 1-4, Zn (II), grupo 13 e metais de terras raras.<sup>5,6</sup>

É relatado na literatura o uso de complexos de  $\beta$ -dicetinato de zinco (II) como iniciadores ou catalisadores para a ROP de  $\epsilon$ -caprolactonas e lactídeo. Foi demonstrada a capacidade desses complexos de iniciar a ROP desses monômeros com controle da estereoregularidade do polímero e excelente atividade.<sup>6,7</sup>

Alcóxidos metálicos baseados em zinco têm sido empregados na ROP de ésteres e lactonas cíclicas devido à sua alta acidez de Lewis, baixo custo, facilidade de síntese e baixa toxicidade.<sup>8</sup> Embora existam sistemas catalíticos que polimerizam o lactídeo de forma controlada, a ROP do TMC com baixa dispersividade (PDI < 1,5) é raramente descrita na literatura. Catalisadores para a ROP de ésteres cíclicos à base de zinco têm recebido atenção considerável, uma vez que esse metal é abundante na natureza, de baixa toxicidade e biocompatível.<sup>9,10</sup> Questões como o controle da estrutura polimérica ainda permanecem sendo

um desafio, e, portanto, a necessidade de desenvolver catalisadores que possam produzir poliésteres com peso molecular desejável e distribuição de peso molecular estreita continua sendo um desafio.<sup>11</sup>

Inicialmente, apresenta-se, neste estudo, o estado da arte relacionado aos polímeros PLA, TMC e PCL quanto a suas sínteses, principais características, métodos de polimerização, aspectos relacionados ao mecanismo e aos principais sistemas catalíticos desenvolvidos pela comunidade acadêmica e sistema industrial. Nesta seção, atenta-se, de modo particular, à polimerização por abertura de anel e aos catalisadores à base de zinco.

Na sequência, expõem-se os objetivos, as metodologias empregadas e os resultados correspondentes do estudo relacionado ao desenvolvimento de novos sistemas catalíticos à base de zinco para produzir os polímeros PLLA, TMC e PCL pela reação ROP dos ésteres cíclicos LLA, TMC e  $\epsilon$ -CL. São descritos a síntese e a caracterização de quatro complexos mononucleares de zinco, o bis (acetato) tetrametilenodiamina de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , o bis (benzoato) tetrametilenodiamina de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , o bis (acetato) bipyridina de zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e o bis (benzoato) bipyridina de zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , assim como suas propriedades catalíticas na polimerização dos monômeros LLA, TMC e  $\epsilon$ -CL.

Igualmente, detalham-se os estudos cinéticos sobre a polimerização do LLA e PTMC. Para elucidar o mecanismo de reação, desenvolveram-se estudos por Teoria Funcional da Densidade, relacionados ao modo de abertura do anel do LLA na presença dos catalisadores testados nesta pesquisa. A discussão do conjunto de dados, tendo como suporte a literatura,<sup>12,13</sup> permitirá concluir este estudo, evidenciando as principais características dos sistemas catalíticos estudados e as condições nas quais eles foram eficientes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ROP surgiu como uma das maneiras mais eficientes de produzir polímeros sustentáveis. Esta, no que tange a lactonas e lactídeos, tem sido investigada extensivamente nos últimos 40 anos, devido à sua versatilidade em produzir uma variedade de polímeros. Carothers e colaboradores foram os primeiros em explorar a ROP para lactonas, anidridos e carbonatos.<sup>14</sup> Os principais estudos sobre a ROP de lactonas e carbonatos cíclicos têm foco na síntese e catálise, novos monômeros ou nas propriedades e aplicações dos poliésteres e policarbonatos sustentáveis resultantes.<sup>15</sup>

Esses polímeros, que são materiais leves, fortes e baratos, também possuem propriedades como biocompatibilidade e condutividade que possibilitam aplicações para a medicina regenerativa, dispositivos eletrônicos e células solares.<sup>16,17</sup>

Polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de fontes renováveis como amido, celulose, proteínas, borracha natural e monossacarídeos, extraídos de plantas como cana-de-açúcar e milho, os quais podem ser transformados em monômeros, incluindo o lactídeo, carbonato de trimetileno e a caprolactona para síntese de PLLA, PTMC e PCL, respectivamente.<sup>1-3</sup> Entre essas classes de biopolímeros, os policarbonatos foram os menos estudados na literatura. Os poliésteres lineares alifáticos são os mais estudados e particularmente o PLA.

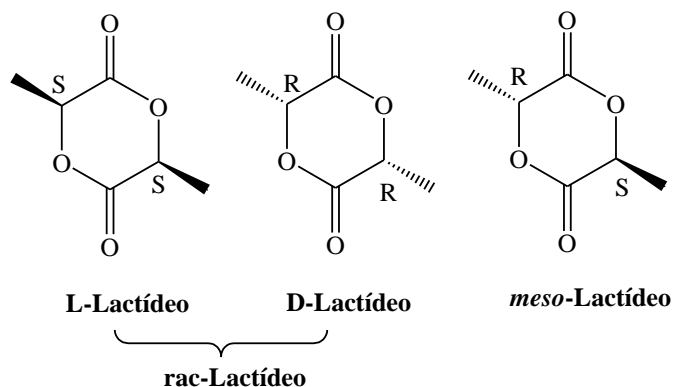
### 2.1 POLI (L-LACTÍDEO)

O poli L-lactídeo (PLA) pode ser preparado por policondensação direta de ácido láctico, mas o processo é mais bem controlado por polimerização de abertura de anel de lactídeo.

O lactídeo é um diéster cíclico de seis membros produzido a partir da desidratação do ácido láctico, esse último é produzido por fermentação da biomassa (em particular glicose e sacarose), portanto um recurso renovável.<sup>17</sup> O ácido láctico (ácido di-hidroxi-propríônico) (lactídeo) é um hidróxi-ácido com um átomo de carbono assimétrico que existe em três em três configurações devido à presença de dois estereocentros dentro do anel de seis membros, conforme mostrado abaixo, Figura 1.

O LLA e o DLA são enantiômeros que compreendem o rac-lactídeo.<sup>18</sup> A polimerização de lactídeos LLA ou DLA pode produzir polímeros isotáticos na ausência de

epimerização, enquanto o rac-lactídeo forma polímeros atáticos amorfos e sem controle do estereocentro, sendo inapropriado para aplicação comercial.<sup>19,20</sup> O PLLA é um polímero semicristalino (~37% de cristalinidade) e o grau de cristalinidade depende da massa molecular e dos parâmetros de processamento do polímero. O PLLA possui temperatura de transição vítrea de 60-65 °C e temperatura de fusão de cerca de 175 °C.<sup>21</sup>



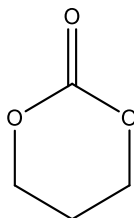
**Figura 1.** Estereoisômeros do lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona)<sup>18</sup>

## 2.2 POLICARBONATO DE TRIMETILENO

A história dos policarbonatos (PCs) remonta ao final do século XIX e início do século XX. Em 1953, as empresas Bayer e General Eletrics (GE) produziram, independentemente e de forma inovadora, policarbonatos à base de bisfenol-A (BPA), com diversas aplicações em engenharia, o que mudou o cenário das indústrias que o fabricavam. Tradicionalmente, os policarbonatos aromáticos dominam o mercado do PCs, devido às numerosas aplicações, que vão desde viseiras de capacete para astronautas da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) até telefones celulares e transportadores humanos *Segway* (diciclo), por causa de sua alta resistência ao calor e ao impacto, clareza, excelente moldabilidade e estabilidade dimensional.

Nos últimos anos, policarbonatos alifáticos se tornaram mais populares em aplicações na engenharia biomédica, em virtude de sua biocompatibilidade, baixa citotoxicidade e biodegradabilidade.<sup>22</sup> Os PCs aromáticos são, geralmente, sintetizados via forgênio e bisfenol-A.<sup>23</sup> Mas, os PCs alifáticos, normalmente, são produzidos via polimerização por abertura de anel, levando a uma ampla gama de PCs alifáticos com pesos moleculares moderados a altos, sem formação e remoção de quaisquer subprodutos após as etapas de polimerização.<sup>24</sup> Dentre os PCs alifáticos, o policarbonato de trimetileno é obtido pela

polimerização do carbonato de trimetileno (TMC), o qual é considerado um monômero de base biológica, uma vez que o material de partida para sua obtenção, o 1,3-propanodiol que pode ser obtido de carboidratos vegetais.<sup>25</sup> A estrutura do TMC é mostrada na Figura 2 a seguir.

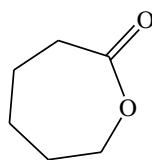


**Figura 2.** Estrutura do carbonato de trimetileno

O PTMC é um poliéster alifático elastomérico, que apresenta excelente flexibilidade e resistência mecânica fraca, e tem sido investigado para aplicações em materiais de implantes para regeneração de tecidos moles. Adicionalmente, o PTMC é hidrofóbico e não cristalino, exibindo uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) no intervalo de -20 a -30 °C.<sup>17</sup> As propriedades desses polímeros podem ser ajustadas por processos de copolimerização, empregando como monômero o lactídeo, o glicosídeo e a caprolactona, a fim de conferir rigidez às cadeias poliméricas.

### 2.3 POLICAPROLACTONA

A  $\epsilon$ -CL (Figura 3) é um éster de anel de sete membros que pode ser produzida a partir de açúcares via 5-(hidroximetil) furfural (5-HMF), que pode ser obtido por desidratação da frutose, glicose ou manose, bem como diretamente da celulose.<sup>17</sup>



**Figura 3.** Estrutura da  $\epsilon$ -Caprolactona

A PCL é um poliéster semicristalino de grande interesse de estudo, pois pode ser produzida por meio de um monômero relativamente barato, a  $\epsilon$ -caprolactona. A PCL é altamente processável e é solúvel em uma ampla gama de solventes orgânicos, tem baixo

ponto de fusão (55–60 °C) e transição vítrea na temperatura (-60 °C),<sup>1</sup> tendo a capacidade de formar misturas miscíveis com uma ampla gama de polímeros, tais como o PTMC ou PLA.<sup>19</sup>

Há duas vias principais para produzir a PCL: a policondensação de um ácido hidroxicarboxílico (o ácido 6-hidroxihexanóico) e a ROP da  $\epsilon$ -CL, sendo esta a mais empregada.<sup>26</sup> O etilhexanoato de estanho (II) (ou octoato de estanho) é o catalisador mais utilizado para o ROP do  $\epsilon$ -CL. Isto se deve à sua eficiência, sua disponibilidade no mercado, seu fácil manuseio e pelo fato de ser solúvel nos solventes orgânicos mais usados.

Como será mencionado no decorrer desta pesquisa, esse catalisador deve ser aplicado juntamente com um composto nucleofílico (usualmente um álcool), para iniciar a reação. A principal desvantagem relacionada ao emprego do octoato de estanho é que ele requer alta temperatura reacional, o que leva a reações paralelas, como a esterificação intra e intermolecular, aumentando a dispersidade do material.<sup>27</sup>

## 2.4 MÉTODOS POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS CÍCLICOS

Os poliésteres e policarbonatos biodegradáveis podem ser obtidos por diferentes rotas: policondensação, processo enzimático ou por polimerização de abertura do anel (ROP) de monômeros do tipo ésteres e carbonatos cíclicos como L-lactídeo, carbonato de trimetileno e  $\epsilon$ -caprolactona. Os dois métodos mais eficientes em termos de taxa de produção e massa molecular para síntese destes polímeros são:

- a) Reação de policondensação - envolve a remoção de água de condensação pelo uso de solvente sob alto vácuo e alta temperatura. Em geral, é a rota menos dispendiosa, mas em um sistema isento de solventes, é difícil alcançar altas taxas de produção e geralmente produz polímeros de baixa massa molar.<sup>28</sup>
- b) Reação de polimerização por abertura do anel (ROP) - envolve a abertura do anel de um monômero cíclico na presença de um catalisador metálico.

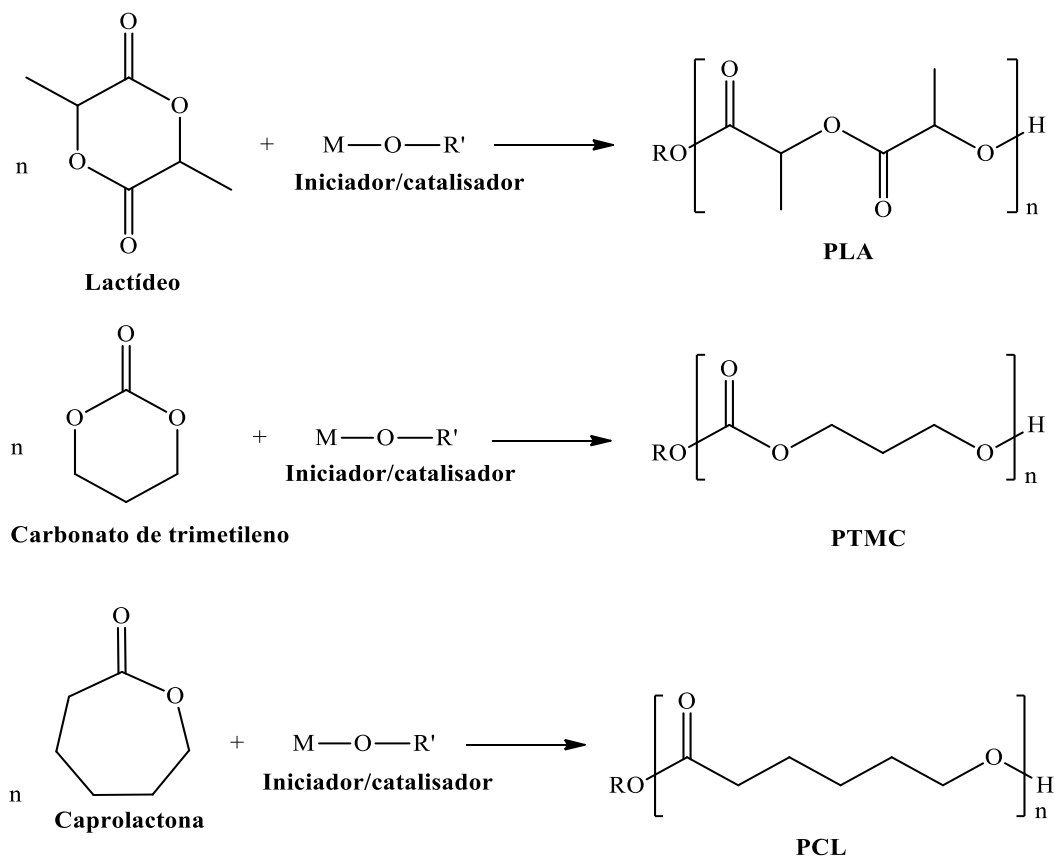
O processo que envolve uma ROP é o mais utilizado, a fim de obter poliésteres com alta massa molar e baixa dispersidade.<sup>29</sup>

### 2.4.1 Polimerização por Abertura de Anel (ROP)

Um poliéster é formado por uma reação de polimerização após ésteres cíclicos (monômeros) reagirem com um catalisador ou iniciador. O caminho de reação para a



polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos é representado na Figura 4.<sup>3</sup> A abertura do anel pode ser conduzida em polimerização em massa (sem solvente) ou em solução, sendo necessária a presença de um catalisador para iniciar a polimerização. Essas reações permitem condições de temperatura amenas em curtos períodos de tempo. Além disso, não é necessário que sejam eliminados os subprodutos de baixa massa molecular (como a água).



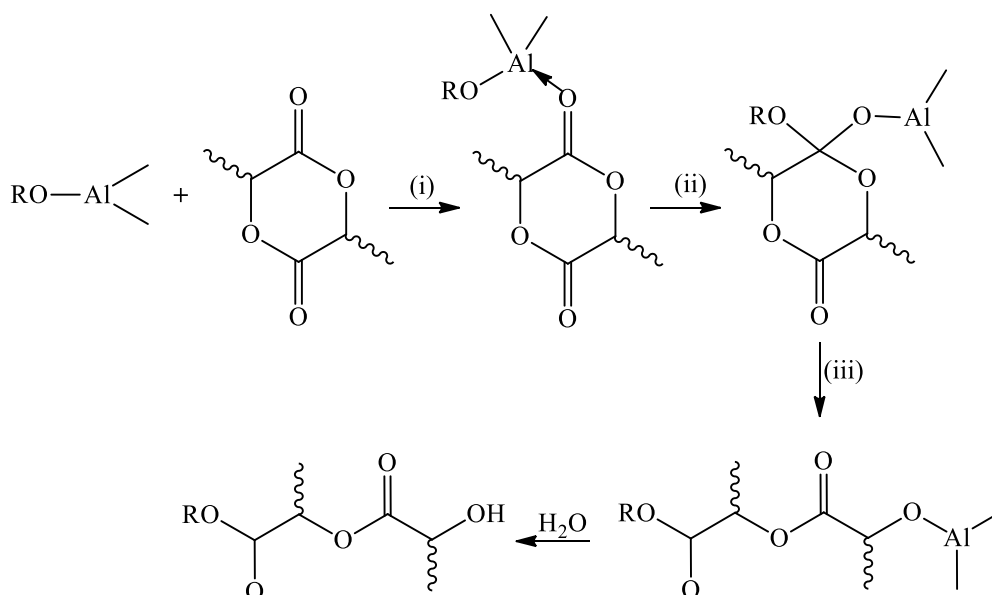
**Figura 4.** Estruturas dos poliésteres e policarbonatos obtidos por ROP de monômeros cíclicos.

A polimerização de abertura do anel de ésteres cíclicos pode ocorrer por diferentes mecanismos, tais como: aniônico, catiônico, monômero ativado, coordenação-inserção.<sup>30, 31</sup>

A ROP *via* mecanismo catiônico não favorece a obtenção de PLA com alta massa molecular. A polimerização *via* mecanismo aniônico pode ocasionar baixo controle e distribuição de peso molecular. O mecanismo ROP *via* coordenação-inserção é tipicamente empregado na polimerização do lactídeo principalmente com o uso de metais e será abordado a seguir.

## 2.4.2 Coordenação-Inserção em Polimerização de Abertura do Anel

O mecanismo de coordenação-inserção para a polimerização de ésteres cíclicos foi descrito pela primeira vez em 1971, por Dittrich e Schulz. Em 1980, Kricheldorf e Teyssie reportaram pela primeira vez a polimerização do lactídeo utilizando  $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$  como catalisador.<sup>32</sup> O mecanismo de coordenação-inserção para catalisar o monômero cíclico envolve as seguintes etapas: (i) coordenação do monômero para o centro metálico ácido de Lewis (ii) inserção do monômero em uma das ligações do metal-alcóxido através da adição nucleofílica (iii) abertura do anel por clivagem acil-oxigênio e (iv) hidrólise da ligação de oxigênio metálico e a inserção contínua de monômero (Figura 5).<sup>32</sup>



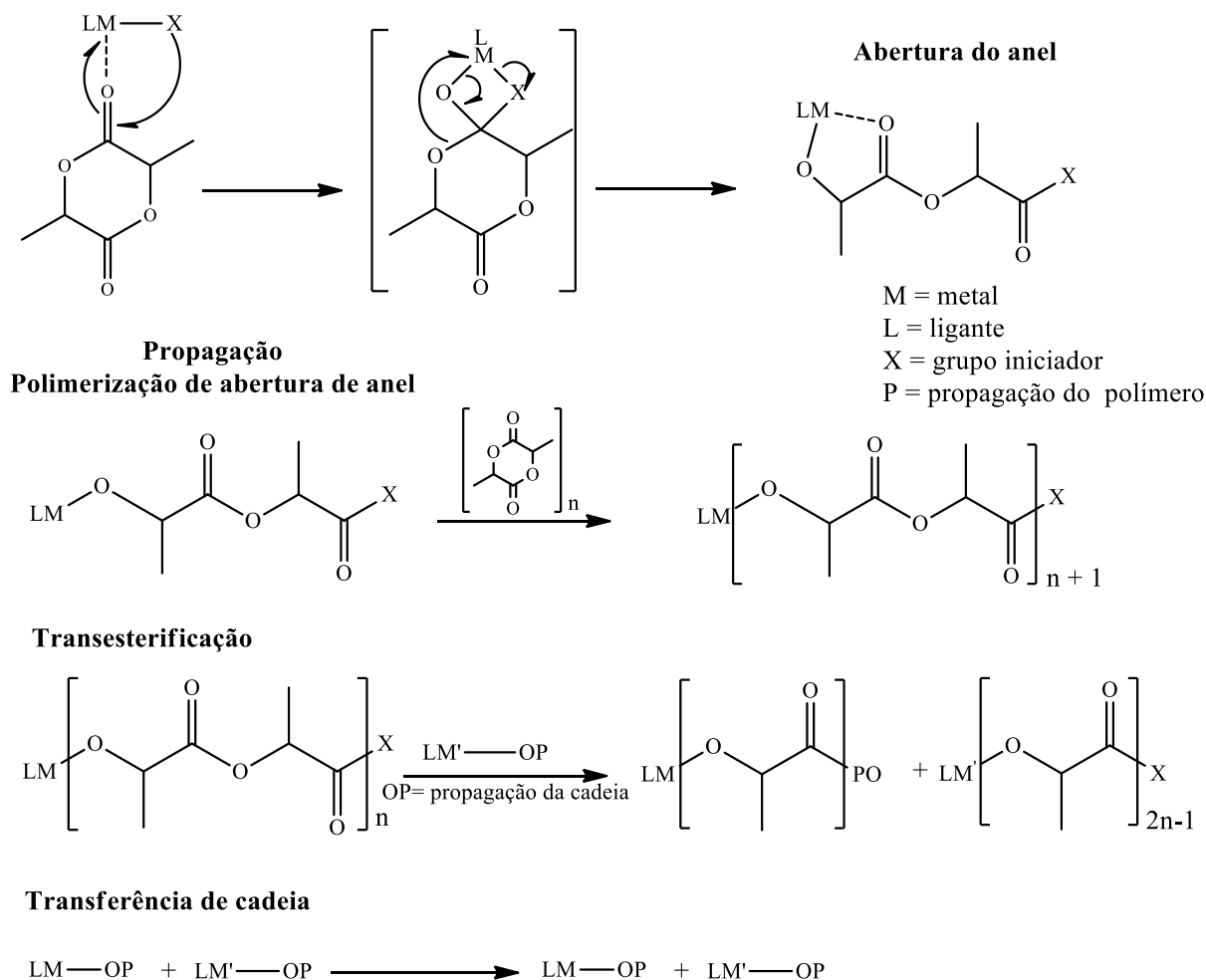
**Figura 5.** Exemplo de mecanismo de coordenação-inserção do monômero lactídeo<sup>33</sup>

Essa rota via coordenação-inserção tem potencial para oferecer estereosseletividade e controle do peso molecular dos polímeros produzidos.<sup>34</sup>

### 2.4.2.1 Mecanismo Envolvido na Polimerização de Abertura de Anel do Lactídeo

O mecanismo da ROP será tratado a seguir para facilitar o caso particular da polimerização do LLA, sendo que essa descrição pode ser facilmente estendida para os demais monômeros. As principais reações envolvidas na polimerização do LLA são apresentadas na Figura 6, onde ML representa o centro metálico (M) ligado a um ligante (L). A primeira etapa da reação envolve a coordenação da molécula de LLA pelo seu oxigênio

cetônico. Ocorre a ativação do carbono cetônico por ataque nucleofílico pelo ligante nucleofílico X. Esse processo leva a abertura do anel e a geração de uma ligação metal alcóxido. A etapa de iniciação é tipicamente provocada por  $X = OH, OR$ , onde R é geralmente um grupo alquil ou amida. A etapa de propagação envolve a inserção de uma nova molécula de LLA e a regeneração da ligação metal-alcóxido e assim sucessivamente.<sup>20,35</sup>



**Figura 6.** Reações envolvidas na polimerização do lactídeo: abertura do anel, propagação e reações colaterais (transesterificação e transferência de cadeia).<sup>20</sup>

Durante o processo de polimerização pode ocorrer a reação de transesterificação. Normalmente, isso ocorre menos rapidamente do que o encadeamento de monômeros, mas quando a concentração de monômero LA diminui, a transesterificação pode se tornar significativa. A transesterificação leva a um aumento da distribuição do peso molecular, e consequentemente o índice de polidispersidade (PDI) aumentará de 1,0 para 2.<sup>20</sup>

Além da transesterificação, outra reação pode ocorrer em paralelo durante o processo de polimerização, é a reação de transferência em cadeia, que pode acontecer como uma reação bimolecular na qual os dois centros metálicos são ligados por ligantes alcóxidos.

De forma semelhante, a ROP da caprolactona é iniciada por uma função de alcóxido, que reage com a lactona em seu grupo carbonil, levando à formação de um alcóxido na extremidade da cadeia de propagação, que reage sucessivamente com outra molécula de lactona. O passo de propagação é geralmente acompanhado por reações colaterais, representadas principalmente pela retração do alcóxido terminal da ligação éster na cadeia principal do poliéster formado. Essa reação de retração fornece o monômero e também os oligômeros macrocíclicos.<sup>14</sup>

### 2.4.3 Sistemas Catalíticos Utilizados em ROP

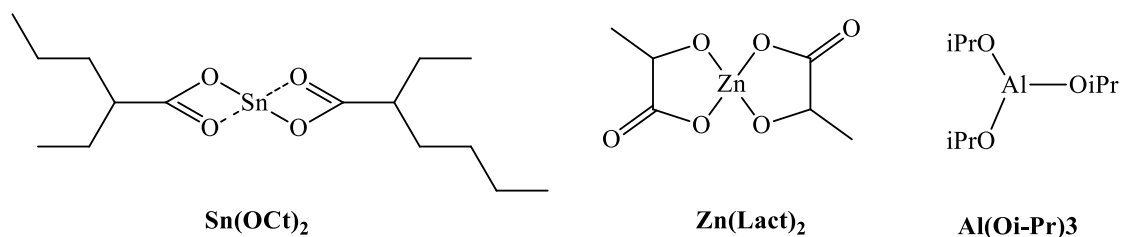
Atualmente, uma grande quantidade de metais (Al, Ca, Mg, Sn, Ti, Zn), lantanídeos e metais de terras raras, tem sido utilizada para a ROP de ésteres cíclicos mediante o mecanismo de coordenação-inserção.<sup>30</sup> Vários complexos metálicos, com metais como Al, Mg, Zn, Ca, Sn e Zr, são usados como catalisadores para a polimerização por abertura de anel (ROP) de monômeros cíclicos. O PLA, por exemplo, com alta massa molecular é mais facilmente polimerizado na presença de metais. A aplicação de catalisadores metálicos em ROP é preferida em função de suas ligações covalentes metal-oxigênio e orbitais *p* ou *d* livres.<sup>4</sup>

Catalisadores não metálicos, de modo geral, têm uma produção ineficiente devido à baixa capacidade de ativação do catalisador. Como resultado, a taxa de transferência é insuficiente para a produção em escala industrial.<sup>3</sup> Obter poliésteres de alto peso molecular, poliésteres com boas propriedades mecânicas não é um processo fácil, por isso, estudos contínuos estão sendo elaborados.

A ROP de ésteres e carbonatos cíclicos é convencionalmente realizada com um catalisador organometálico, o 2-etil-hexanoato de estanho ou octoato de estanho ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), o dioctanoato de dibutilestanho ( $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) ou alcóxidos de alumínio (Al-OR).<sup>36</sup> O octoato de estanho  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  é um dos catalisadores mais empregados, pois possui boa estabilidade, disponibilidade e moderada atividade. No entanto, a liberação à longo prazo de íons estanho desses polímeros e seus efeitos no tecido vivo ainda não foram bem estabelecidos. A toxicidade dos compostos residuais de estanho no polímero pode ser um

potencial problema, especialmente em interesses de aplicação biomédica.<sup>24</sup> São permitidos até 50 ppm de Sn para que não apresente toxicidade para esse tipo de aplicação.<sup>29</sup>

Existem poucos sistemas catalisadores/iniciadores específicos para a ROP de carbonatos cíclicos porque a reatividade é comparável à das lactonas e, normalmente, menor que a dos lactídeos. A primeira geração de catalisadores metálicos foi derivada do 2-etil-hexanoato de estanho (II) (com o nome comercial Octoato de Estanho)  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  e do alumínio (III) isopropóxidos ( $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ ) (Figura 7).<sup>4</sup>



**Figura 7.** Estrutura do octoato de estanho, do Octoato de Estanho  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , do alumínio isopropóxido  $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$  e do lactato de zinco (II)  $\text{Zn}(\text{Lact})_2$ <sup>22</sup>

O catalisador à base de alumínio-alcóxido  $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$  se mostra menos ativo que o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  na ROP do lactídeo e requer mais tempo de reação (vários dias).<sup>4</sup> A utilização do zinco(II) tem sido muito investigada em ROP, como por exemplo, na conversão de lactídeo empregando catalisadores como lactato de zinco (II)  $\text{Zn}(\text{Lact})_2$ .<sup>29</sup>

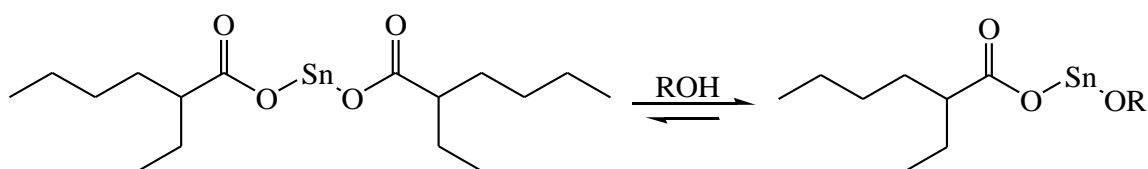
Pesquisas revelam que resultados obtidos com óxido e octoato de estanho em uma temperatura de 120 a 150 °C resultaram em conversões de 90% e menos de 1% de racemização.<sup>37</sup> Stolt e colaboradores<sup>38</sup> investigaram a polimerização de L-acetato usando derivados de ferro monocarboxílicos. Catalisadores como acetato de ferro, trifluoroacetato de ferro e complexos de isobutirato de ferro produziram um poli (L-lactídeo) de alto peso molecular com elevado rendimento. No entanto, houve a necessidade de altas temperaturas de polimerização (170-210 °C) e ocorreu racemização.<sup>3</sup>

Vale ressaltar que além do catalisador, o tempo de reação também é um fator importante que determina o custo de produção e a qualidade do polímero, como por exemplo, o PLA comercial. O tempo de reação reportado por ROP de Dubois *et al.* em 1991 que empregou alumínio isopropóxido foi longo, de 50 a 100 horas.<sup>39,40</sup>

#### 2.4.4 Catalisador Comercial – Octoato de Estanho

O complexo bis (2-etilhexanoato de estanho) (II), comercialmente disponível como octoato de estanho  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ou Octoato de Estanho, é o catalisador mais utilizado industrialmente na produção de PLA. Muitos mecanismos foram reportados para a polimerização do lactídeo com  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , porém, o mecanismo aceito é o de coordenação-inserção.<sup>30</sup> Geralmente é aceito que os reagentes próticos, como álcoois, ou mesmo impurezas como o ácido láctico presente no monômero, podem atuar como co-iniciadores (Figura 8).

Alcóxidos de estanho (II) serão gerados a partir da reação entre  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  e os reagentes próticos na etapa de iniciação, e atuam como a verdadeira espécie ativa para iniciar a ROP dos lactídeos.



**Figura 8.** Estrutura para o iniciador de  $\text{Sn}(\text{Oct})$  formado na presença de reagentes próticos.<sup>30</sup>

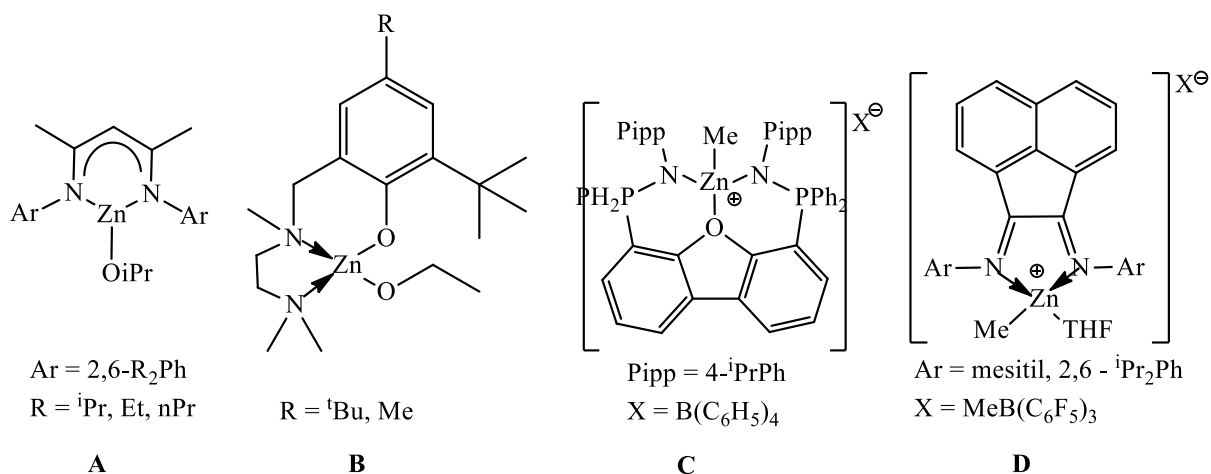
Usualmente, para que a reação de polimerização seja mais rápida, é adicionado um álcool como co-iniciador, tal como o álcool benzílico. A ROP do lactídeo, na presença de benzil álcool e, para uma polimerização conduzida na ausência de solvente, forma polímeros com alta massa molecular (110 °C, 24 h, 98% de conversão).<sup>41</sup> A utilização de espécies com  $\text{Sn}(\text{II})$  é desvantajosa devido à toxicidade associada a esse metal, principalmente relacionada à presença de hidróxido de estanho, o que limita o uso para aplicações na indústria biomédica.<sup>37</sup>

#### 2.4.5 Catalisadores de Zinco

Além de agir como um ácido de Lewis, o zinco é um metal biocompatível, e fornece menos resíduos tóxicos nos polímeros produzidos, se comparados a outros metais, principalmente o estanho. Os catalisadores/ iniciadores à base de Zn permitem um alto controle sobre a taticidade do polímero, produzindo polímeros com alta estereoregularidade.<sup>42</sup>

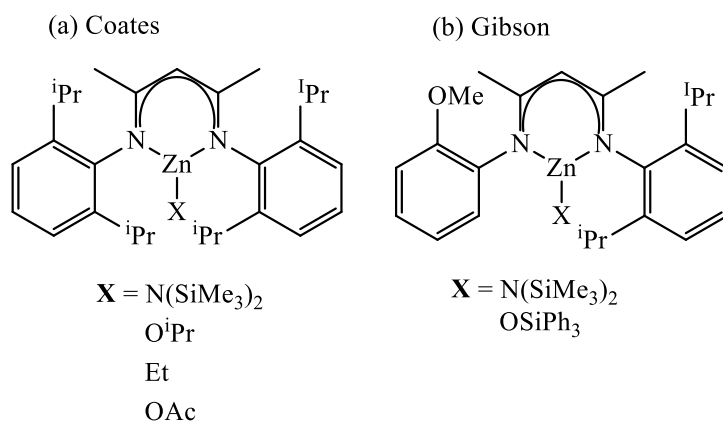
Os iniciadores à base de Zn (II) para a ROP de ésteres cíclicos podem ser divididos em duas famílias: (I) complexos neutros do tipo  $[(L_nX) \text{ZnR}]$  (R = alquil, amina, alcóxido), nos quais  $L_nX$  representa um ligante auxiliar quelante monoaniônico e (II) complexos catiônicos

de fórmula geral  $[(Ln)ZnR]^+ [X]^-$  ( $R$  = alquil, amina, alcóxido;  $X$  = ânion não coordenado) suportados por ligantes  $L_n$  polidentados neutros. A primeira classe de complexos tem sido os ligantes quelantes monoaniônicos  $L_nX$  mais estudados que são  $\beta$ -diiminatos, fenoxi-amina, fenoxi-imina ou outros ligantes do tipo N, O / O, O (Figura 9, A e B).<sup>5</sup> Os cátions de Zn (II) ácidos de Lewis também foram utilizados como iniciadores de ROP de ésteres cíclicos (Figura 9, C e D).



**Figura 9.** Complexos representativos de Zn (II) neutros e catiônicos de ligantes  $\beta$ -diiminato (A) fenoxiamina (B) bis (fosfinoiminato) (C) e bis (aril) acenaftenoquinonodiimina (D) como catalisadores eficientes em ROP.<sup>5</sup>

Complexos de zinco contendo como ligantes  $\beta$ -diiminato, fenoxi-imina, fenoxi-amina foram pesquisados, os quais permitem melhorar as condições reacionais e as propriedades do polímero.<sup>43,44</sup> Coates e colaboradores,<sup>45</sup> descreveram o uso de complexos de zinco  $\beta$ -diiminatos (Figura 10a) para a polimerização do rac-lactídeo, levando a obtenção de PLA heterotáticos com uma conversão de 90%, envolvendo um mecanismo com o controle da extremidade da cadeia. Gibson e colaboradores,<sup>46</sup> empregaram complexos de zinco suportados por ligante tridentado-diiminato (Figura 10b) para a polimerização do lactídeo resultando em polímeros heterotáticos.

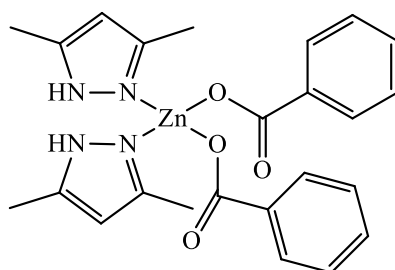


**Figura 10.** Complexos de zinco contendo ligante  $\beta$ -diimina por Coates e Gibson

Compostos de base Schiff e  $\beta$ -diiminato são ligantes auxiliares doadores de nitrogênio mais populares como iniciadores, principalmente porque eles fornecem centros de metais eletrofílicos para coordenar eficientemente os monômeros, por exemplo, lactonas e lactídeos.<sup>47</sup>

Compostos doadores, como pirazol e pirazolil foram desenvolvidos como catalisadores doadores de nitrogênio, porque esses compostos oferecem centros metálicos altamente eletrofílicos. Complexos de ferrocenilpirazolil benzoato de zinco (II) foram estudados na polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona, um exemplo é ilustrado na Tabela 1, produzindo polímeros com peso molecular de 1480 a 7080  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e exibiram PDIs moderados a largos.<sup>48</sup> O PDI amplo observado é influenciado pela eletrofilicidade alta dos ligantes a base de amina.

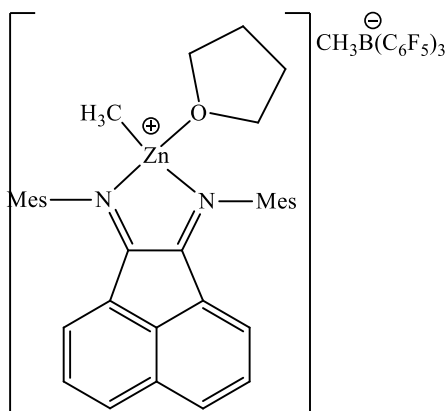
Outro exemplo de complexo de zinco pirazolil-zinco relatado na literatura é o bis (3,5-dimetilpirazol) de zinco (II) (Figura 11) (Tabela 1) que foi ativo como iniciador para a polimerização de  $\epsilon$ -caprolactona e D, L- lactídeo. Esse composto foi estudado na temperatura de 110 °C, sob condições livres de solventes ou em tolueno, produzindo policaprolactona (PCL) e poli (D, L-lactídeo) (PLA) de pesos moleculares moderados e índices de polidispersidade ( $>1,40$ ) (ver Tabela 1).<sup>49</sup>



**Figura 11.** Complexo de zinco pirazolil-zinco, bis (3,5-dimetilpirazol) de zinco (II)



Complexos de zinco alquil suportados por ligantes bidentados do tipo N, N-BIAN (bisaril/alquil-acenaftenoquinondiiminas) foram considerados ativos na ROP de  $\epsilon$ -caprolactona, produzindo polímeros de dispersão estreita e com controle de comprimento de cadeia em solução ou sem solvente.<sup>50</sup>

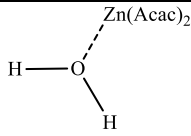
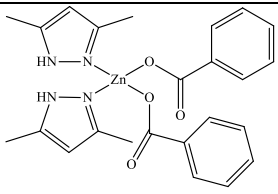
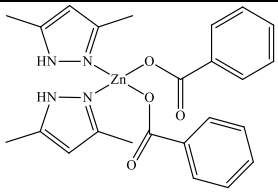
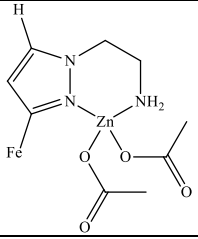
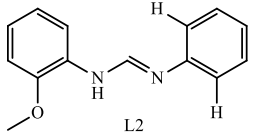


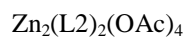
**Figura 12.** Complexos de zinco alquil suportados por ligantes bidentados do tipo N, N-BIAN (bisaril/alquil-acenaftenoquinondiiminas)

A Tabela 1 a seguir apresenta alguns sistemas catalíticos descritos na literatura à base de zinco ativos para a ROP de diversos monômeros L-lactídeo (LLA), carbonato de trimetileno (TMC) e  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL), com as respectivas condições reacionais e as propriedades dos polímeros produzidos. Alcóxidos de estanho têm sido empregados como catalisadores em reações de polimerização, todavia, esses compostos apresentam algumas limitações associadas à deposição de metais tóxicos e a geração de resíduos. Adicionalmente, fica muito difícil extrair esses produtos tóxicos dos poliésteres formados e é nesse contexto que o acetato de zinco,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tem sido estudado como catalisador alternativo para substituir o  $\text{SnOct}_2$ .<sup>51</sup>

Foi reportado na literatura a polimerização do L-LA,<sup>51</sup> rac-LA,<sup>9</sup>  $\epsilon$ -CL e TMC<sup>52</sup> com  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puro sob diferentes condições de estequiometria, temperatura, na presença de vários iniciadores de álcool. Dois exemplos utilizando este catalisador são apresentados na Tabela 1 para a polimerização do L-LA e  $\epsilon$ -CL. Baseado nesses estudos é interessante abordar as influências relacionadas à associação de ligantes ao  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>65</sup>

**Tabela 1.** Exemplos de sistemas catalíticos (catalisadores de zinco mais co-catalisador) ativos na ROP do L-lactídeo, carbonato de trimetileno (TMC) e  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL). A conversão (conv.), e as propriedades do polímero são reportadas para cada sistema (massa molar numérica ( $M_n$ ) e a dispersão (PDI)).

Catalisador	Mon.	Solv.	Co-cat.	T(°C)	Conv. (%)	Tempo (h)	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	PDI	Ref
	TMC	benz.	-	70	100	5	6000	1,80	52
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>o</sup> L-LA	s/solv.	BDO	145	83	5	32000	1,42	51
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<sup>•</sup> L-LA	s/solv.	-	145	96	14	51005	1,45	9
	<sup>*</sup> D, L-LA	tol.	-	110	96	144	1970	2,05	49
	<sup>■</sup> $\epsilon$ -CL	s/solv.	-	110	100	27	4750	1,69	49
	<sup>*</sup> $\epsilon$ -CL	s/solv.	BuOH	110	93	22	2750	1,22	49
	$\epsilon$ -CL	s/solv.		110	98	56	7.023	1,78	67

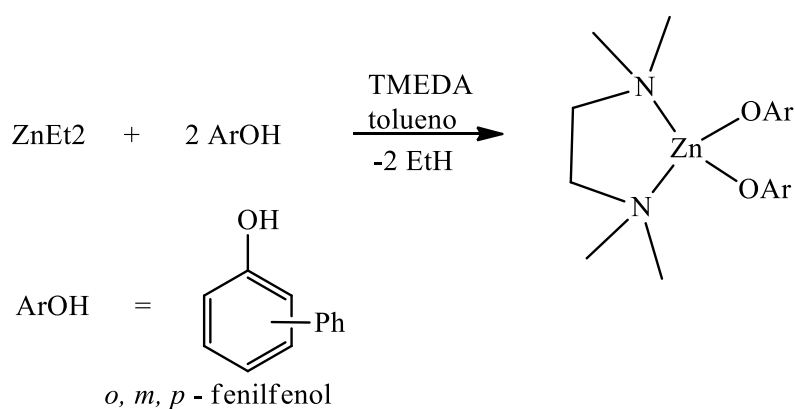


<sup>■</sup>[cat.]:[mon.] = 50:1; <sup>\*</sup>[cat.]:[mon.] = 100:1; <sup>•</sup>[cat.]:[mon.] = 200:1; <sup>o</sup>[cat.]:[mon.] = 100:5; BDO = 1,4 butanodiol; - sem co-catalisador

A ROP de carbonatos de seis membros tem sido investigada por diferentes rotas, catiônica, aniônica e coordenação-inserção empregando iniciadores não tóxicos. Entre estes, os iniciadores baseados em zinco são bastante atrativos, uma vez que este metal não é tóxico para o metabolismo humano e, por isso, não é necessária a sua remoção *post*-polimerização.

Foi encontrada na literatura a ROP do TMC usando complexos de zinco com o ligante  $\beta$ -diiminato ( $[\text{Zn}(\text{bdi})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  ( $\text{bdi}=\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)_2$ ) e álcool benzílico como agente de transferência de cadeia em um sistema livre de solventes. Os resultados mostraram que a polimerização ocorreu com alto controle do crescimento da cadeia polimérica em condições brandas de temperatura (60 – 110 °C) com ( $M_w / M_n$ ) <1,90.<sup>53</sup>

Recentemente foi relatado o uso de complexos ariloxi-zinco,<sup>54</sup> suportados por um hidroxibifenis monodentados, tais como [ArOH: orto-fenilfenol (o-XenOH), meta-fenilfenol (m-XenOH) ou para-fenilfenol (p-XenOH)], e N, N, N', N'-tetrametiletilenodiamina (TMEDA) (Figura 13) que são compostos com estruturas bastantes similares aos desenvolvidos nesta tese, na polimerização do L-lactídeo. Foi destacado por Petrus e colaboradores,<sup>53</sup> que o TMEDA foi usado como ligante auxiliar para estabilizar o centro do metálico e impedir a formação de compostos de coordenação. A mesma é aprovada pela *Food and Drug Administration* (do inglês, Administração de Alimentos e Medicamentos) dos EUA como um aditivo indireto em substâncias de contato com alimentos. Para uma relação  $[\text{L-LA}]/[\text{Zn}] = 40:1$ , os autores obtiveram polímeros com valores de  $M_n$  de 26,6 kDa e PDIs de 1,52 -1,55 e para relações  $[\text{L-LA}]/[\text{Zn}] = 200/1$ , obtiveram polímeros com  $M_n$  29,7 – 39,1 kDa e PDIs na faixa de 1,58–1,65 com tempos de reação de 2 a 7h, conforme apresentado na Tabela 1.

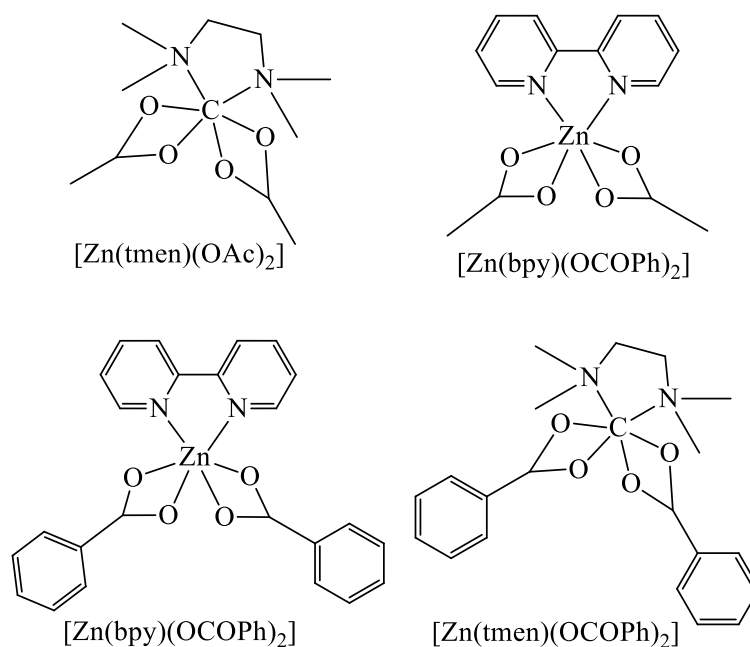


**Figura 13.** Complexos de ariloxi-zinco

Assim, em relação aos catalisadores de zinco, os estudos publicados mostram que os complexos contendo um grupo amino fenílico,<sup>55</sup> ou  $\beta$ -imino,<sup>56</sup> ou uma espécie de tipo base de Schiff,<sup>57</sup> têm alta atividade e excelente capacidade de controle dimensional. No entanto, esses catalisadores são instáveis, de difícil armazenamento e sensíveis ao ar e à umidade. Nos últimos anos, apenas alguns ligantes neutros foram desenvolvidos para estabilizar o zinco

divalente. O grupo de pesquisa de Börner<sup>58</sup> projetou e sintetizou uma série de complexos de guanidina imina-zinco com ligantes neutros. Estes possuem estabilidade satisfatória em relação ao ar e à umidade na temperatura ambiente, mas mostram atividade moderada na polimerização de lactídeo.<sup>58</sup>

Neste contexto, pretende-se, neste estudo, testar quatro complexos de zinco (II) tendo ligantes neutros. Dois complexos têm um ligante bis (acetato) mais um ligante bipyridina ou tetrametiletilenodiamina, os dois outros, alternativamente, têm estes dois ligantes, porém, associados a um ligante bis (benzoato), os quais são apresentados na Figura 14. Esses quatro complexos de zinco(II) serão sintetizados, caracterizados e testados na reação de polimerização de três monômeros: L-Lactídeo, carbonato de trimetileno e  $\epsilon$ -caprolactona.



**Figura 14.** Estrutura dos complexos de zinco objetos deste estudo: o bis(acetato)bipyridina de zinco ou [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], o bis(acetato)tetrametiletilenodiamina de zinco [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], o bis(benzoato)bipyridina de zinco ou [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>] e o bis(benzoato) tetrametiletilenodiamina de zinco [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>]

Os complexos da Figura 14 serão testados na reação ROP na presença ou na ausência de solvente. Será abordado o uso desses sistemas catalíticos sem tomar precauções particulares em relação à estocagem e ao uso em testes catalíticos de polimerização.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse estudo é a polimerização por abertura de anel (ROP) dos monômeros L-lactídeo (LLA) e (carbonato de trimetileno) TMC e  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) empregando complexos de zinco, bis (acetato) tetrametiletilenodiamina de zinco ou  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , bis (benzoato) tetrametiletilenodiamina de zinco ou  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , bis (acetato) bipyridina de zinco ou  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , bis (benzoato) bipyridina de zinco ou  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ .

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar catalisadores contendo centro metálico  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , nunca antes testados em reações de polimerização por abertura do anel, a partir de ligantes piridina e diamina,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  (Figura 11).
- Desenvolver rotas sintéticas mais simples e econômicas para a síntese dos catalisadores
- Avaliar a habilidade catalítica desses compostos em promover a polimerização por abertura de anel dos monômeros L-lactídeo (LLA) e (carbonato de trimetileno) TMC e  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL).
- Realizar um estudo cinético com os sistemas mais ativos
- Caracterizar os polímeros produzidos em termo de massa molar média
- Realizar um estudo do mecanismo ROP envolvendo o estudo cinético, uma análise MALDI-TOF dos polímeros e a aplicação da Teoria Funcional de Densidade (DFT)
- Avaliar a eficiência dos sistemas catalíticos em relação à presença de oxigênio e umidade.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

A pesagem de todos os reagentes foi efetuada ao ar. Os experimentos de polimerização foram efetuados sob atmosfera inerte ( $N_2$  ou Ar), para minimizar os efeitos do contato com o ar na reação, empregando técnicas de Schlenk. Para manter os solventes utilizados na ausência de umidade, empregou-se peneiras moleculares  $4\text{\AA}$  ativadas por aquecimento a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 4 dias, sob vácuo.

O tolueno usado como solvente das reações de polimerização foi destilado sobre sódio (Na)/benzofenona e armazenado durante dois dias antes da utilização na presença de peneiras moleculares ( $4\text{\AA}$ ) ativadas. O tetra-hidrofurano foi destilado sobre Na/benzofenona e armazenado na presença de peneiras moleculares ( $4\text{\AA}$ ) ativadas durante dois dias antes da utilização. O metanol, ao qual foi adicionado hidróxido de potássio (KOH), foi destilado e armazenado na presença de peneiras moleculares ativadas ( $4\text{\AA}$ ) por dois dias antes da utilização. O L-lactídeo foi adquirido da Aldrich e recristalizado em tolueno antes do uso. A  $\epsilon$ -caprolactona foi adquirida da Aldrich e destilada em hidreto de cálcio ( $CaH_2$ ) antes do uso. O carbonato de trimetileno foi adquirido da Aldrich e recristalizado em THF antes do uso. Utilizou-se todos os outros produtos químicos conforme foram recebidos. A Tabela 2 lista os reagentes utilizados e a sua proveniência.

**Tabela 2.** Lista dos reagentes utilizados e proveniência

Reagente	Origem
Acetato de zinco dihidratado $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	Aldrich
Tetrametiletilenodiamina (tmen)	Aldrich
Óxido de zinco (ZnO)	Aldrich
Ácido benzóico	Aldrich
2,2 bipyridina (bpy)	Aldrich
Hidróxido de potássio (KOH)	Aldrich
Hidreto de Cálcio ( $CaH_2$ )	Aldrich
Tetra-hidrofurano (THF)	Tedia
Metanol	Aldrich
Tolueno	Aldrich

Como mencionado anteriormente, a síntese dos catalisadores assim como as pesagens de todos os reagentes para efetuar as reações de polimerização foram conduzidas ao ar. Esse procedimento foi seguido tendo em vista que se escolheu catalisadores estáveis ao ar. As reações de polimerização se realizaram em atmosfera inerte (N<sub>2</sub> ou Ar), para não modificar o ambiente reacional.

## 4.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE ZINCO

As rotas para a síntese dos complexos Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>, [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>] são descritas na literatura,<sup>58-63</sup> e permitiram desenvolver novas metodologias para essa síntese. A rota empregada para a síntese do complexo Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub> foi utilizada como base para a síntese dos demais complexos [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>]. Os parâmetros modificados nas rotas sintéticas de cada complexo de zinco são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Principais parâmetros das rotas de síntese dos complexos de zinco para a obtenção dos complexos de zinco empregados nesse estudo

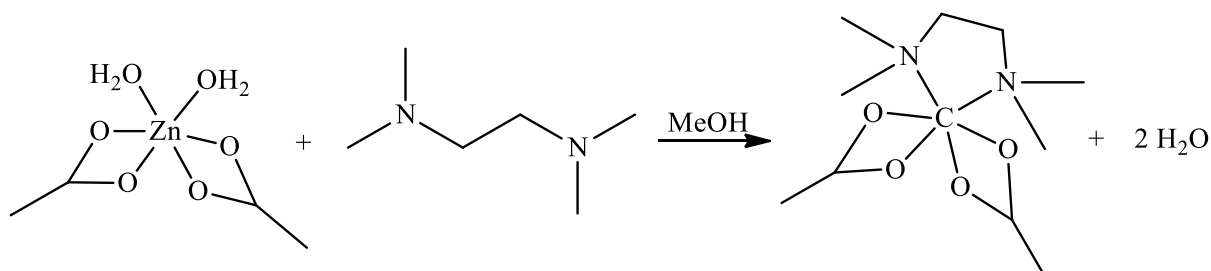
Complexos	Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> <small>59,59</small>	Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> <small>60,60</small>	Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> <small>61, 62</small>	Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> <small>63,64</small>
Reagentes	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O metanol tmen	Zn(PhCOO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O metanol* tmen	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O metanol 2,2 bpy	Zn(PhCOO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O* metanol* 2,2 bpy
Tempo	1h	1h*	1h*	1h*

\*Condições modificadas em relação à literatura, o que reduziu o número de etapas da síntese ou o uso de reagentes mais usuais.

### 4.2.1 Síntese do Complexo [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>]

A síntese do [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] corresponde à reação química descrita na Figura 15.

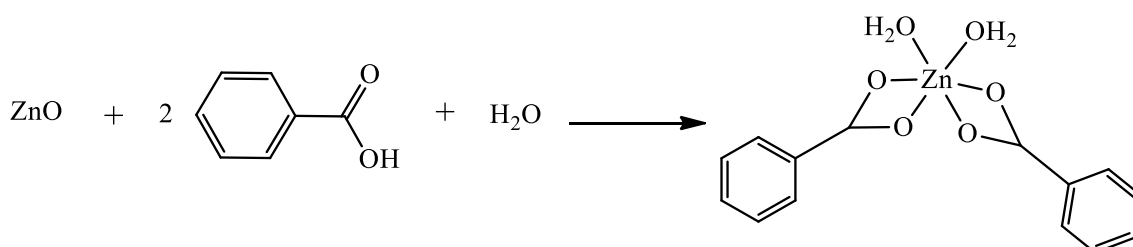
Em um tubo de Schlenk, o acetato de zinco dihidratado Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2,2 g; 10 mmol) foi dissolvido em metanol (2mL) sob agitação. A essa solução foi adicionado lentamente 10 mL de uma solução de tetrametiletlenodiamina (tmen) (1,2 g; 10 mmol) em 2 mL de metanol sob agitação durante 1 hora. O sólido de cor branca obtido foi separado do solvente por evaporação e seco a vácuo. O produto foi então recristalizado usando acetona como solvente, e seca sob vácuo (2,45 g; 84 % de rendimento).



**Figura 15.** Reação de síntese do  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$

#### 4.2.2 Síntese do Complexo $[Zn(OCOPh)_2 \cdot 2H_2O]$

O hidróxido benzoato de zinco  $[Zn(PhCOO)_2 \cdot 2H_2O]$  foi sintetizado para a obtenção dos dois complexos de zinco, o  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$  e o  $[Zn(bpy)(OCOPh)_2]$ , cuja rota de síntese será descrita a seguir. Conforme descrito na literatura<sup>55</sup>, e ilustrado na Figura 16, o óxido de zinco ZnO (1,25 g; 15 mmol) foi dissolvido em água (2 mL) sob agitação em um tubo Schlenk. A essa solução foram adicionados lentamente (3,6 g; 30 mmol) de ácido benzóico sob agitação durante 1 hora. A solução foi evaporada até a saturação e resfriada (0 - 5°C) durante 24 horas. O produto obtido, foi seco sob vácuo (35 °C) resultando em um sólido branco (3,76 g, 72 % de rendimento).

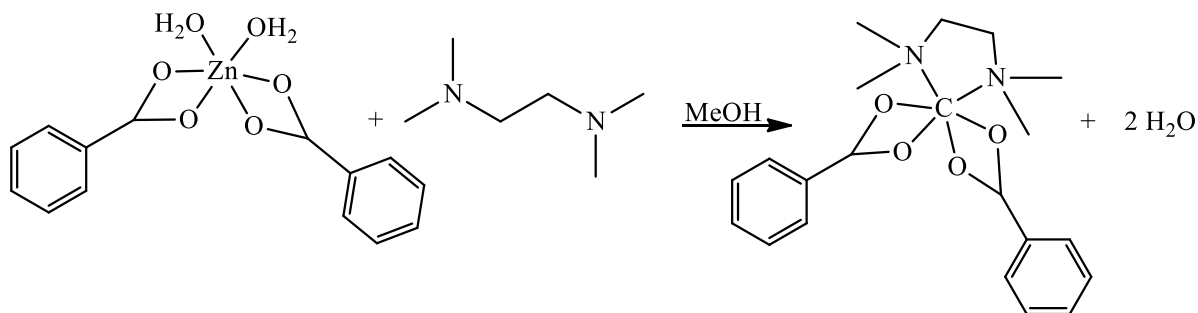


**Figura 16.** Reação de síntese do hidróxido benzoato de zinco.

#### 4.2.3 Síntese do Complexo $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$

Conforme descrito na literatura,<sup>59,60</sup> e ilustrado na Figura 17,  $[Zn(OCOPh)_2 \cdot 2H_2O]$  (1,2 g; 10 mmol) foi dissolvido em metanol (2mL) sob agitação em um tubo Schlenk. A essa solução foram adicionados lentamente (2,0 g; 10 mmol) de uma solução de tetrametilenodiamina (tmen) em metanol (2 mL) sob agitação durante 1 hora. Após a formação de um precipitado correspondendo à formação do complexo de zinco, o excesso de solvente foi evaporado e posteriormente o produto foi seco sob vácuo. Após a secagem o produto, um sólido branco foi seco (2,13 g; 76 % de rendimento).

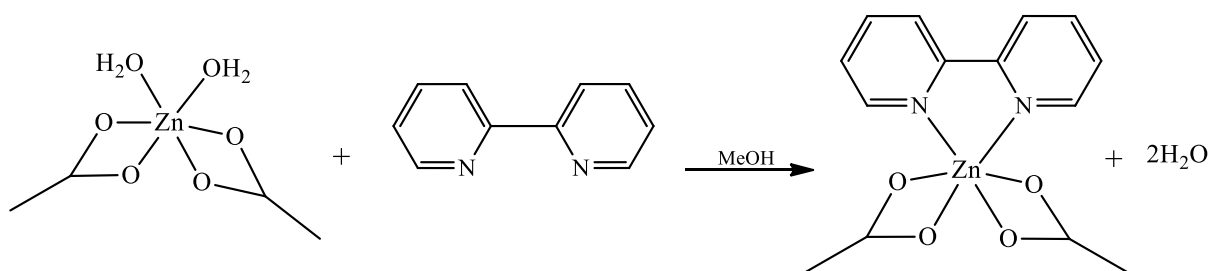




**Figura 17.** Reação de síntese de  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$

#### 4.2.4 Síntese do Complexo $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$

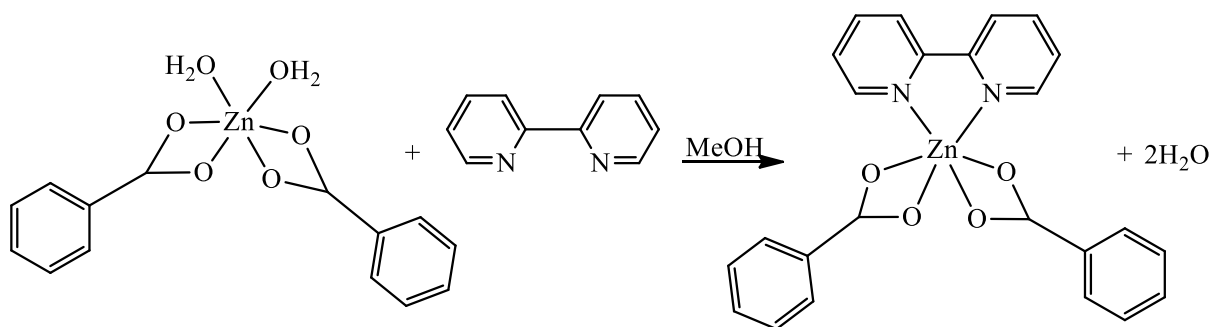
Em um tubo Schlenk,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (10 mmol) foi dissolvido em metanol sob agitação. Nessa solução foram adicionados lentamente 10 mmol de uma solução de 2,2 bipiridina (bpy) em metanol (2mL) sob agitação durante 4 horas (Figura 18).<sup>60,61</sup> O sólido de cor branco obtido foi separado do solvente por evaporação e após seco sob vácuo (2,8 g, 90 % de rendimento).



**Figura 18.** Reação de síntese de  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$

#### 4.2.5 Síntese do Complexo $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$

Conforme descrito na literatura, e ilustrado na Figura 19,  $\text{Zn}(\text{PhCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 mmol) foi dissolvido em metanol em um tubo Schlenk, sob agitação. Nessa solução foram adicionados lentamente 10 mmol de uma solução de 2,2 bipiridina (bpy) em metanol (2mL) sob agitação durante 1 hora. Após a formação de um precipitado correspondendo à formação do complexo de zinco, o solvente foi evaporado e o produto, um pó branco, foi obtido (2,23 g, 83 % de rendimento).



**Figura 19.** Reação de síntese de [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>]

### 4.3 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Conduziu-se as polimerizações do L-lactídeo a 110 °C, do carbonato de trimetileno e  $\epsilon$ -caprolactona a 120 °C, isso na presença ou na ausência de solvente (em massa). A relação molar utilizada para os três monômeros foi [monômero]:[catalisador]:[solvente] = 100:1:1, quando a reação foi feita em solução e [monômero]:[catalisador] = 100:1 quando a reação foi realizada sem solvente. As relações molares foram calculadas para 10 mg de catalisador. A conversão do monômero foi controlada por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e será detalhada a seguir.

#### 4.3.1 Polimerização em Massa

Efetuuou-se as reações de polimerização em massa para os três monômeros, LLA, TMC e  $\epsilon$ -CL. O catalisador de zinco (II) escolhido e o monômero [monômero]:[Zn] = 100:1, L-lactídeo, ou carbonato de trimetileno, ou  $\epsilon$ -caprolactona foram misturados na temperatura de reação, em tubo de Schlenk, sob N<sub>2</sub> ou Ar e sob agitação magnética. Ao término da reação, a mistura resultante foi analisada por RMN <sup>1</sup>H para determinar a conversão.

#### 4.3.2 Polimerização em Solução

Misturou-se o catalisador de zinco(II) escolhido, o solvente (tolueno absoluto) e o monômero L-lactídeo, ou carbonato de trimetileno, ou  $\epsilon$ -caprolactona na relação molar [monômero]:[Zn]:[tol] = 100:1:1 na temperatura desejada em um tubo de Schlenk, sob N<sub>2</sub> ou Ar e sob agitação magnética. Ao término da reação, a mistura resultante foi seca sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN <sup>1</sup>H.

## **4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.4.1 Análise Elementar**

As análises elementares (porcentagem de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio - CHN) foram realizadas no Serviço de Microanálise da Universidade de Estrasburgo - França, e no equipamento CHN SO PE 2400 series II, marca PerkinElmer, da central analítica do Instituto de Química – UFRGS e a margem de erro da técnica é de  $\pm 0,4$ .

### **4.4.2 Ressonância Magnética Nuclear**

As amostras caracterizadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram solubilizadas em solventes deuterados adquiridos na Aldrich e armazenados sobre peneiras moleculares ativadas (4Å). Os espectros de RMN foram realizados em um espectrômetro RMN Bruker AC 300 MHz, 400 MHz, em tubos à temperatura ambiente, em solventes deuterados  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ , acetona- $d_6$ .

### **4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada na caracterização dos catalisadores e polímeros. As amostras foram analisadas no estado sólido utilizando o equipamento Bruker modelo ALPHA. Através dos espectros de FTIR na região de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As análises de FTIR permitem a identificação de grupos funcionais presentes na superfície da amostra.

### **4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi utilizada para caracterizar os polímeros quanto a resistência térmica e a temperatura de degradação. Para essa verificação, utilizou-se 10 a 20 mg de amostra de polímero, que foram aquecidos de 30 a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  sob fluxo de  $\text{N}_2$  ( $20\text{ mL min}^{-1}$ ). O equipamento utilizado foi o modelo Q50 da TA Instruments.

#### 4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para caracterizar os polímeros em termo de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ), empregando um equipamento modelo Q20 da TA Instruments. Para essa análise térmica, empregou-se de 5 a 10 mg de amostras. Estas foram encapsuladas em porta-amostras de alumínio e submetidas a ciclos de aquecimento de -50 a 250 °C, resfriadas até -50 °C e novamente aquecidas até 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas com o equipamento de cromatografia líquida ultrarrápida Shimadzu LC20AD com um detector Shimadzu RID10A, a 30 °C, pertencente à Universidade de Estrasburgo, e com o equipamento GPCmax Viscotek VE 2001, com detector triplo Viscotek TDA302, a 45 °C, pertencente ao Instituto de Química da UFRGS.

A técnica permite determinar a massa molar numérica média e a massa molar média ponderada ( $M_n$  e  $M_w$ , respectivamente), e o índice de polidispersidade ( $PDI = M_w/M_n$ ) dos polímeros. O THF foi usado como eluente com uma taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Fizeram-se as calibrações aplicando os padrões de poliestireno (400 -100000 g mol<sup>-1</sup>), para obter os valores brutos de  $M_n$  ( $M_{n, GPC}$ ).

#### 4.4.7 Cálculos de Conversão, Massa Molar Teórica ( $M_n$ , teo.) e Massa Molar Corrigida ( $M_n$ , corr.)

##### 4.4.7.1 Conversão

A conversão do monômero em polímero foi estudada através do acompanhamento da reação de polimerização. A reação se manteve sob refluxo, usando a técnica Schlenk em atmosfera inerte. Ao longo das reações de polimerização, foram recolhidas alíquotas do meio reacional (com seringa ou espátula, de acordo com o estado físico da amostra) no intervalo de tempo desejado, e submetidas à análise.

Os resultados desta por RMN  $^1\text{H}$  permitiram determinar a conversão do monômero para a produção de polímero pela relação dos hidrogênios presentes no monômero Hm com os hidrogênios presentes no polímero Hp. A conversão é calculada, relacionando a integração do sinal do hidrogênio equivalente ao Hm não convertido em 4,43 ppm, 5,02 ppm e 4,23 ppm para o TMC, LLA e  $\epsilon$ -CL, respectivamente, com à integração do sinal do hidrogênio no polímero em 4,19 - 4,24 ppm, 5,20 - 5,30 ppm e 4,03-4,09 ppm para o PTMC, PLA, PCL, na devida ordem.<sup>15,16</sup> O cálculo pode ser feito mediante a seguinte fórmula:

$$\% = \frac{H_p}{H_m + H_p} \times 100 \quad (a)$$

A Tabela 4 apresenta os sinais de RMN  $^1\text{H}$  dos polímeros e dos respectivos monômeros para estimar a conversão de monômero em polímero.

**Tabela 4.** Sinais de  $^1\text{H}$  RMN usados para estimar a conversão de monômero em polímero.

Polímero	Monômero	RMN $^1\text{H}$
<b>PLLA</b> $\sigma = 5,20 - 5,30$ ppm	<b>LLA</b> $\sigma = 5,02$ ppm	
<b>PTMC</b> $\sigma = 4,19 - 4,24$	<b>TMC</b> $\sigma = 4,43$	
<b>PCL</b> $\sigma = 4,03 - 4,09$	<b><math>\epsilon</math>-CL</b> $\sigma = 4,23$	

#### 4.4.7.2 Massa Molar Teórica e Corrigida ( $M_{n, teo}$ , $M_{n, corr}$ )

A massa molar teórica do polímero ( $M_{n, teo}$ ) é calculada levando em consideração a taxa de conversão do monômero.<sup>11</sup> Os valores de  $M_n$  obtidos no GPC foram corrigidos, utilizando os fatores de correção apresentados na Tabela 5, a partir da seguinte fórmula:

$$M_{n, corr} = X \cdot M_n (GPC) \quad (b)$$

onde X é o fator de correção.

**Tabela 5.** Fatores de correção para os polímeros

Polímero	Fator de Correção (X)
PLA	0,58
PCL	0,56
PTMC	$M_n (GPC) < 5000 = 0,57$ $M_n (GPC) > 10000 = 0,88$ $5.000 < M_n (GPC) < 1.0000 = 0,76$

#### 4.4.8 Espectrometria de massa por ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-TOF)

Efetuuou-se as análises do produto de polimerização por Espectroscopia de massa MALDI-TOF para ter informação a respeito do modo de crescimento da cadeia. O Serviço de Espectrometria de Massa da Universidade de Estrasburgo executou essas análises, empregando um espectrômetro de massa (MALDI-TOF-TOF-Autoflex II TOF-TOF, Bruker Daltonics, Alemanha) equipado com um laser de nitrogênio ( $\lambda = 337$  nm) em refletor em modo positivo. A solução da matriz utilizada foi o ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxi-cinâmico (CHCA) e 1,8,9-antraceno-triol (ditranol). Preparou-se as soluções matriciais dissolvendo o CHCA até a saturação em solução de H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, HCOOH (50 / 50,1%) e ditranol até a saturação em THF. Tipicamente, uma mistura 1/1 da solução da amostra em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi misturada com a solução da matriz e 0,5  $\mu$ L da mistura resultante foi depositada na placa de aço inoxidável.

Algumas análises foram conduzidas na central analítica do Instituto de Química da UFRGS, com o equipamento Bruker *Autoflex Speed* (Bruker Daltonics, Germany) equipado com um laser de nitrogênio ( $\lambda = 337$  nm) em refletor em modo positivo. A solução da matriz utilizada foi CHCA em TA30 (ACN:Água:TFA). As amostras foram preparadas pela

mistura 1/1 dos polímeros em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e misturada com a solução da matriz. Vale ressaltar que a análise quantitativa em MALDI-TOF é considerada um método absoluto somente para uma distribuição de massas moleculares com baixo PDI. Valores deste  $< 1,1$  apresentam maior exatidão por essa técnica, porém, para  $> 1,1$ , têm-se um aumento de desvios e os dados são menos confiáveis.

#### 4.5 ESTUDO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO

O estudo cinético foi realizado recolhendo uma alíquota (com seringa ou espátula, de acordo com o estado físico da amostra) em intervalos de tempo estipulados previamente do meio reacional. Secou-se, previamente, as alíquotas, quando a reação foi processada com solvente, as quais se analisou, posteriormente, por RMN  $^1\text{H}$ , após redissolução, conforme descrito na seção 4.4.2. As alíquotas das reações em massa foram diretamente dissolvidas em solvente deuterado para serem analisadas por RMN  $^1\text{H}$  como descrito nessa mesma seção.

A análise das amostras por RMN  $^1\text{H}$  permitiram a determinação da taxa de conversão do monômero em função do tempo. Paralelamente, determinou-se as massas de polímeros produzidos através dos valores brutos de  $M_n$  ( $M_{n, \text{GPC}}$ ). Para isso, os polímeros obtidos por precipitação foram lavados com metanol e secos sob vácuo. Dissolveu-se os sólidos em THF (concentração de  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ). As soluções resultantes filtradas foram analisadas por GPC, empregando THF como solvente e uma calibração utilizando padrões de poliestireno para determinar a massa e os valores brutos de  $M_n$  (GPC) expostos na seção 4.4.6.

#### 4.6 ESTUDO APLICANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

O Dr. Christophe Gourlaouen, pesquisador do Laboratório de química quântica do Instituto de Química (UMR CNRS 7177) da Universidade de Estrasburgo – França, desenvolveu esse estudo. Todos os cálculos foram processados com o GAUSSIAN 09, versões D01 no nível teórico funcional B3LYP da DFT. Os átomos foram descritos pelo conjunto de bases 6-31 + G \*\*. As correções de solvente para tolueno foram introduzidas por meio de um modelo PCM e as correções de dispersão pelas correções de Grimme, sendo as duas igualmente usadas. Todas as estruturas foram otimizadas e as entalpias livres são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , sendo as energias comparadas às da soma dos fragmentos separados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE ZINCO

#### 5.1.1 Análise Elementar

Os resultados experimentais da análise elementar de CHN realizadas para os quatro complexos sintetizados apresentam resultados concordantes com os obtidos teoricamente através da fórmula molecular dos compostos comprovando a síntese deles. Esses resultados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Análise Elementar dos complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  com valores teóricos e experimentais

Complexo	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2$	40,08	39,75	7,40	7,37	9,35	9,22
$\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2$	56,68	57,15	6,18	5,83	6,61	6,06
$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2$	49,51	49,12	4,15	4,06	8,25	7,90
$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2$	62,15	62,68	3,91	3,76	6,04	6,500

Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que os resultados teóricos para as porcentagens de C, H e N estão coerentes com os experimentais, o que confirma a formação dos quatro complexos.

#### 5.1.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Os espectros de RMN dos complexos apresentados a seguir foram realizados em diferentes solventes deuterados. O solvente foi alterado para alguns complexos, buscando uma melhor solubilidade do material e a resolução dos sinais na análise. Para o complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  não foi possível obter o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ).



### 5.1.2.1 Análise por RMN do complexo $\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2$

As análises por RMN  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 300 MHz) e por RMN  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$  400 MHz) confirmaram a síntese do complexo zinco (bis) acetatotetrametilenodiamina [ $\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2$ ] conforme os deslocamentos químicos  $\delta$  (ppm). RMN  $^1\text{H}$  (ppm): 2,75 (s, 4H, tmen), 2,46(s, 12H, tmen), 1,86 (s, 6H, acetato). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 179,69, 56,83, 46,24, 21,52. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  são apresentados no anexo (Figuras A4 e A5).

### 5.1.2.2 Análise por RMN do complexo $\text{Zn}(\text{OCOPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

As análises por RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$  300 MHz) confirmaram a síntese do complexo dihidróxido benzoato de zinco conforme os deslocamentos químicos  $\delta$  (ppm). RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 7,93 (d, 4H), 7,5 (t, 2H), 7,42 (t, 4H). O espectro RMN  $^1\text{H}$  é mostrado no anexo (Figura A6).

### 5.1.2.3 Análise por RMN do complexo [ $\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2$ ]

As análises por RMN  $^1\text{H}$  (acetone- $d_6$  300 MHz) e por RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  400 MHz), ver espectros em anexo, confirmaram a síntese do complexo de zinco, o zinco (bis)benzoato de tetrametilenodiamina [ $\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2$ ] conforme os deslocamentos químicos  $\delta$  (ppm). RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 8,06 (s, 4H), 7,46 (t, 2H), 7,40 (m, 4H), 2,91(s, 4H), 2,61 (s, 12H). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 175,23; 133,76; 131,14; 130,21; 127,72; 56,70 e 46,68. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN $^{13}\text{C}$  são mostrados no anexo (Figuras A7 e A8)

### 5.1.2.4 Análise por RMN do complexo [ $\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2$ ]

As análises por RMN  $^1\text{H}$  (acetona- $d$  300 MHz) e por RMN  $^{13}\text{C}$  (clorofórmio- $d$  400 MHz) confirmaram a síntese do complexo de zinco, zinco (bis)acetato de bipyridina [ $\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2$ ] conforme os deslocamentos químicos  $\delta$  (ppm). RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 9,02 (d, 2H, piridina), 8,18 (d, 2H, piridina), 8,10(t, 2H, piridina), 7,65 (t, 2H, piridina), 2,06 (s, 6H, acetato). RMN $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 181,32, 150,16, 148,79, 140,38, 126,55, 120,88, 21,79. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  são mostrados no anexo (Figura A9 e A10).

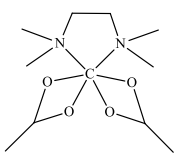
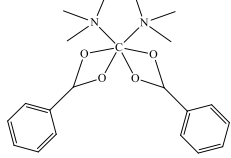
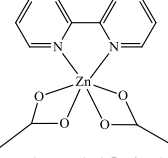
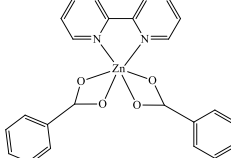
### 5.1.2.5 Análise por RMN do complexo [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>]

A análises por RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub> 300 MHz) confirma a síntese do complexo de zinco, zinco (bis)benzoato de biperidina [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>] conforme os deslocamentos químicos δ (ppm). RMN <sup>1</sup>H δ (ppm): 8,77 (s, 2H, piridina), 8,50 (s, 2H, piridina), 8,08 (s, 2H, piridina), 7,92 (s, 4H, benzoato), 7,47 (s, 2H, piridina), 7,39 (m, 6H, benzoato), conforme anexo (Figura A11)

### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

A Tabela 7 apresenta as atribuições das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais mais significativos dos complexos objetos deste estudo. Os espectros de IV dos complexos de zinco foram caracterizados conforme a literatura.<sup>65-70</sup>

**Tabela 7.** Atribuições das principais bandas de infravermelho para os compostos [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>].

Compostos/ Atribuições (cm <sup>-1</sup> )	 [Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	 [Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	 [Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	 [Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ]
$\bar{\nu}_{\text{as}} \text{CH}_3$ ,	3005 -2917	3006-2921	3007-2974	3104-3073
$\bar{\nu}_{\text{as}} \text{COO}^-$	1569	1567	1559	1541
$\bar{\nu}_{\text{s}} \text{COO}^-$	1415	1405	1408	1404
$\delta \text{CH}_3$	1466	1469	1469	Não tem
C–N	1293	1292	1292	1316
C=N	não tem	não tem	-	1596
$\delta \ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}$	não tem	não tem	770	769
$\bar{\nu}_{\text{as}} \text{Zn} - \text{O}$	620 - 582	620-580	620-582	Não detectada

Conforme os dados registrados na Tabela 7, os espectros IV do complexo [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] contêm bandas na região de 3005-2917 cm<sup>-1</sup> que indicam a presença de estiramentos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> presentes no grupamento (acetato) e (tmen). O pico que aparece sobreposto em 1466 cm<sup>-1</sup> corresponde à banda de deformação angular relacionada ao CH<sub>3</sub>. As bandas que aparecem em 1569 e 1415 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos COO<sup>-</sup> (acetato). A banda que aparece em 1293 cm<sup>-1</sup> é

atribuída à absorção de C-N. As bandas que aparecem na região de 582 - 620  $\text{cm}^{-1}$  são relativas à ligação Zn-O e a banda em 1337 e 680  $\text{cm}^{-1}$  é referente aos dobramentos C-H.

O complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  (Tabela 7) apresenta bandas na região de 3006-2921  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de alongamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , presentes no grupamento (acetato) e (tmen). As bandas que aparecem em 1567 e 1405  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{COO}^-$  (benzoato), seguidas de deformação angular do  $\text{CH}_3$  em 1469  $\text{cm}^{-1}$ . A banda que aparece em 1292  $\text{cm}^{-1}$  pode ser indicada à absorção de C-N. A deformação fora de plano aromática do CH é constatada na faixa de 718-1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que aparecem na região de 620 -580  $\text{cm}^{-1}$  são relativas ao Zn-O.

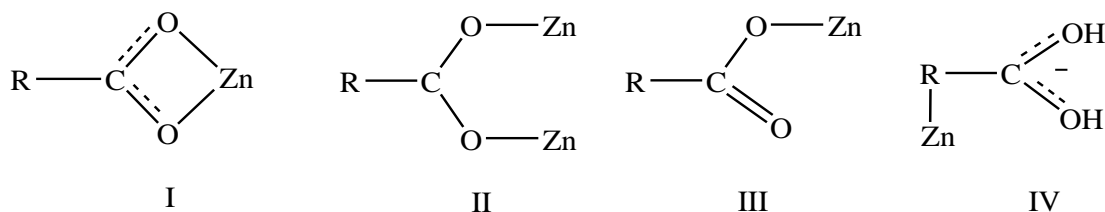
O complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  (Tabela 7) apresenta as bandas na região de 3007-2974  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a presença de alongamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  presentes no grupamento (acetato) e (bpy). As bandas que aparecem em 1469 -1408  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{COO}^-$  (acetato). O pico que aparece em 1469  $\text{cm}^{-1}$  é relativo à deformação equivalente ao  $\text{CH}_3$  terminal. A banda que aparece em 1292  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à absorção de C-N da bpy. A banda que aparece na região de 770  $\text{cm}^{-1}$  são relativas aos dobramentos C-H do anel da piridina. As bandas que aparecem na região de 620-582  $\text{cm}^{-1}$  são relativas ao Zn-O.

O complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  (Tabela 7) apresenta bandas na região de 3007-2974  $\text{cm}^{-1}$ , que indicam a presença de alongamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , presentes no grupamento (acetato) e (bpy). As bandas que aparecem em 1469 -1408  $\text{cm}^{-1}$  são indicam vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{COO}^-$  (acetato). O pico que aparece em 1469  $\text{cm}^{-1}$  é relativo à deformação equivalente ao  $\text{CH}_3$  terminal. A banda que aparece em 1292  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à absorção da ligação C-N do grupo bipyridina. As bandas que se mostram na região de 770  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos dobramentos C-H do anel da piridina. E as bandas na região de 620-582  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas à ligação Zn-O.

A análise IV do complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , o qual tem os dados registrados na Tabela 7, mostra bandas na região de 3104-3073  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos alongamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , seguidas pelos dobramentos de anel em 763  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que aparecem em 1540 e 1404  $\text{cm}^{-1}$  são dirigidas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{COO}^-$  (benzoato). A banda forte, que aparece 1596  $\text{cm}^{-1}$ , é relativa à banda de absorção da ligação C=N, que é uma ligação característica de compostos de zinco em coordenação bidentada.<sup>67</sup> A banda que aparece em 1316  $\text{cm}^{-1}$  é relativa à absorção da ligação C-N de aminas aromáticas terciárias, ela aparece em uma frequência de absorção maior que para o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , pois a força de ligação C-N é aumentada pela ressonância do anel

aromático. As bandas em 722 a 669 estão relacionadas aos dobramentos da ligação C=C do anel da piridina.

A partir da espectroscopia de infravermelho, é possível caracterizar a ligação do carboxilato com o zinco dos complexos sintetizados. O grupo carboxilato pode ter uma coordenação de tipo bidentada do tipo quelato (I), bidentada em ponte (II), monodentada (III) ou iônica (IV), como ilustrado na Figura 20.



**Figura 20.** Tipo de coordenação do grupo carboxilato ao zinco

A magnitude da separação  $\Delta$  entre a frequência de vibração do carboxilato assimétrico  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  e simétrico  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ,  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ , permite determinar o modo de ligação do carboxilato. Em geral utiliza-se a comparação do valor de  $\Delta$  do respectivo complexo com o valor de  $\Delta$  do carboxilato iônico correspondente para identificar o tipo de coordenação.<sup>68</sup>

A posição do carboxilato  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  muda para comprimentos de onda mais altos, em comparação ao grupo iônico, como em uma coordenação monodentada, pois ocorre a redistribuição da densidade de elétrons, o que, conseqüentemente, altera o valor de  $\Delta$  para um maior comprimento de onda. Na coordenação bidentada, a posição do alongamento do carboxilato assimétrico  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  se desloca para números de onda mais baixos, comparados ao grupo iônico e, portanto, diminui o valor de  $\Delta$ . A partir destes valores, a seguinte ordem das frequências de alongamento é proposta para carboxilatos de metais divalentes.<sup>69</sup>

$$\Delta(\text{bidentado/quelato}) < \Delta(\text{bidentado/ponte}) < \Delta(\text{iônico}) < \Delta(\text{monodentado}) \quad (\text{c})$$

O intervalo  $\Delta = 160\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$  é encontrado na literatura para acetatos.<sup>68</sup> Ao considerar que todos os complexos estudados têm o grupo acetato presentes nas suas estruturas, utilizou-se o valor de  $\Delta$  iônico (acetato de sódio) =  $(160\text{-}170 \text{ cm}^{-1})$  como referência para verificar a coordenação dos complexos.<sup>68,69</sup>

A Tabela 8 apresenta as atribuições das bandas  $\text{COO}^-$  experimentais e o valor de  $\Delta$  experimental ( $\Delta = (\nu_{\text{as}}\text{COO}^-) - (\nu_{\text{s}}\text{COO}^-)$ ) para os complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ .

**Tabela 8.** Atribuições das bandas  $\text{COO}^-$  experimentais e o valor da diferença  $\Delta$  experimental para os complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$

Catalisador/ Atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ )	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1571	1564	1564	1540
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1416	1405	1408	1401
* $\Delta_{\text{exp}}$	155	159	156	139

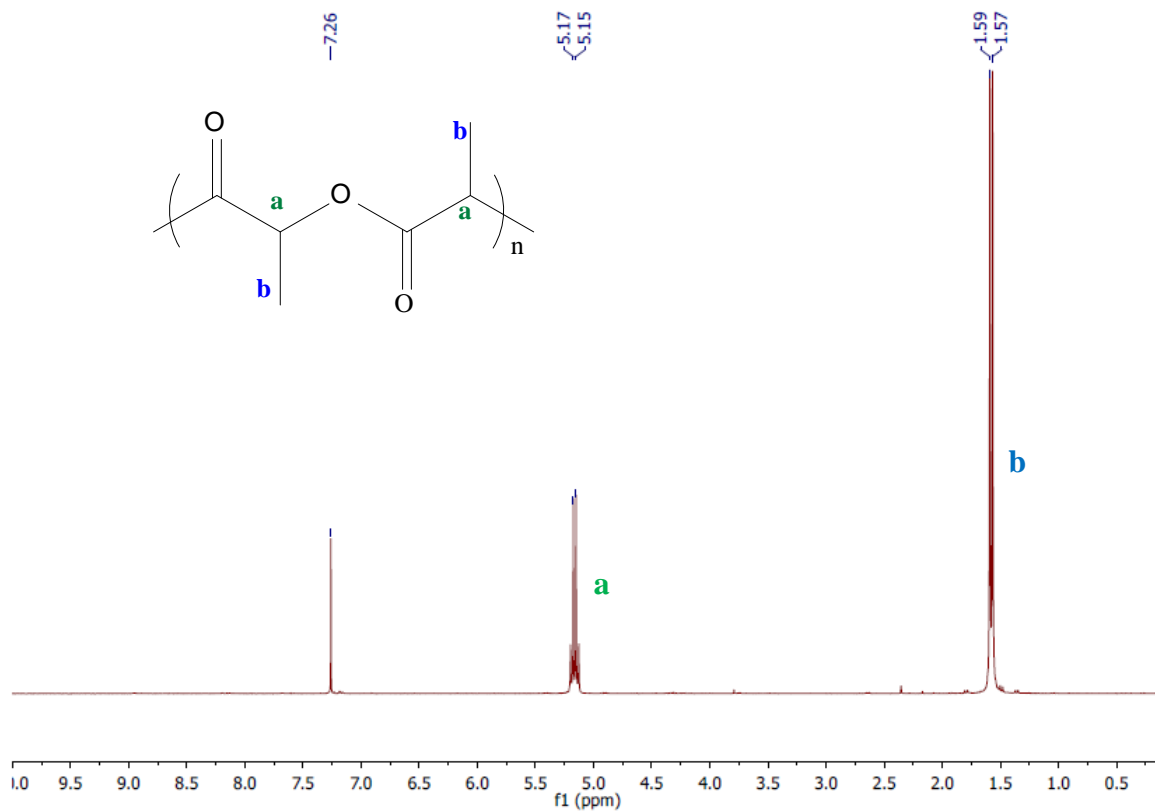
$$*\Delta_{\text{exp}} = (\nu_{\text{as}}\text{COO}^-) - (\nu_{\text{s}}\text{COO}^-)$$

Para o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , as vibrações de alongamento assimétricas e simétricas dos grupos carboxilato de Zn, são observadas em 1571 e 1416  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 7). A separação entre as bandas,  $\Delta_{\text{exp}} = 155 \text{ cm}^{-1}$ , indica uma coordenação bidentada, já que o  $\Delta_{\text{exp}}$  é menor que  $\Delta_{\text{acetato}}$  (160-170  $\text{cm}^{-1}$ ). Os mesmos critérios foram utilizados para os demais complexos e as diferenças entre os valores das frequências, as vibrações de alongamento assimétricas e simétricas, reportadas na Tabela 8, são todas inferiores ao valor obtido para o acetato  $\Delta_{\text{acetato}}$  (de 160 a 170  $\text{cm}^{-1}$ ). Esse é um indicativo que para todos esses complexos, a coordenação é bidentada.

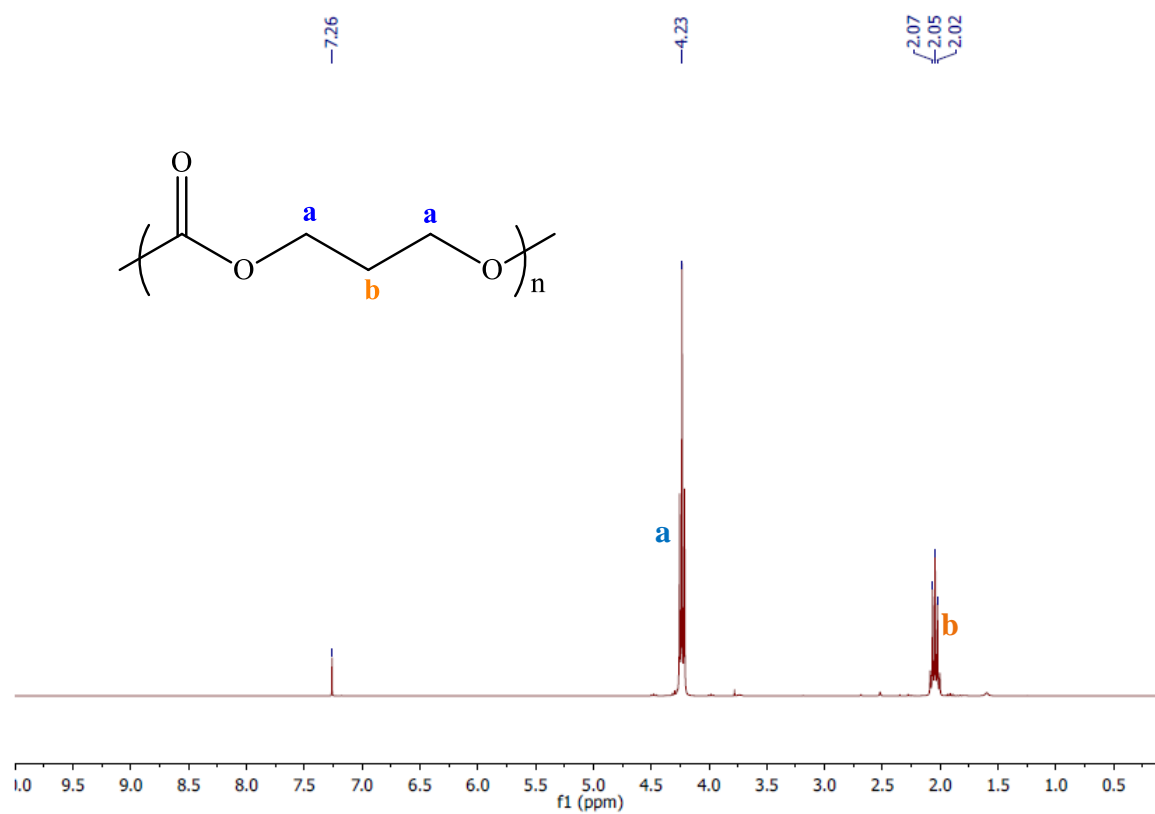
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR RMN

O material polimérico, obtido após sua precipitação, foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Dissolveu-se as amostras dos polímeros no solvente deuterado  $\text{CDCl}_3$  para efetuar as análises de RMN. São apresentados nas Figuras 21 a 23 os espectros típicos dos três polímeros, respectivamente, PLLA, PTMC e PCL, conforme a literatura.<sup>71,72</sup>

O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$ , Figura 21, mostra claramente o quadrupeto referente ao grupo CH 5,20 ppm e o pico referente ao grupo  $\text{CH}_3$  em 1,59 ppm do polímero PLLA. O pico em 7,28 corresponde ao solvente  $\text{CDCl}_3$ . O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$ , Figura 22, mostra claramente o sinal referente ao grupo  $\text{CH}_2$  em 4,23 ppm e o pico referente ao grupo  $\text{CH}_2$  em 2,05 ppm do polímero PTMC. O pico em 7,26 corresponde ao solvente  $\text{CDCl}_3$ .

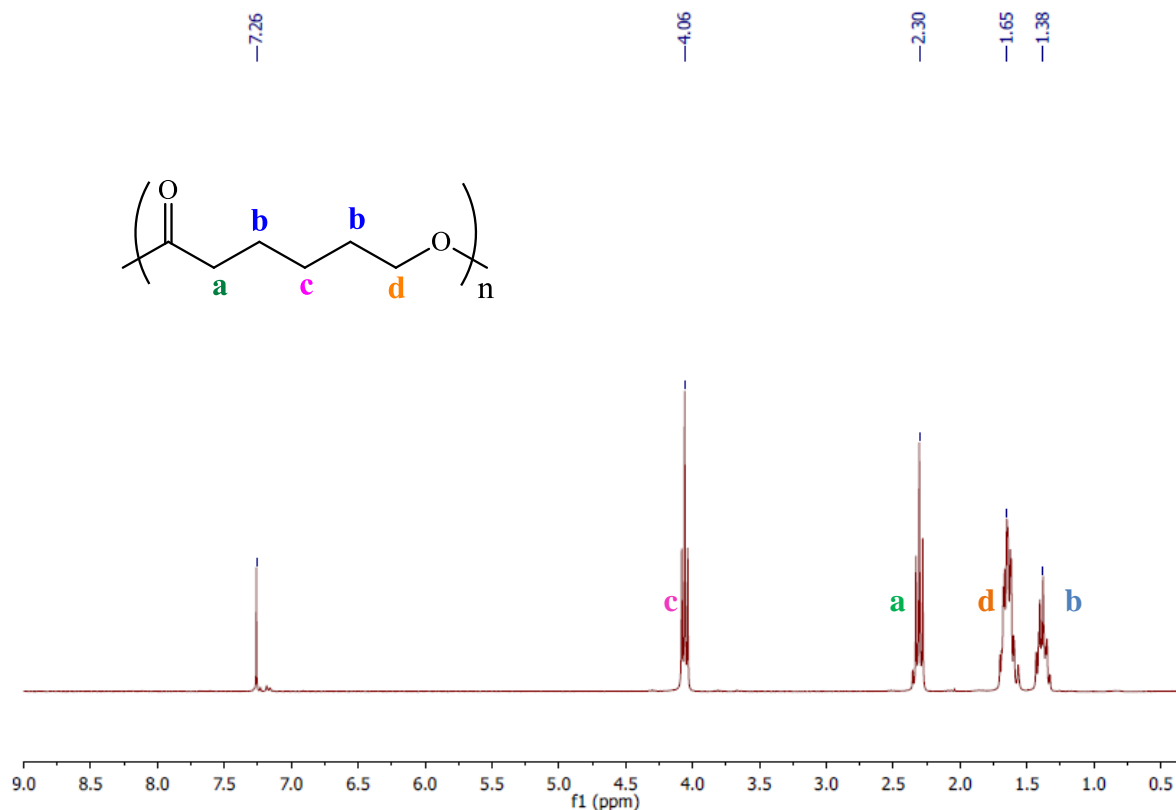


**Figura 21.** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do PLLA



**Figura 22.** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do PTMC

O espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Figura 23, mostra claramente o sinal referente ao grupo  $\text{CH}_2$  adjacente ao grupo éster em 4,06 ppm e os sinais referentes aos grupos  $\text{CH}_2$  vizinhos em 2,30, 1,66 e em 1,38 ppm. O pico em 7,26 corresponde ao solvente  $\text{CDCl}_3$ .

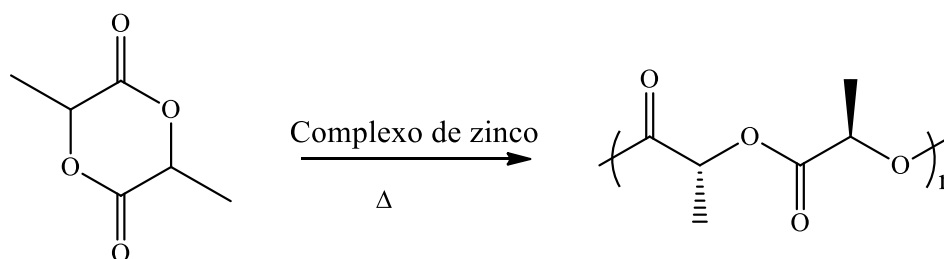


**Figura 23.** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do PCL

### 5.3 POLIMERIZAÇÃO DO L-LACTÍDEO

#### 5.3.1 Testes catalíticos

Testou-se os complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  na polimerização do LLA. Efetuou-se os experimentos em solução de tolueno a  $80^\circ$  e  $110^\circ\text{C}$  por até 24h. Algumas reações também foram executadas em condições livres de solvente a  $120^\circ\text{C}$ , sendo as polimerizações conduzidas na razão molar de  $[\text{LLA}]:[\text{Cat.}] = 100:1$ . Os polímeros resultantes foram analisados por RMN  $^1\text{H}$  e GPC. A reação envolvida na polimerização por abertura do anel do L-lactídeo está representada na Figura 24



**Figura 24.** Polimerização por abertura do anel do L-lactídeo

Paralelamente à reação de polimerização, pode ocorrer a reação de transesterificação ou transferência de cadeia, como descrito anteriormente.

Nas condições experimentais testadas (o tolueno como solvente, nas temperaturas de 80 e 110 °C) o complexo  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$  se mostrou inativo para polimerizar o LLA. Nessas mesmas condições reacionais, o complexo  $[Zn(bpy)(OCOPh)_2]$  foi pouco ativo na polimerização do monômero, obteve-se somente 3% de conversão, não permitindo analisar o polímero formado. Dentre os quatro complexos de zinco testados, somente o  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$  e  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  foram ativos para polimerizar o L-lactídeo, em solução, nas temperaturas de 80 e 110 °C.

Pode-se supor que o ligante acetato deve ser responsável por facilitar a acessibilidade do LLA ao centro metálico Zn. Dessa forma, o metal tem um caráter “ácido”, permitindo a coordenação do LLA mais rápida. Quando o ligante acetato ligado ao Zn é substituído por grupos fenil, pode haver efeitos que desfavorecem a realização da polimerização. O primeiro efeito corresponde a um impedimento estérico, o que dificulta o acesso do lactídeo ao sítio metálico. O segundo efeito está relacionado ao fato de que um grupo fenil é menos doador e assim o benzoato é menos doador que o acetato, e centro metálico Zn(II) aumenta o caráter de ácido de Lewis. Esses aspectos serão discutidos mais adiante quando os dados de MALDI-TOF e os estudos pela Teoria do Funcional de Densidade serão explorados para identificar o mecanismo de crescimento da cadeia polimérica.<sup>70,73</sup>

Os resultados representativos da utilização dos complexos  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$  e  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  são apresentados, na mesma ordem, nas Tabelas 9 e 10.

Conforme os dados da Tabela 9 verifica-se que a polimerização conduzida em solução ocorreu com maior eficiência a 110 °C (90% de conversão para PLA, 24h) que a 80 °C (5% de conversão para PLA, 24h). Quando não se utilizou solvente (entrada 3) obteve-se uma baixa conversão do LLA (10%) e devido a alta viscosidade do meio reacional e ao tempo curto de reação, no entanto, o PDI se manteve estreito.



**Tabela 9.** Resultados das reações de polimerização do L-lactídeo empregando  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  como catalisador.

Entrada	Método	Temp. °C	Tempo (h)	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> $M_{n,\text{GPC}}$	<sup>c</sup> $M_{n,\text{corr}}$	<sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}}$	PDI
1	solução	80	24	5	-	-	-	-
2	solução	110	24	90	49.000	28.500	13.692	1,28
3	s/solvente	110	1,5	10	18.400	10.673	1.441	1,11

<sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; (-) análise não realizada.; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup> $M_n$  calculado com o fator de correção:  $0,58 \times M_{n,\text{GPC}}$ ; <sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}} = [\text{LA}]_0 \times \text{conversão do monômero} \times M_{n,\text{LA}}$ , com  $M_{n,\text{LA}} = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$

O PLLA produzido com o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  (ver entrada 2, Tabela 9) apresenta uma distribuição de peso molecular estreita (PDI = 1,28). No entanto, o  $M_{n,\text{GPC}}$  corrigido observado não corresponde ao valor teórico  $M_{n,\text{teór}}$ , sugerindo reações de transesterificação à medida que a polimerização prossegue. O valor da massa molar teórica, comparada à massa molar experimental, serve como base para saber se o processo de polimerização foi controlado ou não. Quando a massa molar experimental é menor do que a teórica, pode ter ocorrido um aumento das reações de transferência de cadeia. Quando essa é maior do que o valor calculado teoricamente, ocorre, preferencialmente, o aumento da taxa de propagação em detrimento à taxa de iniciação da polimerização.

**Tabela 10.** Resultados das reações de polimerização do L-lactídeo empregando  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  como catalisador.

Entrada	Método	Temp. °C	Tempo (h)	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> $M_{n,\text{GPC}}$	<sup>c</sup> $M_{n,\text{corr}}$	<sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}}$	PDI
4	solução	80	24	40	12.759	7.145	5.765	1,28
5	solução	110	10	96	10.494	5.877	13.833	1,24

<sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup>  $M_n$  calculado com o fator de correção:  $0,58 \times M_{n,\text{GPC}}$ ; <sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}} = [\text{LA}]_0 \times \text{conversão do monômero} \times M_{n,\text{LA}}$ , com  $M_{n,\text{LA}} = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$

Conforme resultados apresentados na Tabela 10 observa-se que o complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  é ativo a 80 °C (40% de conversão, 24h, tolueno) e produz um PLA com distribuição de peso molecular estreita (PDI = 1,28). A discrepância entre o valor de  $M_{n,\text{GPC}}$  corrigida e  $M_{n,\text{teór}}$  sendo pequena sugere que o crescimento da cadeia polimérica ocorre de forma controlada.

Quando a reação foi realizada a 80 °C com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  (ver entrada 1, Tabela 9), obteve-se apenas 5% de conversão, enquanto com o

[Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] se obteve 40% de conversão (ver entrada 4, Tabela 10). Essa maior eficiência do catalisador [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] pode estar relacionada a influência dos ligantes piridina e diamina na abertura de anel, e esses efeitos serão discutidos posteriormente.

É importante ressaltar que a realização dos testes sem solvente se mostrou menos eficiente devido à alta viscosidade do meio reacional. Em relação às reações conduzidas em solução, foram realizados estudos cinéticos com os catalisadores mais ativos para na polimerização do LLA.

### 5.3.1 Estudo Cinético da Polimerização do L- lactídeo

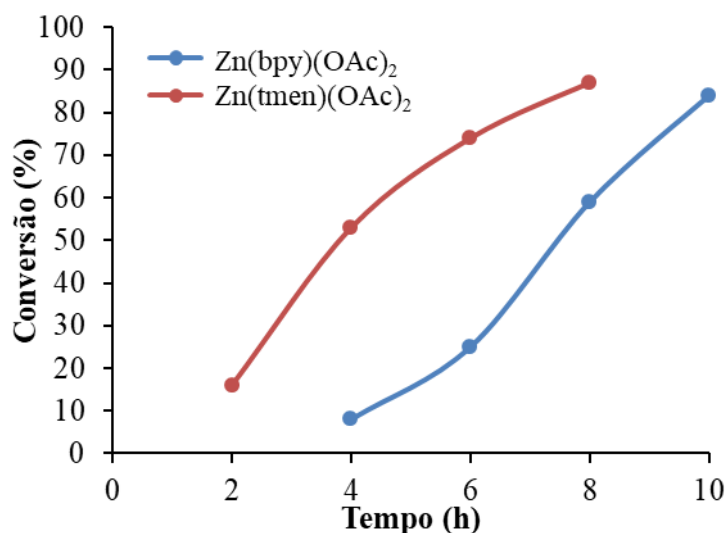
A cinética da polimerização do L-lactídeo, catalisada pelos complexos de zinco [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], foi investigada a 110 °C, em solução de tolueno, utilizando a relação molar [monômero]:[catalisador] igual a 100. Foi determinada a conversão do LLA em função do tempo, sendo [M]<sub>0</sub> e [M]<sub>t</sub> a concentração inicial de monômero e concentração de monômero no tempo *t*, respectivamente. A representação dos valores de Ln([M]<sub>0</sub>/[M]<sub>t</sub>), em função do tempo de reação, permite determinar a ordem de reação. Na Tabela 11, são apresentados os resultados correspondentes a este estudo.

**Tabela 11.** Resultados cinéticos das reações de polimerização do L-lactídeo usando [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>].

<i>Entrada</i>	<i>Tempo (h)</i>	<sup>a</sup> <i>Conv (%)</i>	<sup>*</sup> <i>Ln([M]<sub>0</sub>/[M]<sub>t</sub>)</i>	<sup>b</sup> <i>M<sub>n,GPC</sub></i>	<sup>c</sup> <i>M<sub>n,corr</sub></i>	<sup>d</sup> <i>M<sub>n,teór</sub></i>	<i>PDI</i>
<b>[Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>]</b>							
6	4	8	0,1	14.312	8.301	1.153	1,03
7	6	25	0,3	22.386	12.984	3.603	1,04
8	8	59	0,9	29.307	16.998	8.504	1,04
9	10	84	1,8	36.658	21.262	12.107	1,07
<b>[Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>]</b>							
10	2	16	0,2	9.904	5.546	2.306	1,04
11	4	53	0,8	14.830	8.305	7.639	1,06
12	6	74	1,3	18.188	10.185	10.810	1,10
13	8	87	2,0	10.825	6.062	12.539	1,24

T=110°C; solvente: tolueno; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinada por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>\*</sup>[M]<sub>0</sub> e [M]<sub>t</sub> concentração molar inicial e no tempo *t* do monômero respectivamente; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup>*M<sub>n</sub>* calculado com o fator de correção: 0,58 x *M<sub>n,GPC</sub>*; <sup>d</sup>*M<sub>n,teór</sub>* = [LA]<sub>0</sub> x conversão do monômero x *M<sub>n,LA</sub>*, com *M<sub>n,LA</sub>* = 144,13 g. mol<sup>-1</sup>

A partir dos dados de conversão reportados na Tabela 11 construiu-se o gráfico conversão em função (Figura 25) onde se pode notar que, em torno 8 horas, a conversão do monômero LLA atinge 87% com o complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  enquanto com o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , no mesmo tempo de reação a conversão é somente de 59%.



**Figura 25:** Conversão em função do tempo para a polimerização do L-lactídeo usando os complexos  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ . (Condições: 100 equiv. de L-lactídeo em relação ao catalisador,  $[\text{LA}]_0 = 1 \text{ M}$ , solvente: tolueno,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

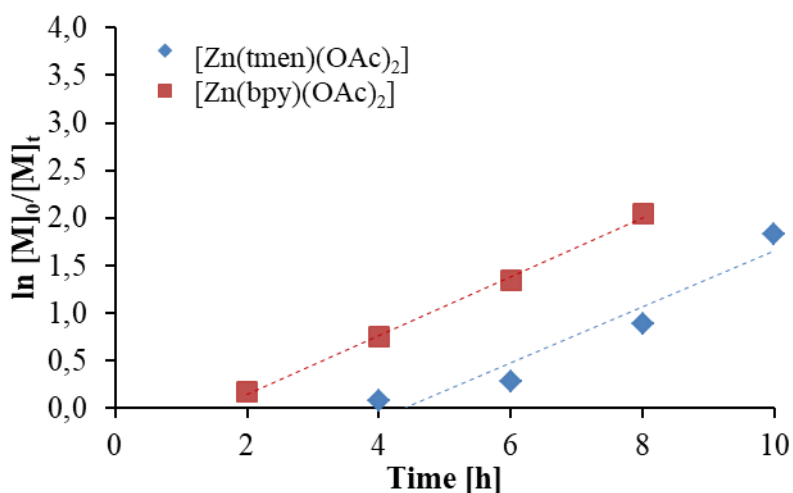
O PLA produzido pelos complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  apresenta pesos médios moleculares ( $M_n$ ) que atingem  $12000$  e  $13000 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores estão de acordo com os da literatura, que descreve a obtenção de PLA produzido empregando o complexo de fosfinofenolato (P-O) suportado em zinco-alcóxido, com  $M_n$  em torno de  $13000$ . Esse estudo menciona um valor de PDI  $1,02$  o que é um valor próximo aos encontrados para os polímeros produzidos durante o estudo cinético. Cabe salientar que os valores de  $M_{n,\text{GPC}}$  crescem em função do tempo para os dois sistemas catalíticos, com o uso de  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , exceto para o PLA da reação (entrada 13) (PDI =  $1,24$ ). Uma possível explicação para esses resultados ( $M_n$  e PDI) é que ocorreu paralelamente ao crescimento da cadeia PLA, ocorre a formação de reações secundárias conforme descrito na literatura.<sup>74</sup>

Segundo os dados reportados na Tabela 11 (entradas 6-9), correspondentes a reações conduzidas com  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , é possível observar que os polímeros produzidos têm uma distribuição de massa molecular (PDI) estreita que não varia muito em função do tempo ( $M_w / M_n < 1,07$ ). No entanto, os valores de  $M_{n,\text{GPC}}$  são discrepantes em relação ao  $M_{n,\text{teor}}$ ,

indicando um aumento da taxa de propagação em detrimento à taxa de iniciação da polimerização.

Em relação aos dados das entradas 10-13 da Tabela 11, que corresponde as polimerizações conduzidas na presença de  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , pode se constatar que os valores de PDI são levemente superiores aos encontrados para os polímeros obtidos empregando o  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , indicando que ocorrem de forma mais significativa do que no sistema catalítico anterior, reações secundárias. Adicionalmente, os valores de  $M_{n,\text{GPC}}$  e  $M_{n,\text{teor}}$  são muito próximos, mostrando um crescimento de cadeia controlado.

Pode-se afirmar, pelos resultados apresentados, que o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  converte mais lentamente do que o  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Para determinar os parâmetros cinéticos, foi construído o gráfico de  $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}]_t)$  em função do tempo (Figura 26) para reação de polimerização do LLA, quando aplicados os complexos  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ .

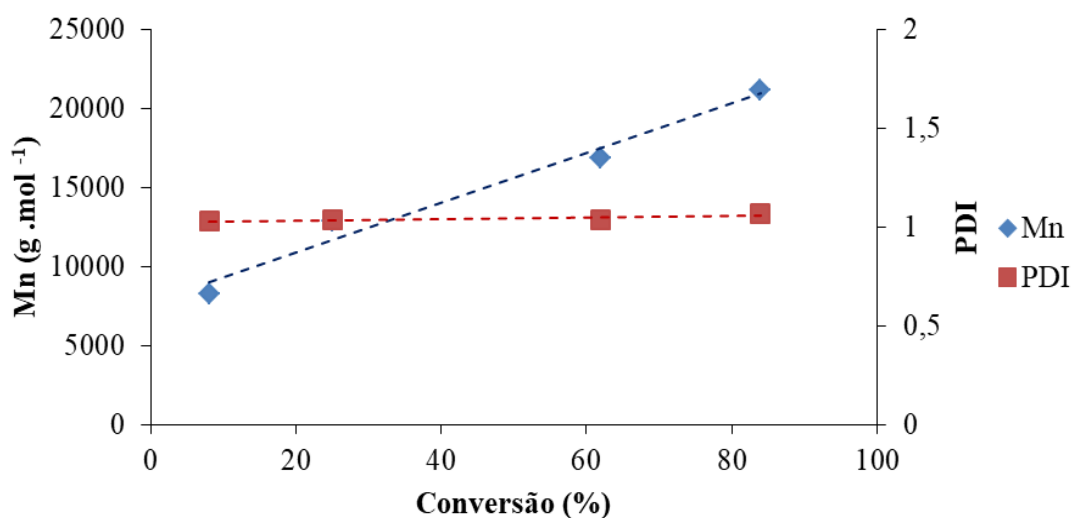


**Figura 26:**  $\ln(M_0/M_t)$  em função do tempo de polimerização do L-lactídeo em PLA usando os complexos  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ . (Condições: 100 equiv. do L-lactídeo em relação ao catalisador, L-LA<sub>0</sub> = 1 M, tolueno, 110 °C).

A Figura 26 evidencia que a curva de  $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}]_t)$  vs tempo não passa pela origem do gráfico, o que evidencia o tempo de indução diferente de zero. A reação de polimerização ocorre após um tempo de indução, este sendo maior quando o complexo  $\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2$  é empregado (quatro horas) em comparação ao tempo de duas horas, quando o complexo  $\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2$  é usado. Depois de iniciar a reação, verifica-se um perfil linear do gráfico apresentado na Figura 26 para os dois sistemas catalíticos, o que indica um comportamento

cinético de primeira ordem. Esse resultado confirma o que foi indicado pelos dados de  $Mn$ , ou seja, que a formação de cadeias poliméricas ocorre por um processo controlado, e isso para ambos os complexos investigados.

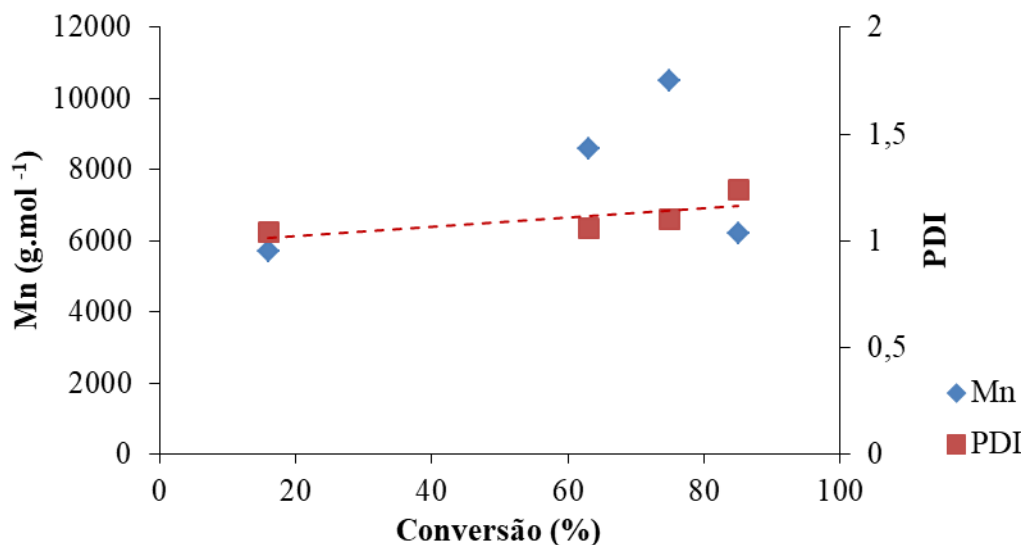
Para ter informações a respeito do modo de crescimento da cadeia polimérica, representa-se, em uma mesma figura, a variação de  $Mn$  e do índice de polidispersão PDI, em função da variação da conversão. Um processo ROP bem controlado inclui uma correlação linear entre o peso molecular numérico da cadeia polimérica e a conversão monômero em polímero.<sup>11</sup> A Figura 27 exibe essas relações para as reações conduzidas com o complexo  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$  a curva de tendência em azul para os valores de  $Mn$ ; e em amarelo de PDI, em função da conversão do LLA, respectivamente. A reta azul mostra que há uma relação linear entre o valor da  $Mn$  e a conversão e indica que o crescimento da cadeia polimérica é controlado. A reta vermelha significa que a dispersão de peso molecular (PDI) é estreita, pois seu valor é compreendido entre 1 e 1,2 e não varia significativamente com a variação da conversão, o que igualmente significa um crescimento de cadeia controlado.



**Figura 27.** Representação do  $Mn$  e de PDI do PLA em função da variação da conversão do monômero LLA na presença do catalisador  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. L-lactídeo,  $[monômero]_0 = 1M$ , tolueno, 110 °C

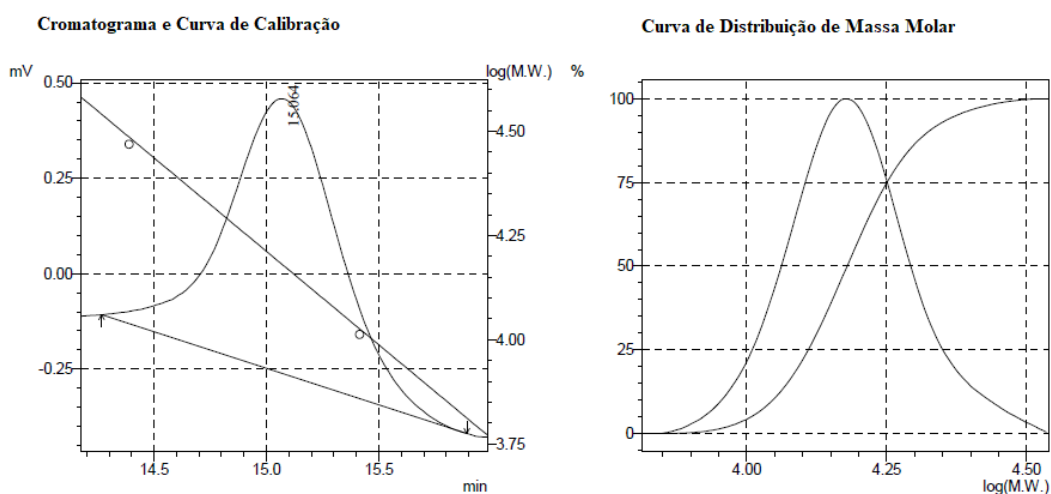
Em relação à polimerização conduzida com  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ , uma representação equivalente à anterior foi elaborada para analisar os dados referentes à polimerização do LLA (Figura 28). A dependência de  $Mn$  versus a conversão do LLA (linhas de tendência em azul) tem crescimento das cadeias controlado até 80% de conversão, sendo que para maiores conversões o  $Mn$  diminui consideravelmente, indicando que reações secundárias e

transesterificação podem estar presentes. É possível observar que o PDI (representação da linha de tendência vermelha) apresenta uma distribuição de peso molecular estreita com valores entre 1 e 1,2, sem variação significativa com a variação da conversão, indicando um crescimento de cadeia controlado.



**Figura 28.** Representação do  $M_n$  e de PDI do PLA em função da variação da conversão do monômero L-LA na presença do catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Condições: 100 equiv. em relação ao catalisador L-lactídeo,  $[\text{monômero}]_0 = 1\text{M}$ , tolueno,  $110^\circ\text{C}$ .

É representado na Figura 29, a título de exemplo, o resultado da análise GPC do polímero da reação 11 (Tabela 11), curvas representativas das demais obtidas para os outros materiais.



**Figura 29.** GPC do PLA preparado com de  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ . Condições: 100 equiv. de L-lactídeo,  $110^\circ\text{C}$ , tolueno, 53 % de conversão, 4h

A curva GPC é monomodal e bem definida e é consistente com o valor de PDI (1,06), que indica uma polidispersidade estreita, correspondendo a um crescimento de cadeia polimérica de PLA controlado.

### 5.3.2 Caracterização do PLLA por MALDI-TOF

Por meio da análise de espectrometria de massa MALDI-TOF foi possível observar as terminações de cadeia para os polímeros sintetizados com os catalisadores [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>]. Fez-se a comparação dos valores experimentais com os dados teóricos calculados, incluindo para cada fragmento: massa da terminação de cadeia (OH ou H<sup>+</sup>), massa da unidade repetitiva ou massa da semi-unidade, massa do íon K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>,<sup>75</sup> conforme as seguintes equações:

$$\text{Massa (m/z)} = (\text{M unidade repetitiva} \times n) + (\text{M terminação de cadeia}) + (\text{M íon}) \quad (\text{d})$$

Por exemplo:

$$M_1 = (72 \times n) + M_{\text{OH}} + M_{\text{ion}^+} \quad (1)$$

$$M_2 = (72 \times n) + M_{\text{Inic.}} + M_{\text{OH}} + M_{\text{ion}^+} \quad (2)$$

$$M_3 = (144 \times n) + M_{\text{Inic.}} + M_{\text{OH}} + M_{\text{ion}^+} \quad (3)$$

$$M_4 = (144 \times n) + M_{\text{OH}} + M_{\text{ion}^+} \quad (4)$$

*n* indicando o número de repetições de unidades do grupo lactil (144) ou semi-unidade do grupo lactil (72).

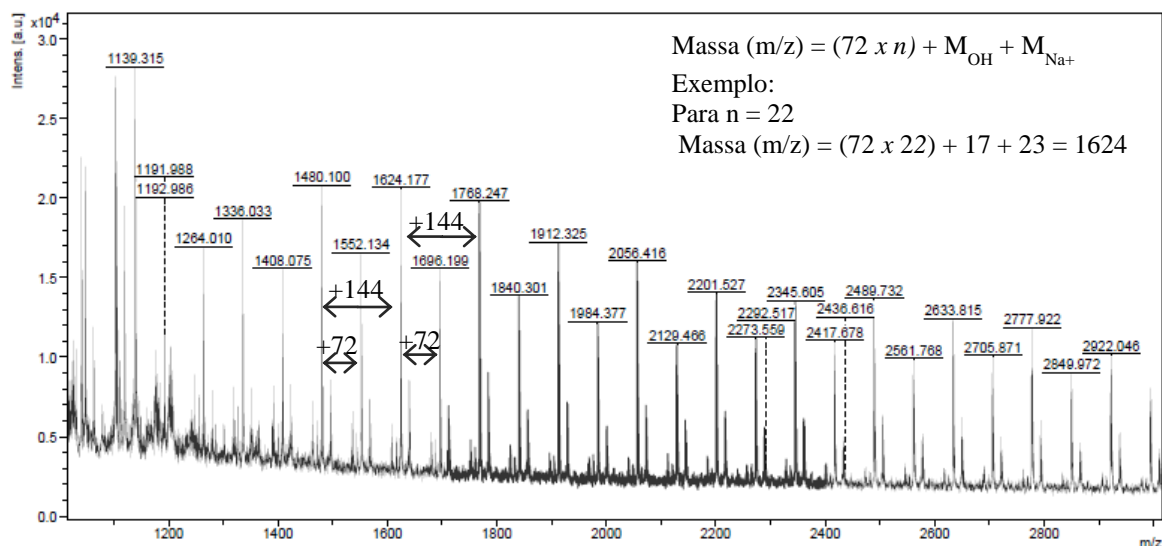
A Tabela 12 apresenta as massas que foram empregadas para gerar as massas dos fragmentos teóricos.

**Tabela 12.** Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos

	Unidade	½ unidade	OH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Massa	144	72	17	39	23

O critério para validar a correspondência entre os dados experimentais e teóricos foi de aceitar o intervalo -1 a +2 para o valor da diferença entre o dado teórico e experimental. Esse intervalo leva em consideração o erro experimental (±1) e +1 correspondente à massa de H<sup>+</sup> que pode ser presente junto à unidade.

Com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  foi possível visualizar uma série de picos de maior distribuição, atribuídos às moléculas de  $\text{OH}-(\text{PLA})_n$  - ionizadas por  $\text{Na}^+$ , com intervalos regulares de  $72 \text{ g mol}^{-1}$ , correlato à massa molar repetitiva de uma unidade de poli (L-lactídeo). É possível notar moléculas de  $\text{OH}-(\text{PLA})_n$  - ionizadas por  $\text{Na}^+$  com intervalos regulares de  $144 \text{ g mol}^{-1}$ . Na Figura 30, expõe-se um espectro de MALDI-TOF equivalente ao PLA obtido pela polimerização catalisada pelo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ .



**Figura 30.** Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PLA sintetizado com  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  (entrada 11, Tabela 11)

Para esse exemplo, a melhor correspondência entre os dados experimentais e os dados teóricos foi obtida quando se observou uma sequência crescente de unidades cuja massa é determinada pelas equações descritas abaixo:

$$M = 72 \times n + 17 + 23 \quad (\text{e})$$

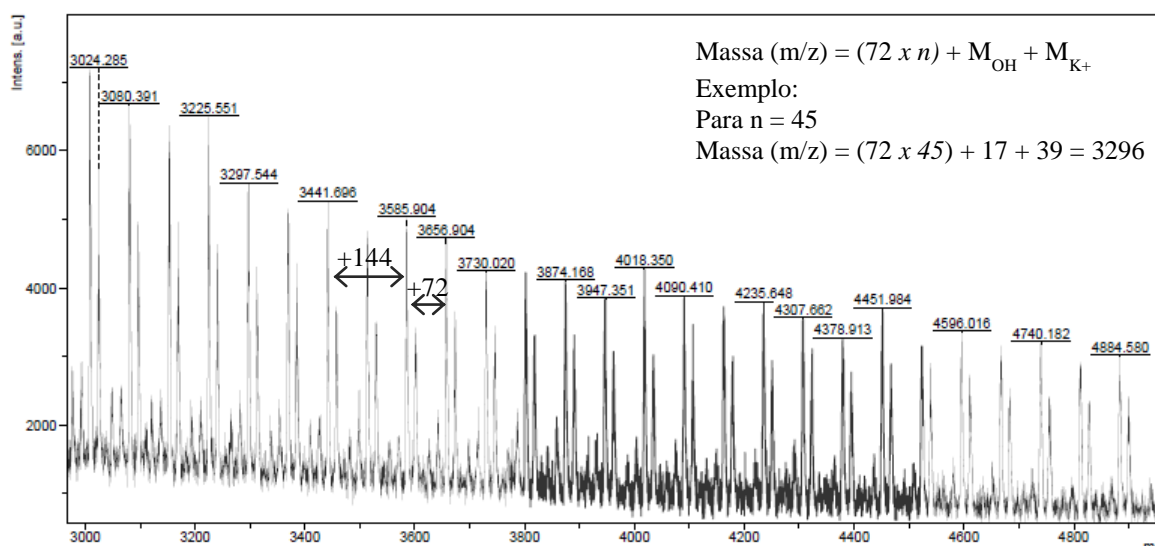
$$M = 144 \times n + 17 + 23 \quad (\text{f})$$

$n$  indicando o número de repetições de unidades do grupo lactil.

Com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  foi possível visualizar uma série de picos de maior distribuição, determinados às moléculas de  $\text{OH}-(\text{PLA})_n$  - ionizadas por  $\text{K}^+$ , apresentando intervalos regulares de  $72 \text{ g mol}^{-1}$ , correlato à massa molar repetitiva de uma unidade de poli (L-lactídeo). Foi possível notar moléculas de  $\text{OH}-(\text{PLA})_n$  - ionizadas por  $\text{K}^+$ , com intervalos regulares de  $144 \text{ g mol}^{-1}$ . As informações apresentadas por Maldi-TOF



indicam que o polímero produzido é linear, já que há terminação de cadeia. Quando o PLLA é cíclico, a massa será exatamente 72 mais a massa do cátion da matriz ( $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$ ). Na Figura 31 um espectro de MALDI-TOF correspondente ao PLA obtido pela polimerização catalisada pelo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ .



**Figura 31.** Espectros MALDI-TOF obtidos para o PLA sintetizado com  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  (entrada 9, Tabela 11)

Para esse exemplo, a melhor correspondência entre os dados experimentais e os dados teóricos foi obtida quando se observou uma sequência crescente de unidades cuja massa é determinada pelas equações descritas abaixo:

$$M = 72 \times n + M_{\text{OH}} + M_{\text{K}^+} \quad (\text{g})$$

$$M = 144 \times n + M_{\text{OH}} + M_{\text{K}^+} \quad (\text{h})$$

$$M = 72 \times n + 17 + 39 \quad (\text{i})$$

$$M = 144 \times n + 17 + 39 \quad (\text{j})$$

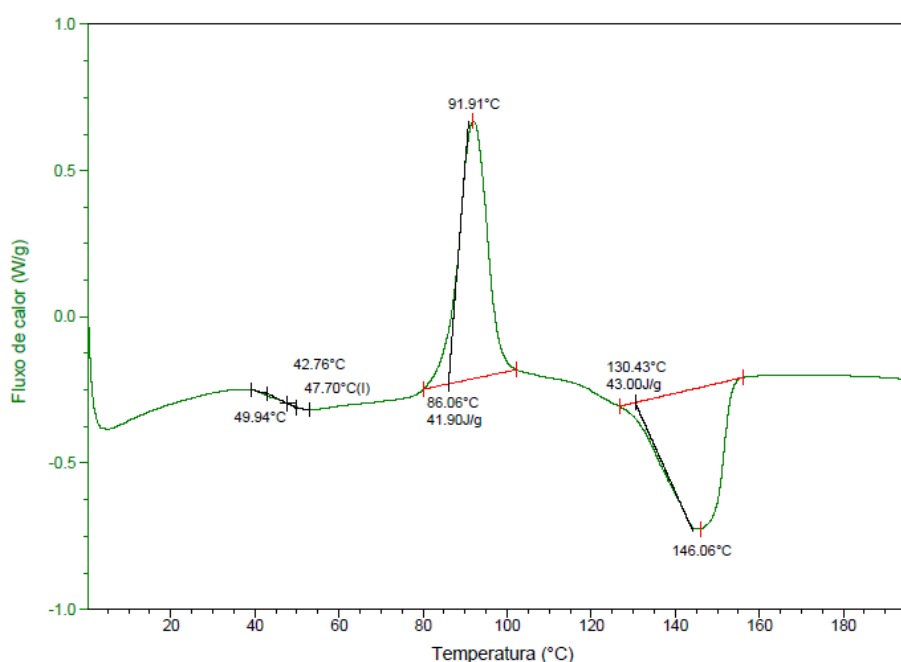
$n$  indicando o número de repetições de unidades do grupo lactil

Os espectros de Maldi-TOF obtidos exibem fragmentos consistentes com grupos terminais OH. Esses resultados indicam que os catalisadores  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  operam por meio do mecanismo de coordenação-inserção.

### 5.3.3 Análise Térmica do PLA

Estudos das propriedades térmicas foram realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica fornece os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e fusão cristalina ( $T_m$ ). O termograma de DSC (segundo aquecimento) da amostra de PLA obtida com o catalisador  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$  é apresentado na Figura 32.

O PLA (reação 13, Tabela 11) apresentou uma transição vítrea ( $T_g$ ) em 47 °C, um pico de cristalização ( $T_c$ ) a 91,9°C e fusão cristalina a 146,1°C, apresentando comportamento típico de PLA de natureza semicristalina.



**Figura 32.** Termograma DSC de PLA do segundo aquecimento (reação 13, Tabela 11)

Na literatura, o PLA apresenta uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  próxima a 50 - 65 °C, uma temperatura de cristalização máxima de 110 °C e um ponto de fusão  $T_m$  no intervalo de (130 a 180 °C). Na curva de DSC do primeiro aquecimento foi observado a fusão do PLA a 146 °C e no resfriamento não foi observada a cristalização.

Para se estabelecer o grau de cristalinidade do PLA, foi necessário descontar a fração que cristalizou durante o aquecimento no DSC. Portanto para o cálculo do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) utilizou-se a Equação:

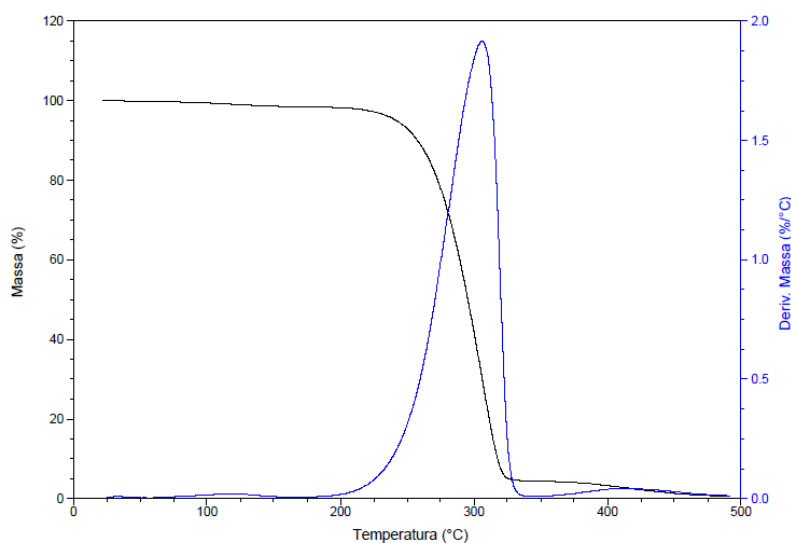
$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\infty} * 100 \quad (k)$$

para a qual,  $\Delta H_m$  é a entalpia endotérmica de fusão,  $\Delta H_c$  é a entalpia exotérmica associada aos cristais durante o aquecimento, ou seja, a entalpia da cristalização a frio do PLA e  $\Delta H_{m\infty}$  é a entalpia teórica do PLA 100% cristalino, que tem como valor assumido  $93 \text{ J g}^{-1}$ . Aplicando a equação (k) obteve-se para o valor de  $X_c$ , 1,19%, conforme o seguinte cálculo:

$$X_c (\%) = \frac{43,00 - 41,90}{93} * 100 = 1,19 \quad (l)$$

Segundo a literatura o grau de cristalinidade do PLA pode variar de 0 a 37%,<sup>76,77</sup> o que permite validar esse resultado. É importante ressaltar que esse valor de cristalinidade se refere ao PLA submetido ao tratamento térmico no DSC, isto é, resfriamento a partir do estado fundido a uma taxa de resfriamento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Se considerarmos a entalpia de fusão do primeiro aquecimento, o PLA sintetizado com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  apresentou uma cristalinidade de 1,45%.

Fez-se as análises termogravimétricas para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros obtidos. Uma curva termogravimétrica característica dos polímeros sintetizados é apresentada na Figura 33.<sup>78</sup>



**Figura 33.** Curva termogravimétrica e sua derivada para o PLA sintetizado

Apenas um evento térmico é percebido na curva obtida (Figura 33) que pode ser relacionado à degradação térmica do polímero. A temperatura de início da perda de massa é  $271 \text{ }^\circ\text{C}$  (7% perda de massa) e a temperatura final da perda de massa é  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ . A derivada da curva apresentada na Figura 33 indica que o máximo da temperatura de degradação se encontra cerca de  $306 \text{ }^\circ\text{C}$ . A literatura reporta um valor na faixa de  $360 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , que

depende, principalmente, do peso molecular do PLLA, o que valida o valor encontrado nesse estudo.<sup>78,79</sup>

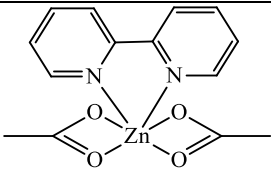
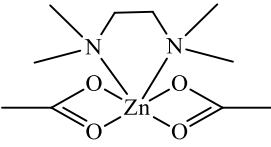
### 5.3.4 Estudos por DFT do Mecanismo da ROP do Lactídeo

Um estudo sobre a DFT foi desenvolvido para investigar o mecanismo envolvido na abertura do anel da molécula de lactídeo na presença dos complexos de zinco testados. Pode-se estipular várias hipóteses relacionadas à primeira etapa desse mecanismo, que é o ataque do lactídeo por: i) um átomo de nitrogênio de um dos ligantes nitrogenados do complexo de zinco; ii) um átomo de oxigênio de um dos ligantes acetatos do complexo de zinco; e iii) participação da água para um ataque dos ligantes acetatos do complexo de zinco. Essas três hipóteses estão apresentadas na próxima seção.

#### 5.3.4.1 Ataque por N de um Ligante Nitrogenado

A Tabela 13 apresenta os dois complexos de zinco contendo os mesmos ligantes acetatos, mas diferentes ligantes nitrogenados, o  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  e  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$  e os valores de energia envolvida ( $\Delta G$ , variação da energia livre de Gibbs), determinada caso haja adição de um ligante nitrogenado de complexos de zinco no lactídeo, pelo átomo de nitrogênio.

**Tabela 13.** Valores da energia envolvida ( $\Delta G$ , variação da energia livre de Gibbs) determinada após a adição do lactídeo a um ligante nitrogenado dos complexos de zinco  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  e  $[Zn(tmen)(OAc)_2]$ .

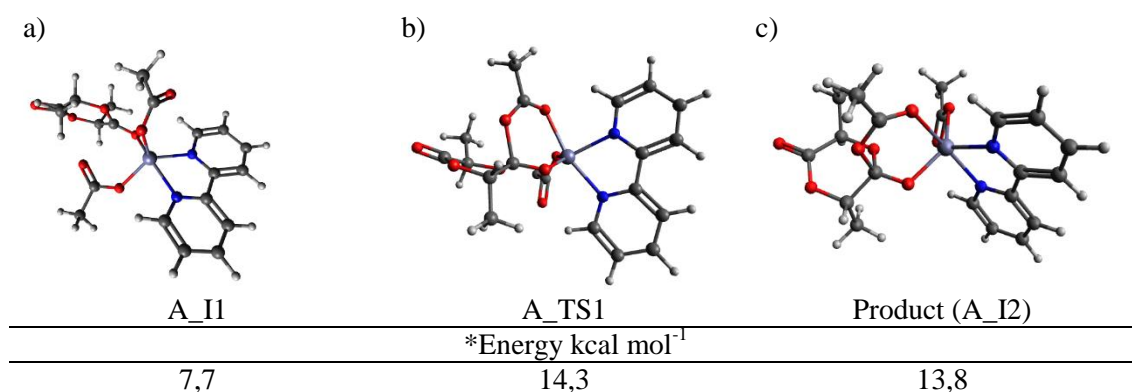
Complexo de zinco de partida	* $\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
 <p><b>Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub></b></p>	39,0
 <p><b>Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub></b></p>	49,5

\* Variação da energia livre de Gibbs entre as moléculas após a adição do lactídeo e o complexo de partida.

Os valores das variações de energia livre de Gibbs, reportadas na Tabela 13, mostram que estas estruturas são muito instáveis e, portanto, essa reação de adição é termodinâmica e extremamente pouco provável como a etapa que poderia levar à abertura do anel do lactídeo.

### 5.3.3.1 Interação por um O de um Ligante Acetato

A segunda hipótese avaliada por DFT corresponde ao ataque do lactídeo por um ligante acetato, tendo sido simulada com o complexo  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ . A Figura 34 aponta os passos que seguem esse ataque. Para que um ligante acetato ataque o lactídeo, inicialmente, os ligantes acetatos se descoordenam parcialmente para que o lactídeo se coordene ao metal (Figura 34a). A partir dessa espécie, é possível o ataque do anel do lactídeo por um oxigênio do acetato, levando à estrutura A\_TS1 (Figura 34b). O estudo DFT mostra que esse caminho reacional leva à formação da estrutura A\_I2, para a qual o átomo de carbono do lactídeo é ligado a três átomos de oxigênio. Com essa estrutura, verifica-se que é muito improvável que ocorra a abertura do anel do lactídeo por esse caminho reacional.



**Figura 34.** Estruturas envolvidas no ataque do lactídeo por um ligante acetato. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)

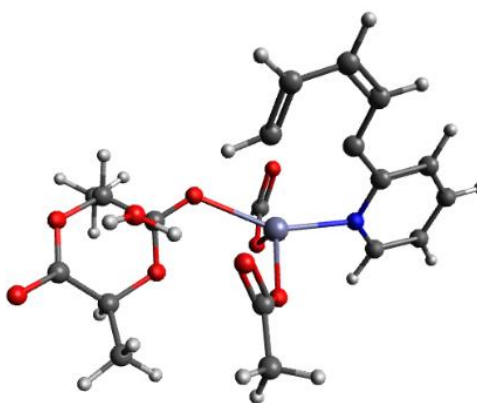
\* Variação da energia livre de Gibbs correspondendo à formação da molécula a partir do  $Zn(bpy)(OAc)_2$ .

### 5.3.4.3 Participação da Água para um Ataque dos Ligantes Acetatos do Complexo de Zinco

Nesta seção, descrevem-se os passos de um mecanismo no qual a presença de uma molécula de água é avaliada, para que ocorra um ataque do anel de lactídeo por um ligante acetato, levando à abertura do lactídeo. A simulação foi efetuada com o complexo de zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . A primeira estrutura simulada é composta por complexo de zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , uma molécula de lactídeo e uma molécula de água. A Figura 35 apresenta essa estrutura (O\_I1), assim como o valor da energia de Gibbs equivalente.

\*Estrutura O\_I1

$$\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$



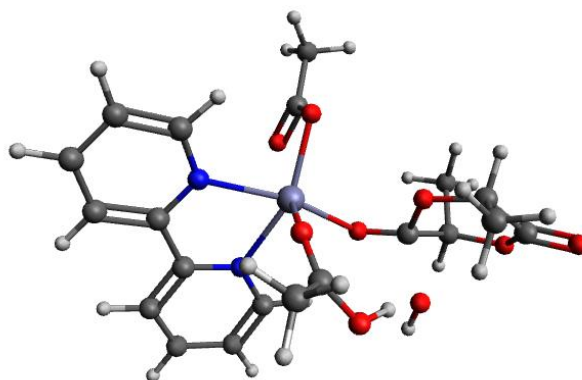
**Figura 35.** Estrutura formada com  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , uma molécula de lactídeo e uma molécula de água. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações). \*Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina são coordenados ao centro metálico Zn e que a nuvem eletrônica desses ligantes é deslocalizada (não há duplas ligações).

Verifica-se na estrutura da Figura 35, de forma similar, aquela do estudo anterior (A\_I1), que ocorreu a abertura dos anéis acetatos levando à formação de dois grupos carbonilas (um para cada ligante). Na sequência, a molécula de água é quebrada devido à reação simultânea com um ligante acetato e com uma carbonila do lactídeo ligado ao Zn:  $\text{H}_2\text{O}$  reage como ácido ( $\text{H}^+$ ), protonando um ligante acetato e atacando como nucleófilo o lactídeo ( $\text{OH}$ ).

A estrutura O\_TS1 representada na Figura 36 corresponde ao estado de transição que deixa um OH<sup>-</sup> livre, que poderá atacar a molécula lactídeo. Esse estado de transição tem como valor da barreira energética associada 19,4 kcal.mol<sup>-1</sup> que é compatível com as condições experimentais.

Estado de transição O\_TS1

$\Delta G = 19,4 \text{ kcal mol}^{-1}$

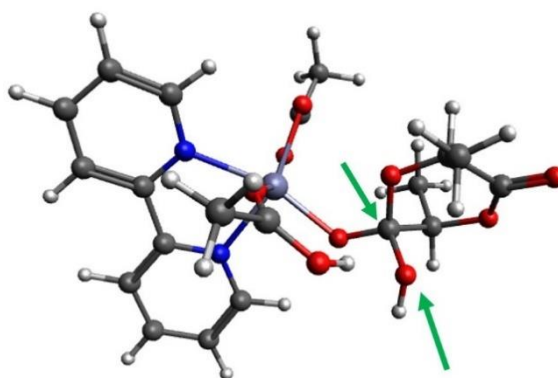


**Figura 36.** O\_TS1 correspondendo ao ataque nucleofílico da água do ligante acetato. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)

A próxima etapa envolve a interação do OH<sup>-</sup> gerado pela quebra da molécula da água com o carbono do anel lactídeo (da ligação C-O-Zn), gerando o primeiro intermediário O\_I2 (Figura 37), com uma energia livre de Gibbs de 18,4 kcal mol<sup>-1</sup>.

Estado intermediário O\_I2

$\Delta G = 18,4 \text{ kcal mol}^{-1}$

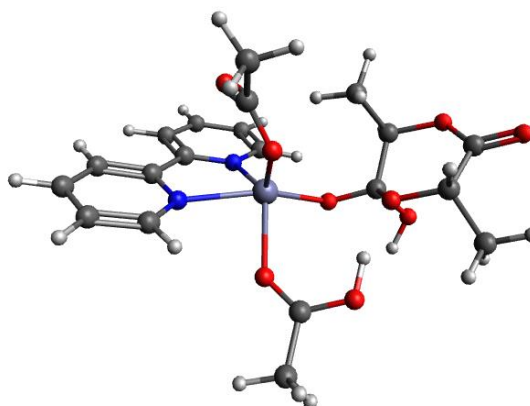


**Figura 37.** Estrutura O\_I2 ilustrando o ataque nucleofílico da água no anel lactídeo. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)

Esta estrutura O\_I2 irá se conformar no espaço para um outro estado intermediário (O\_I3, Figura 38), mais estável, que apresenta energia livre de Gibbs de 15,2 kcal mol<sup>-1</sup>.

Estado intermediário O\_I3

$\Delta G = 15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

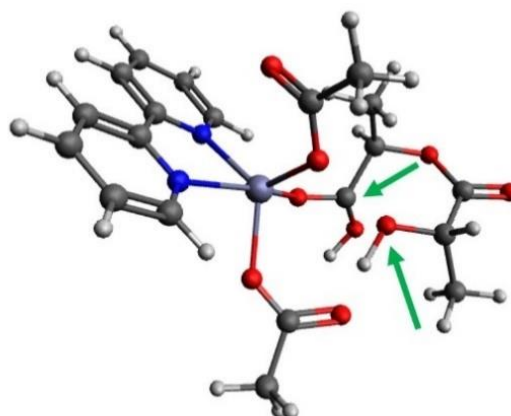


**Figura 38.** Estado intermediário O\_I3, melhor conformação da estrutura O\_I2. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)

Na etapa seguinte, ocorre a abertura do anel de lactídeo, graças à desprotonação simultânea do grupo ácido acético (antes formado pelo ataque nucleofílico da água de um ligante acetato) e o ataque pelo próton liberado de um oxigênio do anel lactídeo. Dessa abertura de anel, resulta a formação novamente de um grupo C=O no ligante acetato. O estado de transição similar do O\_TS3 (Figura 39) tem uma energia livre de Gibbs de 18,9 kcal mol<sup>-1</sup>.

Estado de transição O\_TS3

$\Delta G = 18,9 \text{ kcal mol}^{-1}$



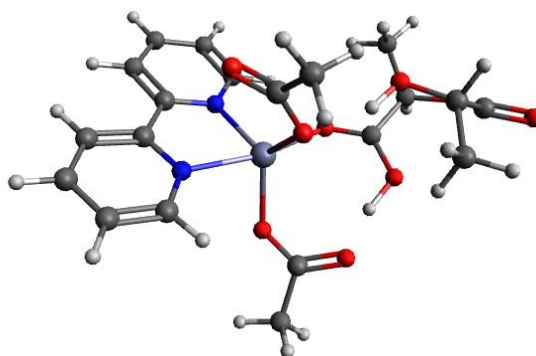
**Figura 39.** Estado de transição O\_TS3 correspondendo à abertura do anel lactídeo. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)



Por fim, o estado de transição O\_TS3, após sua conformação leva ao intermediário O\_I4, que apresenta o anel do lactídeo aberto e é associado a uma energia livre de Gibbs de 18,9 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 40).

Estado intermediário O\_I4

$\Delta G = 18,9 \text{ kcal mol}^{-1}$



**Figura 40.** Estado intermediário O\_I4, obtido após a conformação do estado de transição O\_TS3. Para os cálculos de modelização, foi considerado que os ligantes de tipo piridina possuem uma nuvem eletrônica deslocalizada (não há duplas ligações)

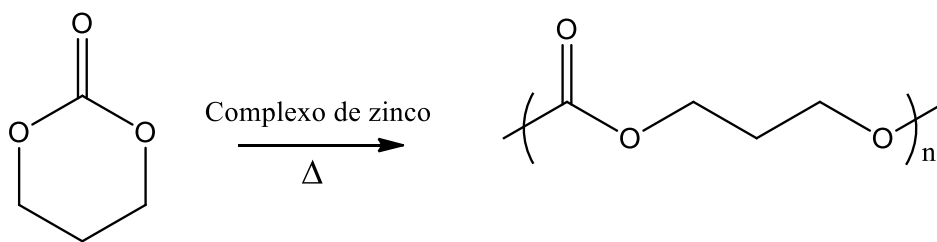
Nesse último mecanismo de ROP, o centro de Zn (II) atua como um ácido de Lewis que permite a ativação do lactídeo pela sua coordenação, promovendo o ataque nucleofílico inicial pela água, enquanto o ligante acetato atua como um agente que transporta um próton (entre a água e o anel lactídeo), resultando a abertura do anel. O papel do ligante acetato é essencial nesse mecanismo de ROP do anel lactídeo. Com base nesses resultados, é necessária a presença de água em quantidade de traços, para que a catálise ROP do lactídeo prossiga na presença dos complexos de tipo Zn(OAc)<sub>2</sub> e dos complexos [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>].

O papel essencial do ligante acetato no mecanismo de abertura de anel lactídeo, indicado por este estudo, está de acordo com os dados experimentais, pois, conforme os resultados expostos em 5.3.1, os complexos [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>] não converteram o LLA, diferentemente, dos complexos [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>].

## 5.4 POLIMERIZAÇÃO DO TMC

### 5.4.1 Testes catalíticos

Produziu-se reações de polimerização do TMC por abertura de anel, para obter o PTMC (Figura 41). Paralelamente à reação de polimerização pode ocorrer a reação de transesterificação ou transferência de cadeia, como ocorre para o poli (L-lactídeo).



**Figura 41.** Polimerização por abertura do anel do TMC

Efetuu-se os experimentos em solução de tolueno ou em massa, a 120 °C, por até 24h na presença dos complexos de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  ou  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPhO})_2]$ . Uma reação foi realizada a 80 °C em solução. Todas as reações foram conduzidas com razão molar inicial  $[\text{TMC}]:[\text{catalisador}]$  igual a 100:1. Os polímeros produzidos foram analisados por RMN  $^1\text{H}$  (para calcular as conversões), GPC (determinação das massas molares médias e distribuição de massas molares), e para algumas reações foram feitas análises MALDI–TOF (para identificar as possíveis terminações de cadeia), DSC (cristalinidade, temperatura de transição vítrea e de fusão) e TGA (temperatura de degradação). As Tabelas 14, 15 e 16 mostram os resultados representativos das polimerizações realizadas na presença dos complexos de zinco como catalisadores.

**Tabela 14.** Polimerização do TMC catalisada por  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  em tolueno

Entrada	Catalisador	<sup>a</sup> Conv.(%)	$M_{n,\text{GPC}}$	<sup>c</sup> $M_n$ ,corr	<sup>d</sup> $M_n$ ,teór	<sup>b</sup> PDI
14	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$	99	9.964	7.573	10.100	1,55
15	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$	89	7.945	6.038	8.880	2,00
16	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$	98	15.704	13.820	10.000	1,72
17	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$	80	41.000	36.908	8.160	1,59
18 *	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$	89	3.200	1.824	9.080	1,69

24h; 120°C; \*80 °C; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN  $^1\text{H}$  da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup> $M_n$  calculado com o fator de correção (Tabela 4) x  $M_{n,\text{GPC}}$ ; <sup>d</sup> $M_{n,\text{teor}} [\text{TMC}]_0$  x conversão do monômero x  $M_{\text{TMC}}$ , com  $M_{\text{TMC}} = 102,08 \text{ g mol}^{-1}$ .

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14, é possível observar que os quatro complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  foram ativos na polimerização do TMC, sob condições moderadas produzindo PTMC com alta conversão. Em tolueno, a 120 °C, uma conversão levemente superior foi notada na

presença dos complexos com ligante acetato  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Esse é um indicativo de que o ligante acetato tem um papel diferenciado na etapa de polimerização do TMC.

O catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ , o aumento da temperatura de polimerização de 80 °C para 120 °C (entradas 18 e 16, respectivamente) levou ao aumento da conversão do monômero a polímero de 89% para 98%. Nessa situação, também ocorreu uma elevação de massa molar com o aumento da conversão, o PDI não teve variação significativa comparando essas duas situações.

As reações conduzidas em massa e durante uma hora (Tabela 15, entradas 19, 20 e 21) permitiram a conversão de 98% do monômero com os complexos,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Esses sistemas foram muito ativos e não evidenciaram uma influência do ligante acetato ou benzoato na atividade catalítica, essa influência na atividade pode estar relacionada a alta reatividade do monômero TMC. Esse resultado é muito importante, tendo em vista a simplicidade da realização da reação e mostra resultados similares aos obtidos com os complexos em solução.

**Tabela 15.** Polimerização do TMC catalisada por  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  em massa à 120 °C

Entrada	Catalisador	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>a</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>c</sup> Mn <sub>corr</sub>	<sup>d</sup> Mn <sub>teór</sub>	<sup>b</sup> PDI
19	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$	98	12.910	11.361	10.000	1,73
20	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$	98	5.131	3.900	10.000	2,04
21	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$	98	10.299	9.063	10.000	1,84

Em massa; 1h; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup>Mn calculado com o fator de correção (Tabela 4) x Mn<sub>GPC</sub>; <sup>d</sup>Mn<sub>teór</sub>[TMC]<sub>0</sub> x conversão do monômero x M<sub>TMC</sub>, com M<sub>TMC</sub> = 102, 08g mol<sup>-1</sup>.

Na Tabela 16 é mostrado o comportamento dos sistemas para um tempo menor de reação (1 hora). Verificou-se que após 1h de reação, o catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  permitiu atingir 96% de conversão do monômero enquanto com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  62% do monômero foram convertidos. Esse resultado indica que além do ligante acetato exercer influência na atividade catalítica conforme foi visto anteriormente, o ligante bipyridina apresenta maior atividade catalítica que o ligante tetrametilenodiamina. Essa influência será discutida posteriormente. Em relação aos valores de PDI obtidos, não se observa variação significativa em ambos os sistemas.

**Tabela 16.** Polimerização do TMC catalisada por  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  em tolueno à 120 °C

Entrada	Catalisador	<sup>a</sup> Conv.(%)	$M_n$ , <sub>GPC</sub>	<sup>c</sup> $M_n$ , <sub>corr</sub>	<sup>d</sup> $M_n$ , <sub>teór</sub>	<sup>b</sup> PDI
21	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$	62	8.293	6.303	6.330	2,02
22	$[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$	96	7.655	5.818	9.800	1,96

1h; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup> $M_n$  calculado com o fator de correção (Tabela 4) x  $M_n$ ,<sub>GPC</sub>; <sup>d</sup> $M_n$ ,<sub>teór</sub>  $[\text{TMC}]_0$  x conversão do monômero x  $M_{\text{TMC}}$ , com  $M_{\text{TMC}} = 102,08 \text{ g mol}^{-1}$ .

Os PDIs um tanto amplos dos materiais de PTMC obtidos podem ser indicativo de reações substanciais de carbonatação à medida que a ROP prossegue (por exemplo, entrada 15, PDI =2), enquanto os  $M_n$  acima do esperado (por exemplo, entrada 20,  $M_n$ ,<sub>teór</sub> = 10000 e  $M_n$ ,<sub>corr</sub> = 3900) provavelmente estão relacionados a uma etapa inicial mais lenta em relação à etapa de propagação.

O valor da massa molar teórica em comparação com a massa molar experimental serve como base para saber se o processo de polimerização foi controlado ou não. Quando a massa molar experimental é menor que a teórica, pode ter ocorrido um aumento da taxa de transferência de cadeia em relação às reações de iniciação. Quando a massa molar experimental é maior do que o valor calculado teoricamente, ocorre preferencialmente a diminuição da taxa de propagação em detrimento à taxa de iniciação da polimerização.

Considerando os valores de  $M_n$  teóricos e experimentais obtidos para os materiais produzidos durante as reações conduzidas durante uma hora, o polímero obtido com o complexo  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  foi produzido por uma reação controlada (os dois valores estão muito próximos – entrada 21). No entanto, os valores de  $M_n$  teórico e experimental para o polímero produzido com  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  apresentam uma discrepância significativa (entrada 22), indicando que, mesmo para um período curto de reação, ocorrem reações de transferência de cadeia.

#### 5.4.1 Estudo Cinético da Polimerização do TMC

Devido à reatividade verificada para a polimerização do TMC dos complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , na ausência de solvente, optou-se por estudar, similarmente, a cinética dessas reações na ausência de solvente a 120 °C, aplicando uma proporção  $[\text{monômero}]/[\text{catalisador}]$  igual a 100

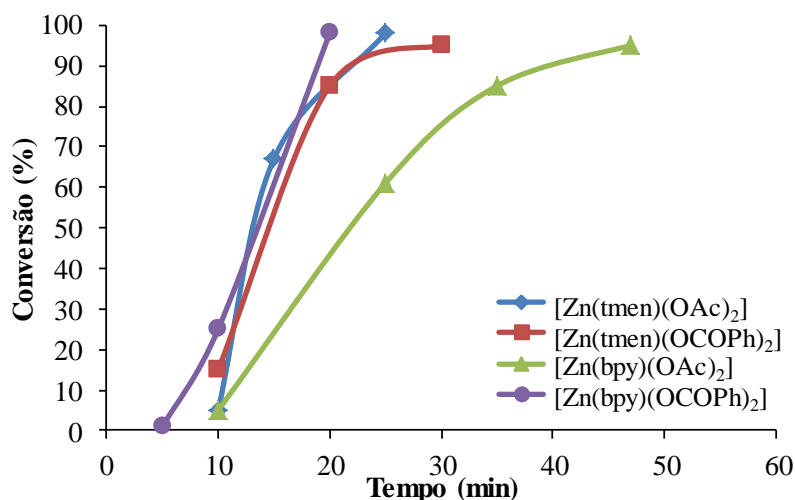
(Tabela 17). A representação dos valores de  $\ln([M]_0/[M]_t)$ , em função do tempo de reação, sendo  $[M]_0$  e  $[M]_t$  a concentração molar inicial e no tempo  $t$  do monômero, nessa ordem, permite determinar a ordem de reação.<sup>57</sup> Os pesos moleculares e as distribuições de massas molares dos polímeros PTMC se determina por análise GPC.

A partir dos dados de conversão da Tabela 17, elaborou-se a Figura 42, onde se pode visualizar que a conversão do monômero ocorre de forma mais rápida com os catalisadores  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , para os quais a conversão do TMC é praticamente completa em 20 e 25 minutos, por essa ordem. Nas condições experimentais desta pesquisa, o complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  converte mais rapidamente o TMC do que os demais complexos.

**Tabela 17.** Resultados cinéticos das reações de polimerização do TMC com  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$

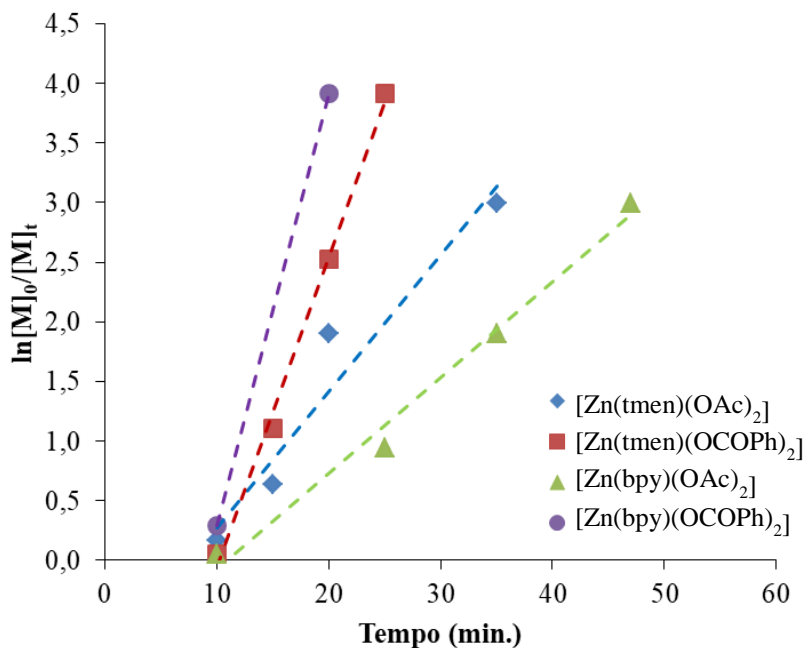
Entrada	Tempo (min)	<sup>a</sup> Conv (%)	$\ln([M]_0/[M]_t)$	<sup>b</sup> $M_{n,\text{GPC}}$	<sup>c</sup> $M_{n,\text{corr}}$	<sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}}$	<sup>b</sup> PDI
<b><math>[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]</math></b>							
23	10	15	0,2	6.952	5.284	1.530	1,25
24	20	85	1,9	15.720	13.834	8.670	1,53
25	30	95	3,0	38.000	33.000	9.690	1,61
<b><math>[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]</math></b>							
26	10	5	0,05	741	422	510	1,43
27	15	67	1,11	7.565	5.749	6.840	1,64
28	25	98	3,91	8.553	6.500	10.000	1,96
<b><math>[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]</math></b>							
29	10	5	0,1	4.283	2.441	510	1,55
30	25	61	0,9	5.328	3.036	8.790	1,68
31	35	85	1,9	7.968	4.540	12.250	1,72
32	50	95	3,0	14.830	8.450	13.690	1,63
<b><math>[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]</math></b>							
33	5	1	-	-	-	144	-
34	10	25	0,3	6.228	4.733	2.550	1,40
35	20	98	3,9	7.221	5.488	10.000	1,95

T=120 °C; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup>  $M_n$  calculado com o fator de correção (Tabela 4) x  $M_{n,\text{GPC}}$ ; <sup>d</sup> $M_{n,\text{teór}}[\text{TMC}]_0$  x conversão do monômero x  $M_{\text{TMC}}$ , com  $M_{\text{TMC}} = 102,08 \text{ g.mol}^{-1}$



**Figura 42.** Conversão de TMC em função do tempo para a reação ROP catalisada por  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ .

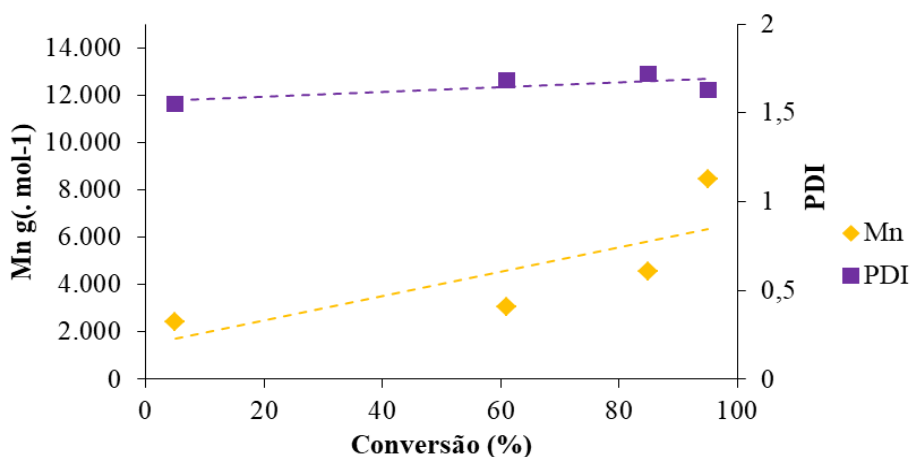
A Figura 42 mostra que existe um tempo de indução para os três sistemas catalíticos (em torno de dez minutos). Uma vez iniciada a reação, a relação linear entre  $\ln([M]_0/[M]_t)$  e o tempo de reação indica que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de monômero.



**Figura 43.**  $\ln([M]_0/[M]_t)$  em função do tempo de polimerização do TMC em PTMC usando os complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ . (Condições: 100 equiv. do TMC em relação ao catalisador,  $\text{TMC}_0 = 1 \text{ M}$ , tolueno,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ao comparar os dados do  $Mn_{\text{corr.}}$  e  $Mn_{\text{teor.}}$  do PTMC, se observa uma discrepância entre os valores obtidos. Esses resultados podem ser atribuídos à ocorrência de reações de transesterificação ou transferência de cadeia em paralelo ao crescimento das cadeias poliméricas.<sup>6</sup> Em relação aos dados de polidispersão dos polímeros obtidos nesse estudo e reportados na Tabela 17, verifica-se que os valores se encontram entre 1,2 e 1,9, o que corresponde a distribuição de peso molecular de estreita a ampla e que o PDI aumenta na medida em que o tempo de reação aumenta. Esses dados indicam que, para todos os sistemas catalíticos investigados, as reações paralelas se tornam mais importantes na medida em que o tempo de reação aumenta o que está coerente com o que é relatado na literatura.<sup>5</sup>

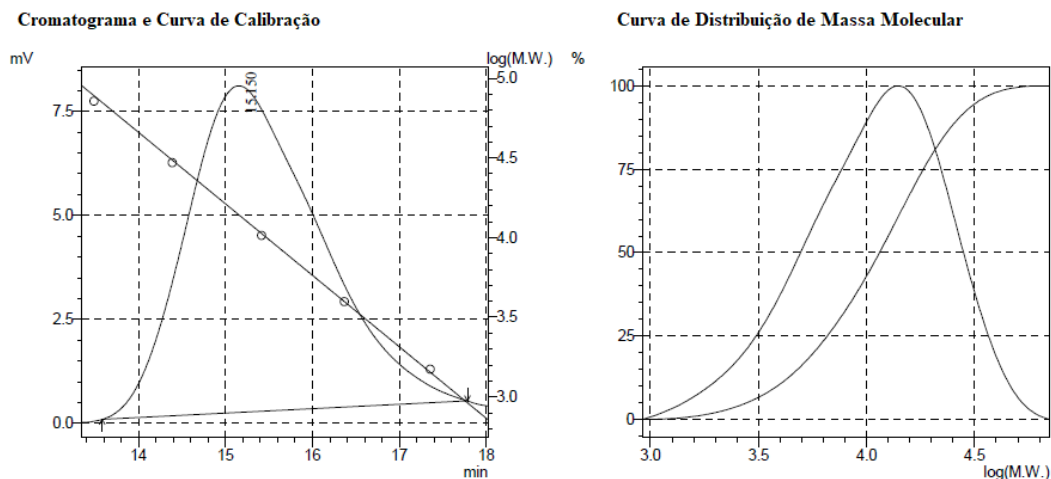
Para ter informações a respeito do modo de crescimento da cadeia polimérica, representa-se, a título de exemplo, no caso da reação de polimerização do TMC catalisada pelo complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  (entradas 29 - 32), numa mesma figura, a variação de  $Mn$  e do PDI em função da variação da conversão (Figura 44).



**Figura 44.** Representação de  $Mn$  e de PDI do PTMC em função da variação da conversão do monômero TMC na presença de  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Condições: 100 equiv. carbonato de trimetileno em relação ao catalisador,  $[\text{monômero}]_0 = 1\text{M}$ ,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

Essa representação indica que até em torno de 70% de conversão a polimerização ocorre de forma mais controlada, sendo que após, as reações paralelas ocorrem com maior importância. Esses comportamentos são observados para os demais sistemas catalíticos. É importante salientar que apesar da ocorrência dessas reações paralelas, os valores do PDI permanecem inferiores a 2 e a polimerização não é controlada (ampla dispersão) para os valores de conversão maiores.

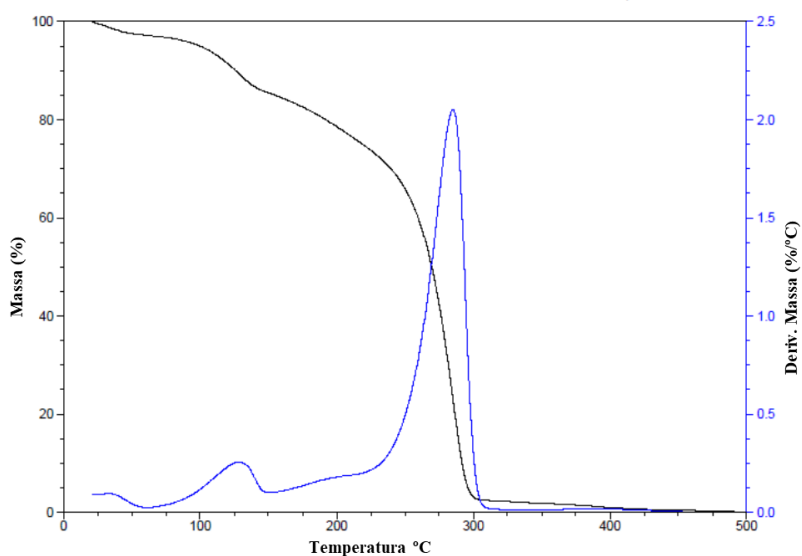
Delinea-se, na sequência, algumas análises buscando caracterizar o PTMC produzido. Os dados do GPC (Figura 45) (entrada 31, Tabela 17) apresentam uma análise representativa dos polímeros de PTMC produzidos.



**Figura 45.** GPC do PTMC preparado com de  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. de carbonato de trimetileno, 120 °C, sem solvente, 85 % de conversão, 35min.

A curva monomodal e bem definida é consistente com os resultados de PDI, que indicam uma polidispersidade moderada e um crescimento de cadeia polimérica de TMC, mediante centros catalíticos similares.

Analisou-se alguns polímeros PTMC por termogravimétrica, para avaliar as suas estabilidades térmicas. Os valores encontrados para a temperatura de decomposição são em torno de 260 °C conforme Figura 46. Esses valores estão de acordo com a literatura.<sup>80</sup>

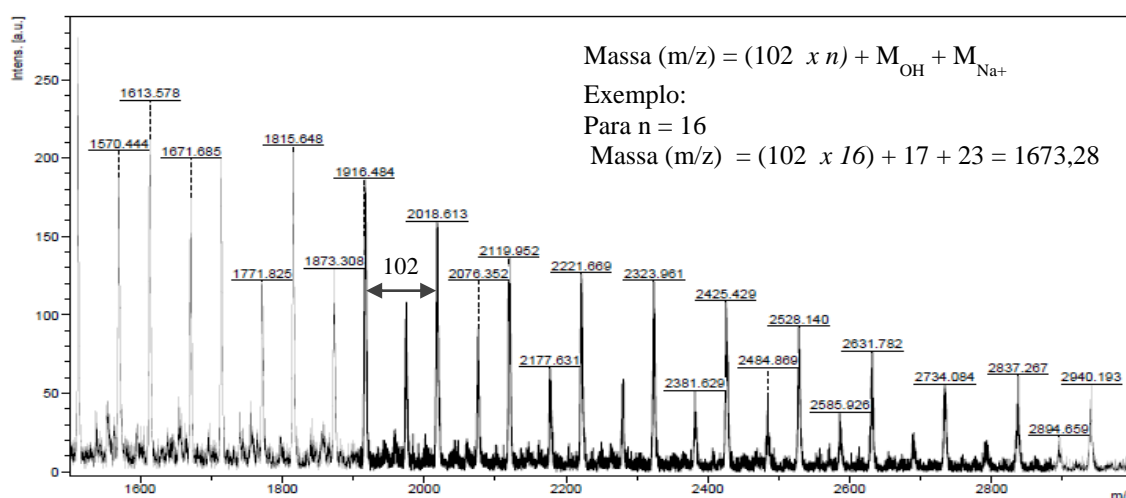


**Figura 46.** Curva termogravimétrica e sua derivada para o PTMC sintetizado



### 5.3.2 Caracterização do PTMC por MALDI-TOF

A análise de espectrometria de massa MALDI-TOF mostra informações estruturais mais detalhadas, especialmente em termos de estruturas de grupos finais do PTMC.<sup>81</sup> Examinou-se as possíveis terminações de cadeia para os polímeros de PTMC sintetizados com o catalisador [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>]. No espectro de massa MALDI-TOF (Fig. 47), uma série principal de picos foi observada na faixa de 1600-2800 Da, juntamente com séries de picos menores. A distância entre os picos foi de 102 Da, correspondendo à massa da unidade de repetição do TMC, que foram atribuídas a estrutura de PTMC esperada.



**Figura 47.** Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PTMC sintetizado com [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] (entrada 30, Tabela 17)

A comparação dos valores experimentais com os dados teóricos calculados, incluindo para cada fragmento: massa da terminação de cadeia (ligante, OH ou H<sup>+</sup>), massa da unidade repetitiva ou massa da semi-unidade, massa do íon K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>, foi obtida conforme a equação:

$$\text{Massa (m/z)} = (\text{M unidade repetitiva} \times n) + (\text{M terminação de cadeia}) + (\text{M íon})$$

A Tabela 18 apresenta as massas que foram empregadas para gerar as massas dos fragmentos teóricos.

**Tabela 18.** Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos

	Unidade	OH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Massa	102,08	17	39	23

Para esse exemplo, a melhor correspondência entre os dados experimentais e os dados teóricos corresponde a uma sequência crescente de unidades cuja massa é determinada pela equação descrita abaixo:

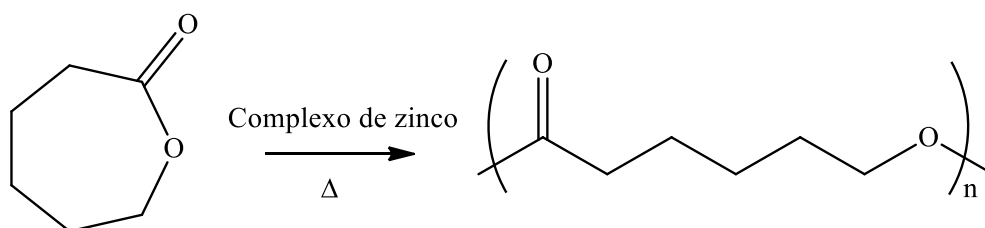
$$M = 102,08 \times n + M_{\text{OH}} + M_{\text{Na}^+} \quad (\text{m})$$

$n$  indicando o número de repetições de unidades do grupo carbonato.

Por exemplo, o pico observado em  $m/z$  1771, 825 foi atribuído ao PTMC de 16 unidades de repetição contendo as estruturas esperadas do grupo final calculado com  $[M = (102,08 \times n) + M_{\text{OH}} + M_{\text{Na}^+} = 1673,28]$ . Assim, com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  a série de picos de maior distribuição que foram atribuídas às moléculas  $\text{OH}-(\text{PTMC})_n$ -ionizadas por  $\text{Na}^+$ , apresentando intervalos regulares de  $102,08 \text{ g mol}^{-1}$ , correspondente à massa molar de uma unidade de PTMC.

## 5.5 POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA

Os catalisadores testados nas polimerizações do LLA e TMC foram igualmente testados na polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona (Figura 47), com e sem solvente, na temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e 24h de reação. Conduziu-se as polimerizações na razão molar de  $[\epsilon\text{-CL}]:[\text{Cat.}] = 100:1$  e os polímeros resultantes analisados por RMN  $^1\text{H}$ , e GPC.



**Figura 48.** ROP da  $\epsilon$ -CL utilizando complexos de zinco como catalisadores

Na Tabela 19 estão reportados os resultados correlatos às reações de polimerização da  $\epsilon$ -CL, na presença dos complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , sendo que se conduziu as polimerização na presença ou não de solvente (o tolueno).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 19 pode-se evidenciar que os complexos possuindo um ligante  $(\text{OAc})_2$ , i.e., o  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ ,

apresentaram as maiores conversões (21 a 44%, entradas 36, 37, 39 e 40). Os complexos possuindo o ligante (OCOPh)<sub>2</sub>, i.e., [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>], converteram muito pouco a  $\epsilon$ -CL (entradas 38 com 2% e 41 com 2%). O catalisador que mais converteu a  $\epsilon$ -CL, e isso com ou sem solvente, foi o [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] (entradas 39 e 40, nessa ordem, 47 e 44%). De uma forma geral, uma discrepância significativa é analisada entre os valores da massa molar teórica e a experimental do polímero para todas as reações reportadas na Tabela 19.

**Tabela 19.** Comparação da Polimerização do PCL usando quatro diferentes catalisadores: [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>]

Entrada	Catalisador	Método	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> M <sub>n,GPC</sub>	<sup>c</sup> M <sub>n,corr</sub>	<sup>d</sup> M <sub>n,teór</sub>	<sup>e</sup> PDI
36	[Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	tolueno	21	5.683	3.128	2.397	1,15
37	[Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	s/solvente	43	3.846	2.154	4.908	1,18
38	[Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	tolueno	2	-	-	228	-
39	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	tolueno	47	16.450	9.212	5.364	1,50
40	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	s/solvente	44	5.403	3.026	5.022	1,39
41	[Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	tolueno	2	-	-	228	-
42	[Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	s/solvente	11	2.701	1.513	1.256	1,50

Solvente: tolueno; T = 120 °C; tempo de reação 24h. <sup>a</sup> Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b</sup>M<sub>n</sub> obtido por GPC; <sup>c</sup>M<sub>n, GPC</sub> corrigido (fator de correção do padrão de poliestireno); <sup>d</sup>M<sub>n,teo</sub> = [ε-CL]<sub>0</sub> x conversão do monômero x M<sub>ε-CL</sub>; <sup>e</sup>Distribuição de massa molar determinada por GPC; - Dados não obtidos devido à escassez de material produzido.

Esses resultados indicam que ocorreram reações paralelas no processo de crescimento, de cadeia e isso ocorreu independentemente da taxa de conversão alcançada e das condições operacionais (com ou sem solvente). É, portanto, importante analisar os valores de PDI calculados para os polímeros produzidos. Percebe-se que os PCLs obtidos no sistema catalítico com [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] tiveram distribuição de peso molecular mais estreita (PDI <1,2, entradas 36 e 37) do que as obtidas nos demais sistemas catalíticos (valores de PDI no intervalo 1,39 – 1,50, entradas 39, 40 e 42).

Porém, esses valores correspondem à uma distribuição de massa molar estreita (PDI <1,2) a moderada (PDI no intervalo 1,39 – 1,50). Pode-se concluir que, apesar da ocorrência de reações paralelas, provavelmente de transesterificação, a distribuição de massa molar não foi excessivamente afetada e as polimerizações conduzidas com [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>]

se desenvolveram de forma mais controlada do que quando  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  foram empregados.

Um estudo, descrito na literatura por Wang e colaboradores, reporta a polimerização do  $\epsilon$ -CL catalisada por compostos de zinco(II), sendo o metal ligado a um ligante de tipo diimina e dois Cl, processou-se as reações na temperatura de 100 °C, na presença do álcool benzílico como iniciador (relação  $\epsilon$ -CL, catalisador, e iniciador igual a 50:1:1).<sup>58</sup> Os autores modificaram os substituintes do ligante diimina. Os polímeros produzidos possuem um  $M_n$  entre 3.600 e 19.600  $\text{g mol}^{-1}$  e um PDI entre 1,31 e 2,20.

Comparando esses dados com os deste estudo, verifica-se que os polímeros produzidos pelos sistemas deste têm uma massa molar um pouco menor, e que a distribuição desta é levemente mais estreita do que aquela obtida por Wang e colaboradores, o que pode ser diretamente relacionado aos maiores valores de massa molar dos polímeros que eles produziram.

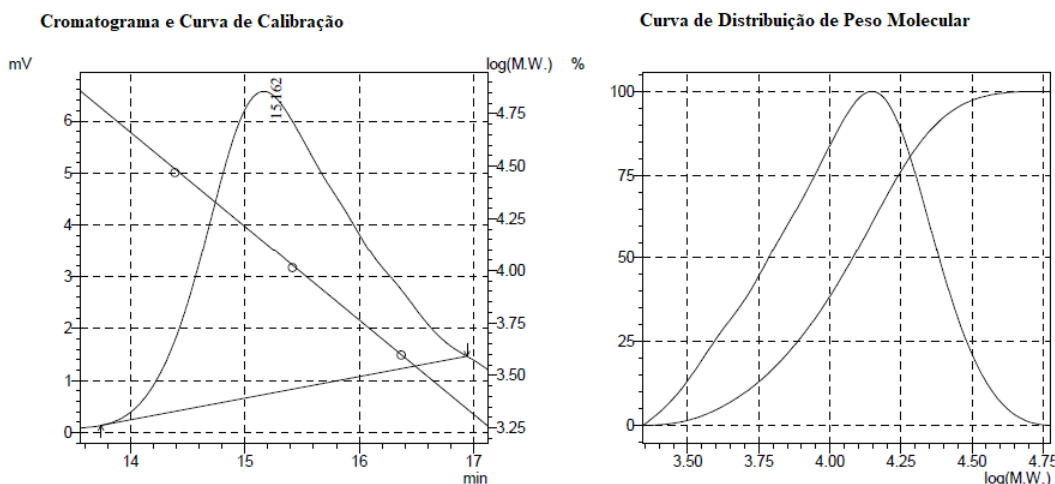
Como todos os complexos empregados por Wang e colaboradores tinham dois Cl além do ligante diimina, pode-se atribuir a menor conversão registrada pelos complexos desta pesquisa ao impedimento estérico dos ligantes acetatos e benzoatos, pois a grande maioria dos catalisadores testados por Wang e colaboradores permitiu converter mais de 40% a  $\epsilon$ -CL. Esses autores comentam que o complexo que se mostrou mais ativo é aquele com o ligante diimina substituído por um grupo mais retirador de elétron. Essa afirmação está de acordo com o presente estudo, uma vez que os catalisadores com os ligantes acetatos são os mais ativos. Os grupamentos benzoatos que possuem os grupos fenilas, provavelmente diminuem o caráter ácido do centro metálico, o que não permite a inserção do monômero.

A literatura reporta a polimerização do  $\epsilon$ -CL usando complexos de zinco em temperatura de 110 °C, onde foram encontrados  $M_n = 4500$  e  $7000 \text{ g/mol}^{-1}$  indicando resultados similares em termos de  $M_n$  aos encontrados para os complexos estudados (Tabela 19), sendo que com o uso do complexo  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  os resultados encontrados foram superiores aos da literatura.<sup>7</sup>

O valor da massa molar teórica em comparação com a massa molar experimental serve como base para saber se o processo de polimerização foi controlado, pois leva em consideração a conversão de monômero em polímero. Nos casos em que a massa molar experimental foi menor que a teórica, pode indicar que ocorreu um aumento das reações de transferência de cadeia e conseqüentemente diminuindo a taxa de propagação da cadeia. Quando a massa molar experimental foi maior do que os valores de  $M_n$  calculados

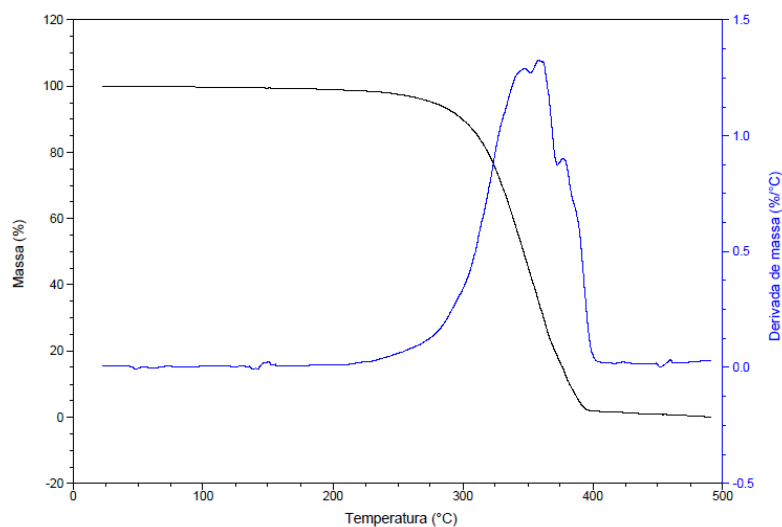
teoricamente, pode indicar que a etapa de iniciação da polimerização tenha sido menos eficiente em relação à etapa de propagação.

Na Figura 49 são representados os resultados da análise GPC do polímero similar à entrada 40 da Tabela 19. Essas análises são representativas dos polímeros obtidos com os demais sistemas catalíticos.



**Figura 49.** GPC do PCL preparado com de  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$ . Condições: 100 equiv. de caprolactona,  $120^{\circ}C$ , sem solvente, 44 % de conversão, 24h.

A curva GPC de distribuição de peso molecular da Figura 49 é monomodal e bem definida, o que é consistente com os resultados de PDI que indicam uma polidispersidade estreita ( $PDI < 1,50$ ). A estabilidade térmica do PCL foi avaliada por meio de uma análise termogravimétrica. Uma curva termogravimétrica e sua derivada, representativas da análise dos PCL sintetizados, estão apresentas na Figura 50.

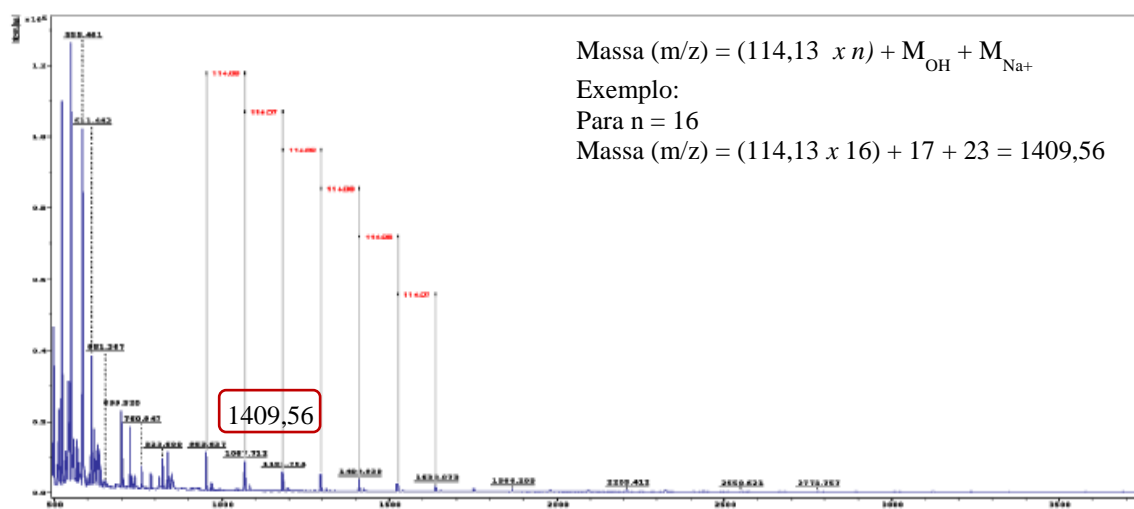


**Figura 50.** Curva termogravimétrica e sua derivada para o PCL sintetizado.

Verifica-se, pela curva termogravimétrica e de sua derivada, correspondentes à análise do PCL, que a sua degradação térmica se inicia a 261 °C (5% perda de massa) e termina a 398 °C. Esses resultados corroboram os descritos por Hu e colaboradores.<sup>82</sup> Esses autores mencionam uma diferente resistência térmica entre o PCL linear e o cíclico, sendo este mais estável termicamente, com uma temperatura de início de degradação de 290 °C, enquanto a do PCL linear é de 269 °C. Tanto o PCL linear quanto o cíclico têm sua degradação térmica encerrada em 420 °C. Comparando os resultados desta pesquisa com os encontrados por esses autores, conclui-se que a PCL obtida é linear.

### 5.5.1 Caracterização do PCL por MALDI-TOF

A análise de espectrometria de massa MALDI-TOF permitiu observar as possíveis terminações de cadeia para os polímeros de PCL sintetizados com o catalisador  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  (ver Figura 51)



**Figura 51.** Zoom de espectro MALDI-TOF obtidos para o PCL sintetizado com  $[Zn(bpy)(OAc)_2]$  (entrada 39, Tabela 19)

Fez-se a comparação dos valores experimentais com os dados teóricos calculados, incluindo para cada fragmento: massa da terminação de cadeia (ligante, OH ou H<sup>+</sup>), massa da unidade repetitiva ou massa da semi-unidade, massa do íon K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>, conforme equações que seguem.<sup>83</sup> A Tabela 20 apresenta as massas usadas para gerar as massas dos fragmentos teóricos.

$$\text{Massa (m/z)} = (\text{M unidade repetitiva} \times n) + (\text{M terminação de cadeia}) + (\text{M íon})$$

**Tabela 20.** Massas utilizadas para cálculo dos fragmentos teóricos

	<b>Unidade</b>	<b>OH</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>
Massa	114,13	17	39,09	23

Para esse exemplo, a melhor correspondência entre os dados experimentais e os dados teóricos corresponde a uma sequência crescente de unidades, que tem a massa estabelecida segundo a equação:

$$M = 114,13 \times n + M_{\text{OH}} + M_{\text{Na}^+} \quad (n)$$

$n$  indicando o número de repetições de unidades da lactona.

Com o catalisador [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] foi possível visualizar uma série de picos de maior distribuição, atribuídos às moléculas OH-(PCL)<sub>n</sub> - ionizadas por Na<sup>+</sup>, apresentando intervalos regulares de intervalos regulares de 114,13 g mol<sup>-1</sup>, correspondente à massa molar repetitiva uma unidade de policaprolactona. Esse resultado evidencia fragmentos contendo grupos terminais OH e indicam que o processo de polimerização envolve um mecanismo de coordenação-inserção.

## 5.6 COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

### 5.6.1 Propriedades Catalíticas

Comparando as atividades dos quatro complexos de Zn testados com os três monômeros, verificou-se que esses são ativos para polimerizar o TMC e  $\epsilon$ -caprolactona, enquanto somente os complexos [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] converteram o LLA. Discutiu-se os fatores relacionados aos efeitos estéreos e de acidez como hipótese para explicar os resultados com o LLA. O monômero TMC, sendo mais eletrolítico que o LLA, é muito mais reativo, o que leva ao crescimento de cadeia do polímero muito menos controlado. O fato dos quatro complexos se comportarem de forma similar na polimerização do TMC, reforça que esse monômero é muito reativo e a influência dos ligantes não é constatada.

São reportados, para cada monômero, os dados das reações para as quais se obteve as maiores conversões com um dado catalisador em condições experimentais similares. Na Tabela 21, exibe-se os dados relativos ao LLA, para o qual somente [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] foram ativos, sendo este o mais ativo.

**Tabela 21.** Comparação da atividade dos catalisadores ativos para ROP do monômero LLA

Entrada	Catalisador	mmol catalisador	Conv. (%)	mmol convertidos	NR
8	Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub>	3,34 x10 <sup>-2</sup>	59	1,92	57,7
13	Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub>	2,36 x10 <sup>-2</sup>	87	2,84	96,4

NR = número de rotação; solução de tolueno; temperatura 110 °C; tempo: 8h

Sabendo que o ligante bipyridina é menos doador que o ligante diamina, o centro metálico do complexo [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] é mais ácido do que no complexo [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], o que favorece a descoordenação do ligante para a coordenação no monômero, explicando a maior atividade registrada para o complexo [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>]. Estão apresentados na Tabela 22 os dados referentes ao monômero TMC.

**Tabela 22.** Comparação da atividade dos catalisadores [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>], [Zn(tmen)(OCOPh)<sub>2</sub>], [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OCOPh)<sub>2</sub>] para o monômero: TMC

Entrada	Catalisador	mmol catalisador	Conv. (%)	mmol convertidos	NR
14	[Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	3,34 10 <sup>-2</sup>	99	3,00	89,8
17	[Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	2,36 10 <sup>-2</sup>	89	2,96	125,6
19	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	2,94 10 <sup>-2</sup>	98	3,26	110,9
25	[Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	2,16 10 <sup>-2</sup>	80	2,66	123,6

NR = número de rotação; solução de tolueno; temperatura 120 °C; tempo 24h

Os valores das atividades dos diversos sistemas catalíticos registrados na Tabela 22 são similares (variação de 30% entre o sistema mais e menos ativo) e confirmam que a reatividade do monômero é tão grande que não foi possível, nas condições experimentais, verificar um efeito significativo da natureza do ligante. Como para caprolactona, somente dois catalisadores foram significativamente ativos, o [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], somente os dados que lhes correspondem estão incluídos na Tabela 23.

**Tabela 23.** Comparação da atividade dos catalisadores [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>] para o monômero ε-caprolactona

Entrada	Catalisador	mmol catalisador	Conv. (%)	mmol convertidos	NR
40	[Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	3,34 10 <sup>-2</sup>	21	0,68	20,4
43	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	2,94 10 <sup>-2</sup>	47	1,52	51,8

NR = número de rotação; solvente: tolueno; temperatura: 110 °C; tempo: 24



Nesse caso, verifica-se, novamente, que a maior atividade catalítica foi obtida com o complexo [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], quando comparado com o [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>]. Este resultado é similar àquele encontrado para o LLA, ou seja, o caráter mais retirador de elétrons do ligante bpy frente ao ligante tmen permite a descoordenação deste ligante para a coordenação do monômero  $\epsilon$ -CL. A comparação das atividades registradas na Tabela 21, que se referem à polimerização do LLA com aquelas da Tabela 23, mostra que o LLA é convertido mais facilmente que a  $\epsilon$ -caprolactona.

O conjunto de resultados descritos permite verificar que nas condições experimentais, a reatividade dos monômeros é TMC > LLA >  $\epsilon$ -CL. Conclui-se que, em relação aos monômeros LLA e  $\epsilon$ -CL, consegue-se verificar a influência da natureza dos ligantes sobre a acidez do centro metálico. Em relação aos catalisadores, os complexos contendo um ligante bipyridina são os mais ativos (resultados LLA e  $\epsilon$ -CL), o que está de acordo com um mecanismo de polimerização que envolve, primeiramente, a dissociação de um dos ligantes do catalisador e depois a inserção do monômero. O ligante bipyridina, sendo menos doador, facilita a sua dissociação do metal. Resultado em um estudo cinético que evidenciou um tempo de indução menor, no caso desse sistema catalítico.

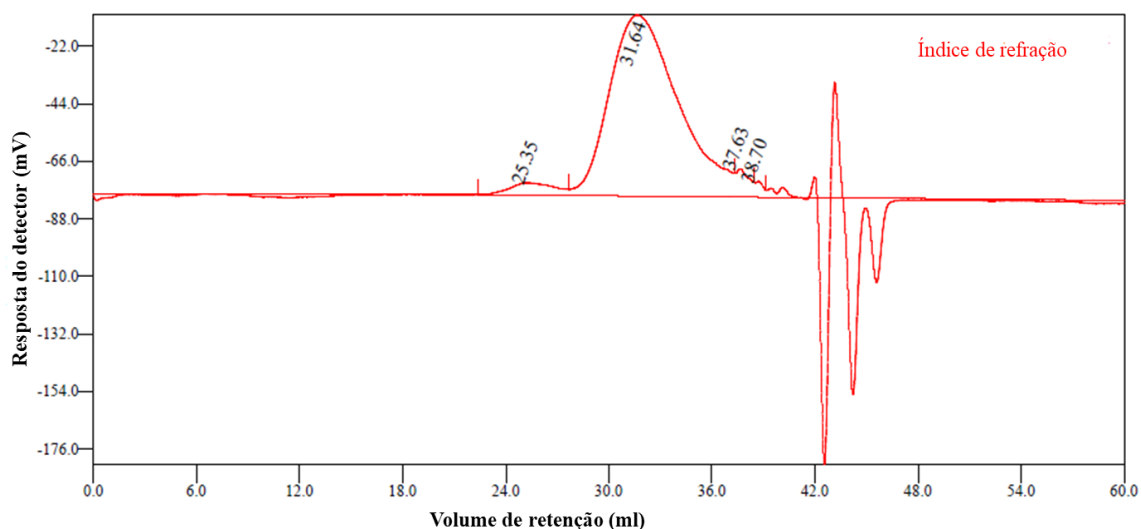
Uma comparação do catalisador comercial Sn(Oct)<sub>2</sub> e do catalisador [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>], que apresentou maior atividade catalítica, na polimerização do LLA e do TMC é apresentada na Tabela 24.

**Tabela 24.** Comparação do sistema catalítico com os catalisadores Sn(Oct)<sub>2</sub> e Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub> para a polimerização do LLA e do TMC

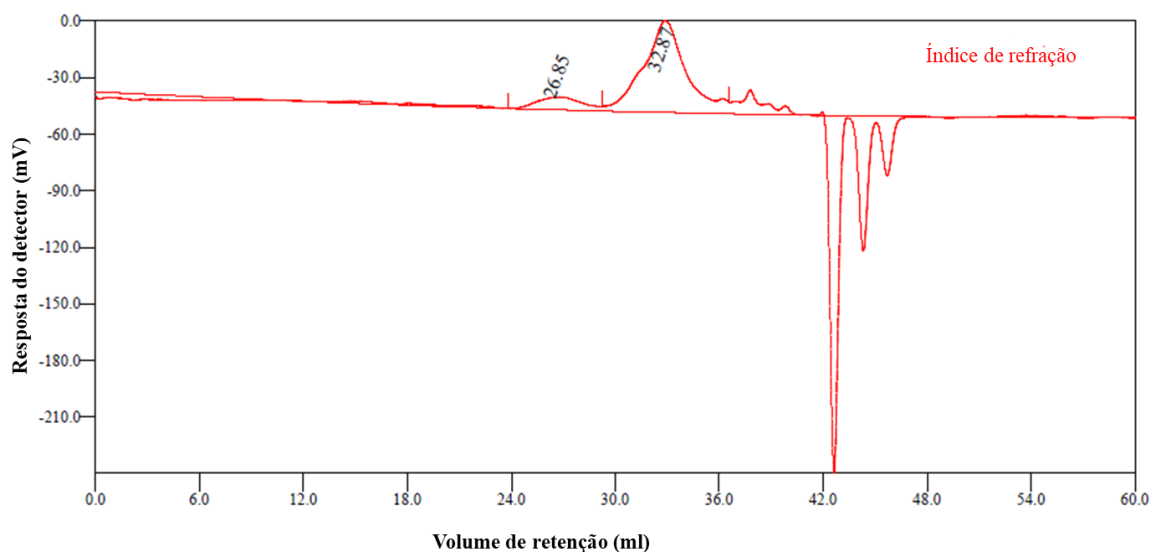
Monômero	Catalisador	T (h)	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>c</sup> Mn <sub>teo</sub>
LLA	Sn(Oct) <sub>2</sub>	2	95	3369	50852			13691
LLA	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	10	96	5877				13833
TMC	Sn(Oct) <sub>2</sub>	2	95	16166	5028	481	302	9699
TMC	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	1	96	5818				9801

Condições: [monômero]:[catalisador]:[tolueno] = 110:1:1; T=110 °C (LLA) e T=120 °C (TMC); <sup>a</sup>Conversão do monômero determinada por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC; <sup>c</sup>Mn<sub>teo</sub> [mon]<sub>0</sub> x conv. do monômero x M<sub>mon.</sub>, com M<sub>TMC</sub> = 102, 08g mol<sup>-1</sup> e M<sub>LLA</sub> = 144,13 g mol<sup>-1</sup>

Conforme a Tabela 24, as reações realizadas com o catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  na polimerização do lactídeo demonstraram um processo de polimerização menos controlado, pois apresentaram duas distribuições de peso molecular diferentes ( $M_n = 50852 \text{ g/mol}^{-1}$ ,  $\text{PDI} = 1,41$ ;  $M_n = 3369 \text{ g/mol}^{-1}$ ,  $\text{PDI} = 1,40$ ), o que corresponde a uma curva de distribuição bimodal. No entanto, a ROP do lactídeo com o catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  ocorreu de forma controlada (distribuição monomodal). As Figuras 52 e 53 ilustram os espectros de GPC obtidos com o uso do catalisador comercial.



**Figura 52.** GPC do TMC sintetizado com  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . Condições: 100 equiv. de TMC,  $120^\circ\text{C}$ , tolueno, 95 % de conversão, 2h).



**Figura 53.** GPC do LLA sintetizado com  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . Condições: 100 equiv. de TMC,  $110^\circ\text{C}$ , tolueno, 95 % de conversão, 2h)

Nessa mesma Tabela 24 quando o catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  foi usado na polimerização do carbonato de trimetileno, o processo ROP também não foi controlado e apresentou quatro diferentes distribuições de peso molecular para os polímeros obtidos, correspondente a uma curva de distribuição polimodal ( $M_n = 16166 \text{ g/mol}^{-1}$ ,  $\text{PDI} = 1,52$ ;  $M_n = 5028 \text{ g/mol}^{-1}$ ,  $\text{PDI} = 1,85$ ;  $M_n = 481 \text{ g/mol}^{-1} = \text{PDI} = 1,02$ ;  $M_n = 302 \text{ g/mol}^{-1} = \text{PDI} = 1,01$ ). O catalisador  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  promove a ROP do carbonato de trimetileno de forma muito mais controlada (distribuição monomodal).

### 5.6.2 Proposta de Mecanismo para a ROP

O mecanismo de ROP estimado envolve duas etapas: a primeira é a abertura do anel; e a segunda, a polimerização. Essa pode corresponder à dissociação de um dos ligantes do centro metálico. Assim é importante analisar se o ligante dissociado pode ser responsável pela polimerização. Nesse contexto, efetuaram-se experimentos com o monômero na presença somente dos ligantes. Encontram-se na Tabela 25 os resultados que correspondem aos testes catalíticos conduzidos com o monômero TMC na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco contendo o ligante tmen.

**Tabela 25.** Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero TMC na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco contendo o ligante tmen

Monômero: TMC	Sistema catalítico	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> $M_{n,\text{GPC}}$	<sup>c</sup> $M_{n,\text{teór}}$	PDI
<b>Ligante</b>	tmen	98	59.186	11.185	1,63
<b>Catalisador</b>	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$	98	10.106	11.185	1,55
<b>Catalisador</b>	$[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$	89	7.945	8.882	2,00

Tempo: 24h; solvente: tolueno; temperatura; 120 °C; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinada por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC, valores não corrigidos; <sup>c</sup> $M_{n,\text{teór}} = [\text{TMC}]_0 \times \% \text{ Conv. do monômero} \times M_{\text{TMC}}$ , com  $M_{\text{TMC}} = 102,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 25 indicam que o ligante tmen está associado ao centro metálico do complexo de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e exerce maior controle do crescimento da cadeia polimérica se comparado à reação efetuada na presença do ligante tmen sozinho.

Na Tabela 26 são mostrados os resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco contendo o ligante tmen.

**Tabela 26.** Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante tmen ou de complexos de zinco ligante tmen.

Monômero: LLA	Sistema catalítico	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>c</sup> Mn <sub>teór</sub>	PDI
Ligante	tmen	10	2.791	1.441	1,11
Catalisador	[Zn(tmen)(OAc) <sub>2</sub> ]	90	28.550	13.693	1,28
Catalisador	[Zn(tmen)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	0	-	-	-

Tempo: 24h; solvente: tolueno; temperatura: 110 ° C; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinada por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC, valores não corrigidos; <sup>c</sup>Mn<sub>teór</sub> = [LA]<sub>0</sub> x % Conv. do monômero x Mn<sub>LA</sub>, com Mn<sub>LA</sub> = 144,13 g mol<sup>-1</sup>.

No caso da conversão do monômero LLA, constata-se que a participação do ligante em solução é pequena em comparação à atividade do catalisador contendo esse mesmo ligante. São reportados na Tabela 27 os resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante 2,2 biperidina, ou de complexos de zinco contendo este ligante. Os resultados da Tabela 27 indicam que a 2,2-biperidina não permite converter o LLA, quando este se encontra em solução.

**Tabela 27.** Resultados dos testes catalíticos conduzidos com o monômero LLA na presença do ligante 2,2-biperidina ou de complexos de zinco

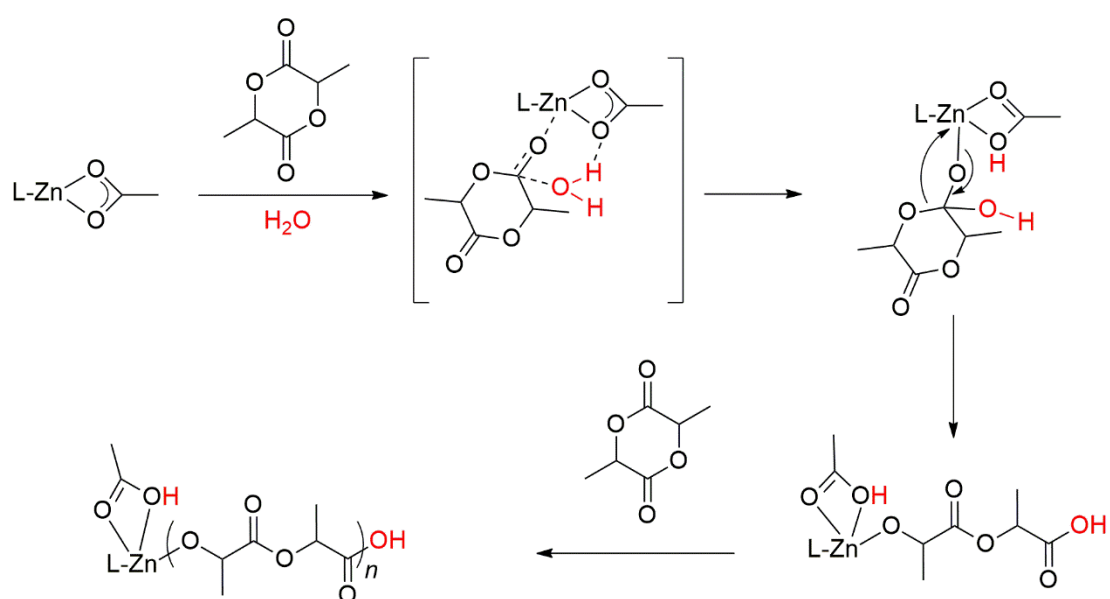
Monômero: LLA	Sistema catalítico	Tempo (h)	<sup>a</sup> Conv. (%)	<sup>b</sup> Mn <sub>GPC</sub>	<sup>c</sup> Mn <sub>teór</sub>	PDI
Ligante	2,2-biperidina	24	0	-	-	-
Catalisador	[Zn(bpy)(OAc) <sub>2</sub> ]	10	94	6.000	13.548	1,24
Catalisador	[Zn(bpy)(OCOPh) <sub>2</sub> ]	24	3	-	-	-

Temperatura: 110 ° C; <sup>a</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional após o término da reação; <sup>b</sup>determinado por GPC, valores não corrigidos; <sup>c</sup>Mn<sub>teór</sub> = [LA]<sub>0</sub> x conversão do monômero x Mn<sub>LA</sub>, com Mn<sub>LA</sub> = 144,13 g mol<sup>-1</sup>; - análises não realizadas por falta de material produzido.

Conforme os resultados de DFT e de MALDI-TOF, que evidenciam a participação da água como iniciadora da reação ROP, encontra-se, na Figura 53, uma proposição de mecanismo, seguido para a polimerização do L-lactídeo, catalisada pelos complexos

[Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] e [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>]. Essa polimerização deve ocorrer *via* mecanismo de coordenação-inserção. Nessa Figura 54, L representa o ligante tmen ou bpy e para simplificar, somente um ligante acetato foi representado.

Os resultados cinéticos discutidos anteriormente para a polimerização do LLA mostraram um período de indução para que ocorra a polimerização, e estão de acordo com o que foi evidenciado por DFT e MALDI-TOF. Essa afirmação condiz com a evidência da participação de uma molécula de água para que a polimerização se inicie, pois o tempo de indução é o tempo necessário para que ocorra a quebra da molécula de água que vai permitir a abertura do anel.



**Figura 54.** Mecanismo via coordenação inserção proposto para a polimerização do L-lactídeo com o catalizador [Zn(tmen)(OAc)<sub>2</sub>] ou [Zn(bpy)(OAc)<sub>2</sub>]. L representa o ligante tmen ou pby; para simplificar, somente um ligante acetato foi representado no mecanismo.

O mecanismo descrito a Figura 54 mostra a participação de uma molécula de água a qual se quebra e reage como ácido ( $H^+$ ), protonando um ligante acetato e atacando como nucleófilo ( $OH^-$ ) o lactídeo. Assim, simultaneamente, ocorre a descoordenação parcial de um ligante acetato possibilitando a coordenação de uma molécula de lactídeo pelo seu grupo carbonila que sofre então o ataque nucleófilo ( $OH^-$ ) da água provocando a abertura do anel. Assim, o centro metálico Zn (II) atua como um ácido de Lewis que permite a ativação do lactídeo pela sua coordenação, após o lactídeo ter sofrido inicialmente um ataque nucleofílico da água, enquanto o ligante acetato atua como um agente que transporta um próton (entre a

água e o anel lactídeo), resultando a abertura do anel. A propagação da polimerização continua conforme a inserção de novas moléculas de lactídeo, as quais são abertas e inseridas no catalisador entre o átomo de metal e o oxigênio adjacente.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo conduzido tratou de testar complexos neutros de zinco, o bis(acetato)trimetilenodiamina de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , o bis(benzoato)trimetilenodiamina de zinco  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ , o bis(acetato)bipiridina de zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e o bis(benzoato)bipiridina zinco  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$  na reação de polimerização por abertura de anel (ROP) de três monômeros, o L-lactídeo, o carbonato de trimetileno e a  $\epsilon$ -caprolactona. Os testes foram conduzidos em solução de tolueno ou sem solvente, sem adição de um co-catalisador.

Realizou-se a síntese dos catalisadores e os experimentos de polimerização sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar), usando técnicas de Schlenk para minimizar os efeitos do contato com o ar, mas a pesagem de todos os reagentes foi feita ao ar. Verificou-se a eficiência dos sistemas catalíticos na presença de oxigênio e umidade, pois todos os complexos se mantiveram estáveis nessas condições, o que representa uma das principais vantagens desses catalisadores. A adequação desses catalisadores inovadores, nunca antes usados em reações de polimerização por abertura do anel, é interessante devido sua facilidade de síntese, sua estabilidade ao ar e de sua biocompatibilidade.

Todas as sínteses dos catalisadores apresentaram rendimento satisfatório. As análises de caracterização por análise elementar, espectroscopia de RMN, espectroscopia de infravermelho e RMN permitiram confirmar a síntese dos complexos projetados.

Dependendo do monômero submetido à polimerização, nem todos os complexos se mostraram ativos na ROP. Foram verificados que os complexos ativos são os catalisadores e não os iniciadores da polimerização por reação de abertura de anel, tendo em visto que foi observado um período de indução durante os estudos cinéticos desenvolvidos para as polimerizações do LLA e do TMC. Os estudos de DFT, conduzidos com o LLA, evidenciaram a necessidade de traços de água para obter a abertura do anel do monômero.

Nas próximas seções, expõem-se algumas considerações relativas à polimerização de cada monômero testado com os quatro complexos de zinco citados.

Além disso, estudos cinéticos fornecem informações mecanísticas detalhadas pertencentes a esta via, incluindo uma visão sobre os efeitos da estrutura do catalisador na atividade de polimerização.

## 6.1 Conversão do LLA

Em relação à conversão do LLA, verificou-se que somente os complexos possuindo um ligante acetato converteram esse monômero. O polímero com a maior massa molar,  $28.500 \text{ g. mol}^{-1}$  foi obtido com o  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  (em solução, 24h de reação), com uma distribuição de massa molar estreita (PDI igual a 1,28). O estudo cinético mostrou que há um tempo de indução para que a polimerização inicie, duas horas quando  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  é empregado e quatro horas quando é o  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$ . Esses estudos cinéticos permitem afirmar que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de monômero, o que está de acordo com os dados de  $M_n$ , ou seja, há formação de cadeias poliméricas por meio de um processo controlado (PDI estreito). Esse comportamento foi observado para ambos os complexos ativos investigados.

Os estudos de caracterização dos polímeros por MALDI-TOF apontam a formação de cadeias poliméricas por meio de um processo de crescimento controlado e que as cadeias poliméricas possuem grupos OH terminais.

O estudo DFT evidenciou a participação da água no mecanismo, mostrando coerência com os resultados das análises de MALDI-TOF, que evidenciaram a presença de grupos OH terminais. De acordo com o estudo DFT, o papel essencial do ligante acetato é essencial, este se descoordena do metal após a participação de água. A descoordenação parcial do acetato permite a coordenação concomitante do LLA, devido a um ataque de OH que leva à abertura do anel. O crescimento da cadeia polimérica segue com um mecanismo coordenação-inserção.

A polimerização ocorre com os ligantes coordenados ao complexo sendo que há influência dos ligantes sobre a acidez do centro metálico. O complexo com ligante bipyridina  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  demonstrou maior atividade catalítica em relação ao complexo contendo ligante diamina  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ , pois a bipyridina é menos doadora que o ligante diamina favorecendo o aumento da acidez sobre o centro metálico do complexo.

A discrepância encontrada entre os valores de  $M_n$  teórico e experimental pode estar relacionada à presença de água, a qual não foi quantificada, indicando que a variação dos valores de  $M_n$  poderia estar relacionada à quantidade de água no sistema. Esta indicação está de acordo com o estudo DFT que mostrou que a água atua como iniciadora permitindo a abertura do anel.



## 6.2 Conversão do TMC

Em relação ao TMC, ele foi convertido com os quatro complexos de zinco atingindo altas taxas de conversão (superior a 60% após uma hora de polimerização em solução). A conversão deste monômero é ainda mais rápida quando as polimerizações são conduzidas na ausência de solvente (praticamente total após uma hora de reação na presença de  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  ou  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  e de 75% com  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$ .

A polimerização do TMC ocorre com os ligantes coordenados ao complexo, levando a um maior controle de crescimento de cadeia polimérica. Devido à alta reatividade do monômero TMC a influência da natureza dos ligantes não é observada ao comparar a atividade catalítica dos catalisadores.

As análises MALDI-TOF evidenciam o crescimento regular da cadeia polimérica que tem um grupamento OH terminal. Se baseando nos resultados de MALDI-TOF do PTMC e do DFT e do DFT com LLA o mecanismo deve ocorrer via coordenação-inserção.

Tanto em solução quanto em massa, a polimerização ocorreu de forma moderadamente controlada, sendo que a polidispersidade variou de estreita a ampla à medida que atingiu maiores conversões, tendo sido sintetizados os polímeros que atingiram 13.000 Daltons com esse sistema catalítico. O estudo cinético sugere uma reação de primeira ordem em relação ao monômero.

## 6.3 Conversão da $\epsilon$ -CL

Na polimerização da  $\epsilon$ -CL, os complexos  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  foram mais ativos do que os  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OCOPh})_2]$  e  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , sendo que para esses a conversão foi possível tanto em solução quanto em massa (processo livre de solvente). A polimerização conduzida com  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OAc})_2]$  correspondeu à maior conversão (47%), levando a um polímero com  $9.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e um PDI de 1,5. Esse resultado corresponde a uma polimerização relativamente controlada e uma polidispersidade que pode ser considerada estreita.

Foi evidenciado que existe uma influência da natureza dos ligantes no processo de polimerização, sendo que os catalisadores mais ativos possuem o ligante bipyridina na sua estrutura, conforme também observado para conversão do LLA. Como a reatividade da caprolactona é menor do que a dos demais monômeros, TMC e LLA, os resultados de

conversão foram menores em um período de 24 h, no entanto, estima-se que para um maior tempo de reação a conversão atinja valores maiores, da mesma ordem de grandeza que os obtido com os demais monômeros.

O estudo MALDI-TOF dos polímeros indicou o crescimento regular da cadeia polimérica com grupamentos OH terminais. A partir dos resultados de MALDI-TOF obtidos para a policaprolactona e os resultados obtidos para o LLA com DFT, estima-se que o mecanismo também ocorre *via* coordenação-inserção.

Testou-se de forma inédita, quatro complexos de zinco que são de síntese simples e resistente ao ar na reação de polimerização por abertura de anel do LLA, TMC e  $\epsilon$ -caprolactona. Todos os complexos se mostraram ativos na polimerização desses três monômeros na ausência de solvente, o que representa uma vantagem considerável, quando se pensa em aplicação industrial.

## 7. PERSPECTIVAS

O mecanismo de polimerização evidenciado nesse estudo demonstrou que a presença de uma molécula de água é necessária para que a polimerização se inicie, permitindo a abertura do anel.

As discrepâncias no controle do crescimento da estrutura polimérica, com os catalisadores empregados nesse estudo, podem estar relacionadas à indeterminação do teor de água nas reações de polimerização. Como o teor de água não foi quantificado é possível que pequenas variações de umidade presentes no sistema catalítico possam influenciar a variação dos valores de  $M_n$ .

É possível, que os todos os catalisadores empregados nesse estudo permitam a obtenção de polímeros com crescimento de cadeia controlado em um sistema com a devida quantificação do teor de água.

Uma das perspectivas desse estudo é realizar as reações de polimerização dos monômeros L-lactídeo, carbonato de trimetileno e  $\epsilon$ -caprolactona com os catalisadores empregados nesse estudo em sistemas com diferentes teores de água para verificar a sua influência no sistema catalítico.

## 8. REFERÊNCIAS

1. Nair, L.S., Laurencin, C.T.; Biodegradable polymers as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762.
2. Middleton, J. C., Tipton, A. J.; Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, *Biomaterials*, **2000**, *21*, 2335.
3. Okada, O.; Chemical syntheses of biodegradable polymers; *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 87.
4. Garlotta, D.; A Literature Review of Poly(Lactic Acid); *Jour. of Polymers and the Environment*, **2001**, *9* (2), 63.
5. Fliedel, C., Mameri, S., Dagherne, S., Avilés; Controlled ring-opening polymerization of trimethylene carbonate and access to PTMC/PLA block copolymers mediated by well defined N -heterocyclic carbene zinc alkoxides; *Appl. Organometal. Chem.*, **2014**, *28*, 504.
6. Drouin, F., Oguadinma, P. O., Whitehorne, T. J.J., Robert, E.; Lactide Polymerization with Chiral  $\beta$ -Diketiminato Zinc Complexes; *Organometallics*, **2010**, *29*, 2139
7. Akpan, E. D., Omondi, B., Ojwach, S. O.; Kinetics, mechanisms and polymer property studies of ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and lactides initiated by (benzimidazolymethyl)amino Zn(II) alkoxides; *Polym. Bull.*, **2018**, *75*, 5179.
8. Li, X., Chen, C., Wu, J.; Lewis Pair Catalysts in the Polymerization of Lactide and Related Cyclic Esters, *Molecules*, **2018**, *23*, 189
9. Gowda, R. R., Debashis C.; Zinc acetate as a catalyst for the bulk ring opening
10. Schnee, G., Fliedel, C., Avilés, T., Dagherne, S.; Neutral and Cationic N-Heterocyclic Trimethylene Carbonate, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3699.
11. Fliedel, C., Rosa, V., Alves, F. M., Martins, A.M., Avilés, T., Dagherne, S.; P,O-Phosphinophenolate zinc(II) species: synthesis, structure and use in the ring-opening polymerization (ROP) of lactide,  $\epsilon$ -caprolactone and trimethylene carbonate; *Dalton Trans.*, **2015**, 44,12376.
12. Jędrzkiewicz, D., Adamus, G., Kwiecien, M., John, L., Ejfler, J.; Lactide as the playmaker of the ROP game: theoretical and experimental investigation of ring-opening polymerization of lactide initiated by aminonaphtholate zinc complexes, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 3, 1349.
13. Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; Rzepa, H. S. A Computational Analysis of the Ring-

14. Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J. M., Handbook of Ring-Opening Polymerization, Weinheim, WILEY-VCH, **2009**
15. Samuel Dagonne; Recent Developments on N-Heterocyclic Carbene Supported Zinc Complexes: Synthesis and Use in Catalysis; *Synthesis*, **2018**, 50, 3662.
16. Fukushima, K.; Poly(trimethylene carbonate)-based polymers engineered for biodegradable functional biomaterials, *Biomater. Sci.*, **2016**, 4, 9.
17. Gregory, G. L., Lo'pez-Vidal, E. M., Buchard, A.; Polymers from sugars: cyclic monomer synthesis, ring-opening polymerization, material properties and applications; *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 2198.
18. Tschan, M. J. L., Guo, J., Raman, S. K., Brulé, E., Roisnel, T., Rager, M. N., Legay, R., Durieux, G., Christoph, B. R., Thomas, M., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4550
19. Lee, C., Hong, S.; An Overview of the Synthesis and Synthetic Mechanism of Poly (Lactic acid), *Mod. Chem. Appl.*, **2014**, 2, 144
20. Chisholm, M. H.; Concerning the ring-opening polymerization of lactide and cyclic esters by coordination metal Catalysts, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82 (8), 1647.
21. Xiaomeng, W., Xiaoyu, C., Zhongyong, F., Totally biodegradable poly(trimethylene carbonate/glycolide-block-Llactide/ glycolide) copolymers: synthesis, characterization and enzymecatalyzed degradation behavior, *European Polymer Journal*, **2018**, 101, 140.
22. Singh, A. In Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials; Kobayashi, S., Müllen, K. (Edts); Berlin: Heidelberg, **2015**, 35-20
23. Brunelle, D.J., Smigelski, P.M., Boden, E.P.; Evolution of polycarbonate process technologies, *ACS Symp Ser.* **2005**, 898, 8.
24. Fukuoka, S., Tojo, M., Hachiya, H., Aminaka, M., Hasegawa, K. Green and sustainable chemistry in practice: development and industrialization of a novel process for polycarbonate production from CO<sub>2</sub> without using phosgene, *Polym J.* **2007**, 39, 91.
25. Żółtowska, K., Sobczak, M., Olędzka, E.; Novel zinc-catalytic systems for ring-opening polymerization of ε-caprolactone, *Molecules*, **2015**, 20, 2816.
26. Labet, M., Thielemans, W.; "Synthesis of polycaprolactone: A review". *Chem. Soc. Reviews*, **2009**, 38 (12), 3484.
27. Möller, M., Kånge, R., Hedrick, J.L.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, **2000**, 38, 2067.
28. Labet, M., Thielemans, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3484–3504

29. Nakayama, Y., Kosaka, S., Yamaguchi, K., Yamazaki, G., Tanaka, R., Shiono, T.; Controlled Ring-Opening Polymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Aluminum-Based Lewis Pairs or Lewis Acid Alone, *Journal of Polymer Science, PART A: Polymer Chemistry*, **2017**, 55, 297.
30. Dijkstra, P. J., Du, H., Feijen, J.; Single site catalysts for stereoselective ring-opening polymerization of lactides, *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 520.
31. Stanford, M. J., Dove, A. P.; Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 486.
32. Dubey, S. P., Abhyankar, H. A., Marchante, V., Brighton, J. L., Blackburn, K.; Chronological Review of the Catalytic Progress of Polylactic Acid Formation through Ring Opening Polymerization, *IRJPAC*, **2016**, 12(3), 1.
33. Cabaret, O.D., Vaca, B.M., Bourissou, D.; Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chemical Reviews*, **2004**, 104 (12), 6147.
34. Guillaume, S. M., Kirillov, E., Sarazin, Y., Carpentier, J. F.; Beyond Stereoselectivity, Switchable Catalysis: Some of the Last Frontier Challenges in Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1
35. Nuyken, O., Pask, S. D.; Ring-Opening Polymerization - An Introductory Review, *Polymers*, **2013**, 5, 361.
36. Takojima *et al.*; Facile synthesis of poly(trimethylene carbonate) by alkali metal carboxylate-catalyzed ring-opening polymerization; *Polymer Journal*, **2020**, 52, 103.
37. Kowalski, A., Duda, A., Penczek, S.; Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. Polymerization of L, L-Dilactide, *Macromolecules*, **2000**, 33, 7359.
38. Solt, M., Södergård, A.; Use of Monocarboxylic Iron Derivatives in the Ring-Opening Polymerization of L-lactide, *Macromolecules*, **1999**, 32, 20, 6412
39. Dubois, P., Jacobs, C., Jérôme, R., Teyssie, P.; Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 4. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide, *Macromolecules*, **1991**, 24, 2266
40. Jacobs *et al.*; Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. Synthesis and characterization of diblock copolymers based on poly- $\epsilon$ -caprolactone and poly(L,L or D,L)lactide by aluminum alkoxides, *Macromolecules*, **1991**, 24 (11), 3027
41. Albertsson, A. C., Varma, I. K.; Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1466

42. Oliveira, A.L.C., Ferreira, L.C., Dias, M.L., Bitzer, R.S., Nascimento, M.A.C.; Ring opening polymerization of l-lactide with two different zinc(II) phenoxy-imine complexes as initiators, *Quim. Nova*, **2019**, 42 (5), 505.
43. Wu, J., Yu, T. L., Chen, C. T., Lin, C.C.; Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters, *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 602.
44. Drouin, F., Oguadinma, P.O., Whitehorne, T.J.J., Prud'homme, R.E., Schaper, F.; Lactide Polymerization with Chiral  $\beta$ -Diketiminato Zinc Complexes, *Organometallics*, **2010**, 29, 2139
45. Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium  $\beta$ -Diiminato Complexes: Stereocontrol and Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3229.
46. Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Magnesium and zinc complexes of a potentially tridentate  $\beta$ -diketiminato ligand, *Dalton Trans.*, **2004**, 4, 570.
47. Whitehorne, T.J.J., Vabre, B., Schaper, F.; Lactide polymerization catalyzed by Mg and Zn diketiminato complexes with flexible ligand Frameworks, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6339.
48. Obuah, C., Lochee, Y., Jordaan, J. H.L., Otto, D. P., Nyokong, T., Darkwa, J.; Ferrocenylpyrazolyl)zinc(II) acetate complexes as initiators and catalysts for the ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *Polyhedron* **2015**, 90, 154.
49. Appavoo, D., Omondi, B., Guzei, I. A., Wyka, J. L., Zinyemba, O., Darkwa, J.; Bis(3,5-dimethylpyrazole) copper(II) and zinc(II) complexes as efficient initiators for the ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and D,L-lactide, *Polyhedron*, **2014**, 69, 55.
50. Romain, C., Rosa, V., Fliedel, C., Bier, F., Hild, F., Welter, R., Dagorne, S., Avilés, T.; Highly active zinc alkyl cations for the controlled and immortal ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3377.
51. Monga, S., Kaushik, A., Gupta, B.; Optimization of controlled ring-opening polymerization of L-lactide to hydroxyl terminated polylactides using zinc acetate catalyst, *Polym. Bull.*, **2017**, 74, 4943.

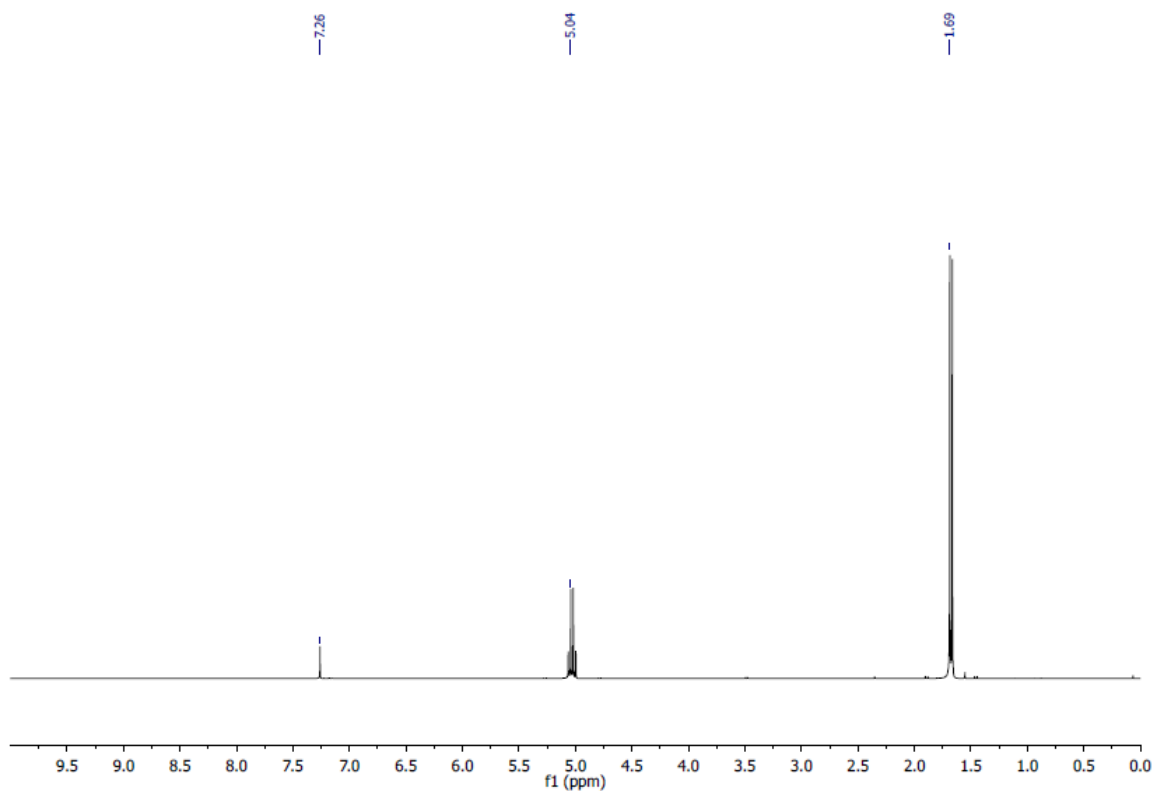
52. Pastusiak, M., Dobrzynski, P., Kaczmarczyk, B., Kasperczyk, K., Polymerization mechanism of trimethylene carbonate carried out with Zinc(II) Acetylacetonate Monohydrate, *Journal of Polym. Science Part A: Polym. Chemistry*, **2011**, 49, 2504.
53. Helou, M., Miserque, O., Brusson, J.M., Carpentier, J.F., Guillaume, S.M.; Ultraproductive, Zinc-Mediated, Immortal Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate *Chem., A Europ.J.*, **2008**, 14, 29.
54. Petrus, R., Sobota, P.; A new, simple, and efficient strategy for the preparation of active antifungal biodegradable materials via ring-opening polymerization of L-lactide with zinc aryloxides; *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 8193
55. Huang, Y., Wang, W., Lin, C.C., Blake, M.P., Clark, L., Schwarz, A.D., Mountford, P.; Potassium, zinc, and magnesium complexes of a bulky OOO-tridentate bis(phenolate) ligand: synthesis, structures, and studies of cyclic ester polymerisation, *Dalton. Trans.* **2013**, 42, 9313.
56. Roberts, C.C., Barnett, B. R., Green, D.B., Fritsch, J. M.; Synthesis and Structures of Tridentate Ketoiminate Zinc Complexes That Act As L-Lactide Ring-Opening Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **2012**, 31, 4133–4141
57. Wang, Q., Mao, H., Wang, W., Zhu, H., Dai, L., Chen, Y., Tang, X.; Synthesis, X-ray crystal structure, DNA/BSA binding, DNA cleavage and cytotoxicity studies of phenanthroline based copper(II)/zinc(II) complexes, *Biometals*. **2017**, 30, 575.
58. Wang, X., Liu, X., Huang, J.; Synthesis, Characterization of Zinc Complexes with Neutral  $\alpha$ -Diimine Ligands and Application in Ring-opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Chimia*, **2017**, 71,773.
59. Brown, D. A. et al; A novel dizinc bridged hydroxamate model for hydroxamate inhibited zinc hydrolases; *Chem. Commun.*, **2002**, 1210–1211
60. Brown, D. A., Fitzpatrick, Bunz, N.J., Ryan, H. M.; Di-, Tri-, and Tetranuclear Zinc Hydroxamate Complexes as Structural Models for the Inhibition of Zinc Hydrolases by Hydroxamic Acids, *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 11.
61. H. Mimoun, Reduction of carbonyl compounds by silane in the presence of a zinc catalysts, WO/9950211, 7 out. **1999**.
62. Koiri, R. K. et al.; Metal Cu(II) and Zn(II) bipyridyls as inhibitors of lactate Dehydrogenase, *Biometals*, **2008**, 21, 117.



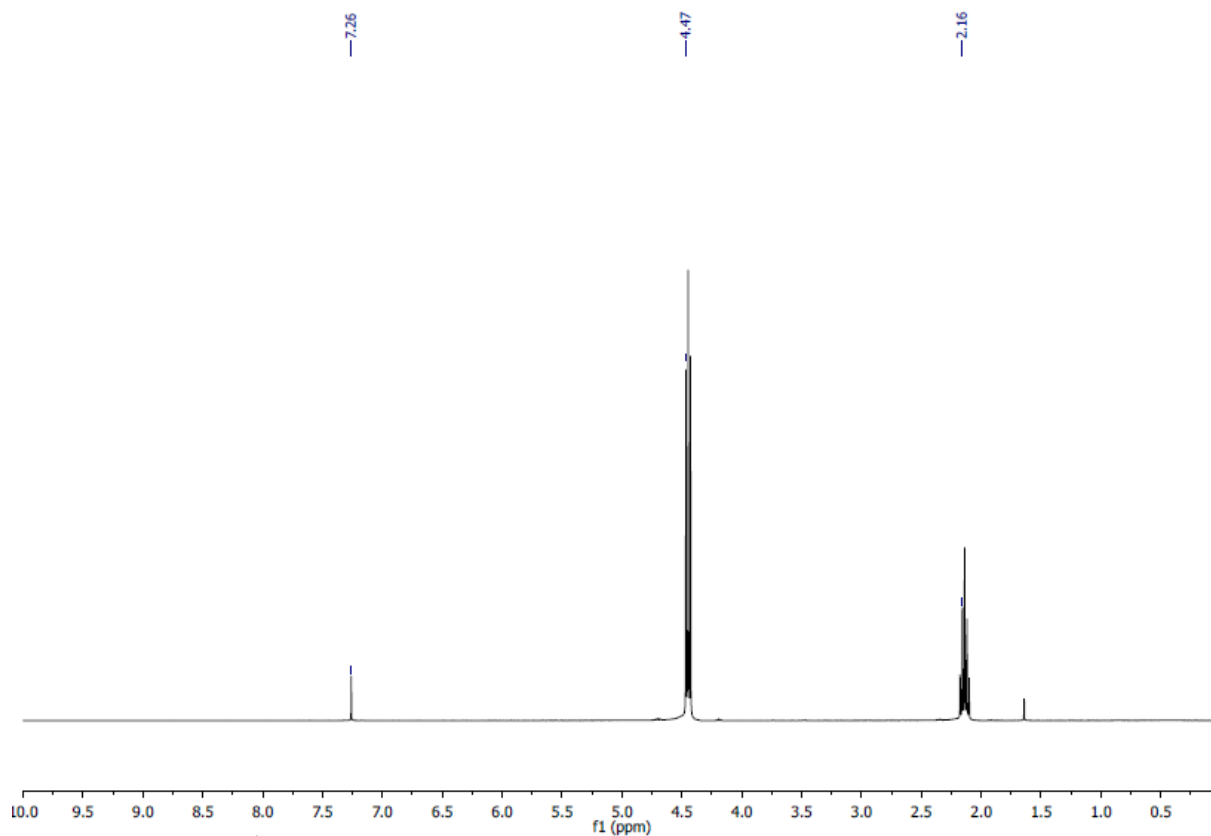
63. Geun H. E. et al; Anion effects on the crystal structures of ZnII complexes containing 2,20-bipyridine: Their photoluminescence and catalytic activities, *Polyhedron*, **2011**, 30, 1555.
64. Cao et al.; Bis(benzoato-j2O,O00)(2,200-bipyridyl-j2N,N00)zinc(II), *Acta Cryst.*, **2006**, 62, 2955
- 65 Ishioka T. et.al ; Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate dihydrate, *Spectrochimica Acta Part*, **1998**, 54, 1827
66. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, **2006**
67. Munzeiwa, W. A., Nyamori, V. O., Omondi, B.; Zn(II) and Cu(II) unsymmetrical formamidine complexes as effective initiators for ring-opening polymerization of cyclic Esters, *Appl Organometal Chem.*, **2018**, 4247, 4.
68. Zelenak, V., Vargova, Z., Gyoryova, K.; Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures; *Spectrochimica Acta Part A*, **2007**, 66, 262
69. Palacios, E.G., Juarez-Lopez, G., Monhemius, A.J.; Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions, *Hydrometallurgy*, **2004**, 72, 139.
70. Banski, M., Chrzanowski, M., Zatoryb, G., Misiewicz, J., Podhorodecki, A.; Enhanced photoluminescence stability of CdS nanocrystals through a zinc acetate reagent, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 25417
71. Mantri, S., Routaray, A., Nath, N., Sutara, A. K., Maharana, T.; Synthesis, characterization and catalytic activity of zinc complex for ring-opening polymerization of lactide, *PolymInt*, **2017**, 66, 313.
72. Chan, J. M. W., Zhang, X., K. Brennan, M. K. et al; Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate To Yield a Biodegradable Polycarbonate, *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, 4, 708.
73. Takojima K. *et al.*; Facile synthesis of poly(trimethylene carbonate) by alkali metal carboxylate-catalyzed ring-opening polymerization, *Polymer Journal*, **2020**, 52, 103.
74. Williams, C.K.; Synthesis of functionalized biodegradable polyesters, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1573.
75. Katiyar, V., Nanavati, H.; Ring-opening polymerization of L-lactide using N-heterocyclic molecules: mechanistic, kinetics and DFT studies, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 1491.

76. Kang, H. *et al*; An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 11643.
77. Sousa, S., Costa, A., Silva, A., Simões, R.; Poly(lactic acid)/Cellulose Films Produced from Composite Spheres Prepared by Emulsion-Solvent Evaporation Method, *Polymers*, **2019**, 11, 66, 14.
78. Santana, L., Alves, J.L., Sabino N. A.C., Merlini, C.; Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica, *Matéria*, **2018**, 23, 4.
79. Backes, E.H., Pires, L.N., Costa, L.C., Passador F.R., Pessan L.A.; Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate Composites, *J. Compos. Sci.*, **2019**, 3, 52.
80. Marquez, Y.; Thermal degradation studies of poly(trimethylene carbonate) blends with either polylactide or polycaprolactone, *Thermochimica Acta*, **2012**, 550, 65.
81. Jiaqi Liu *et a*; Polymerization of trimethylene carbonates using organic phosphoric acids, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 5526.
82. Hu, Q., Jie, S., Braunstein, P., Li, B.G.; Highly active tridentate amino-phenol zinc complexes for the catalytic ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *J. Organometallic Chem*, **2019**, 882,1.

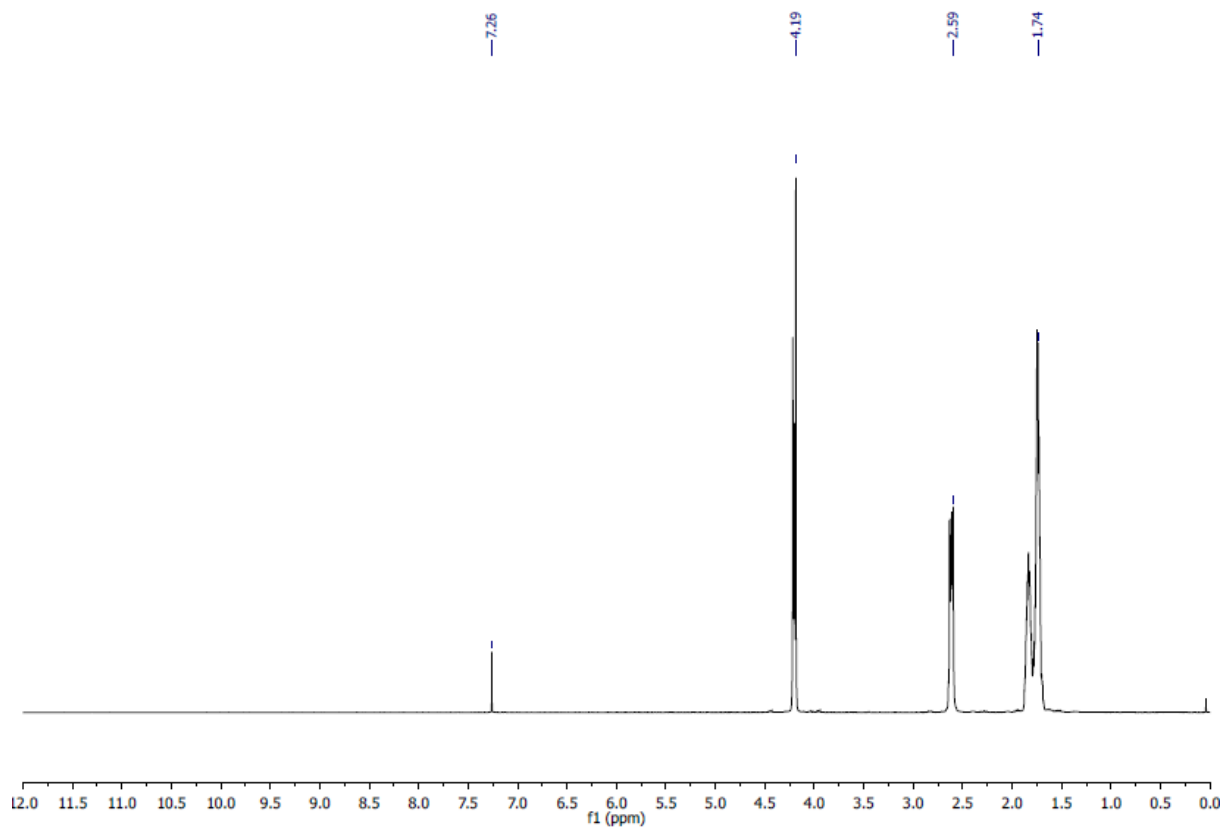
# ANEXOS



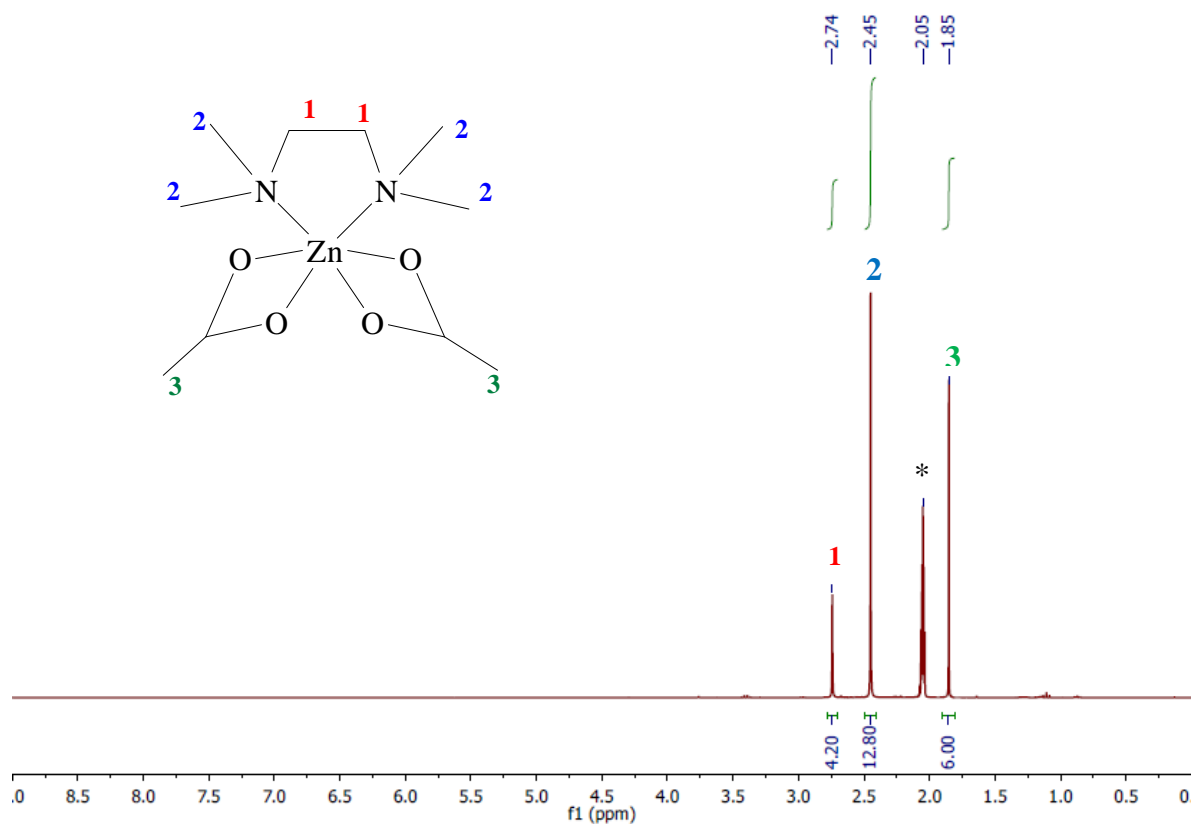
**Figura A1:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero L-lactídeo



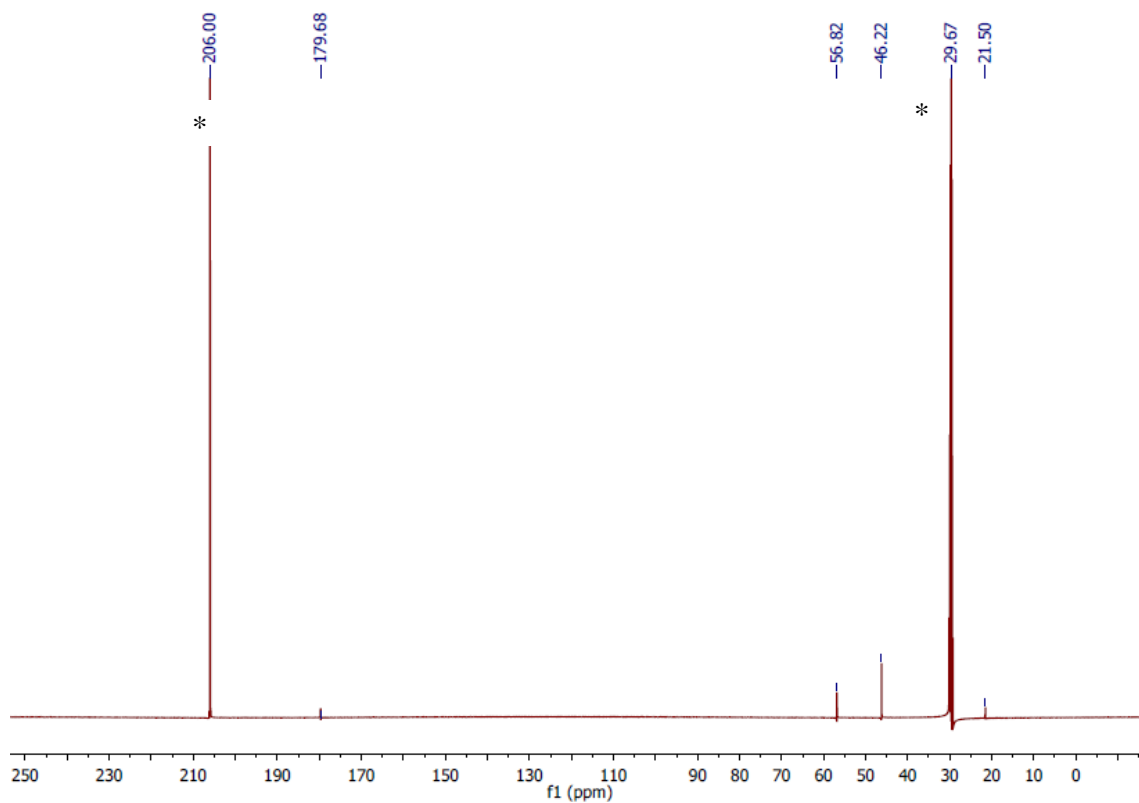
**Figura A2:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero TMC



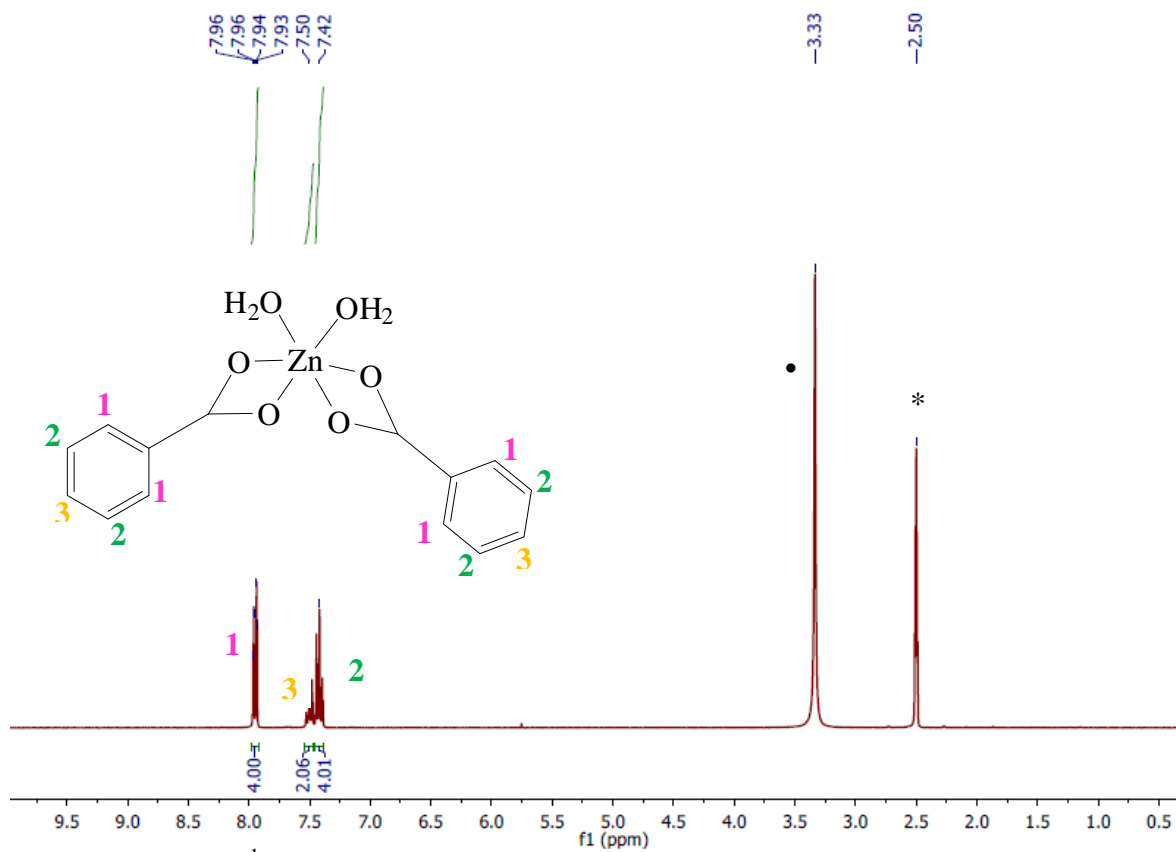
**Figura A3:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero  $\epsilon$ -caprolactona



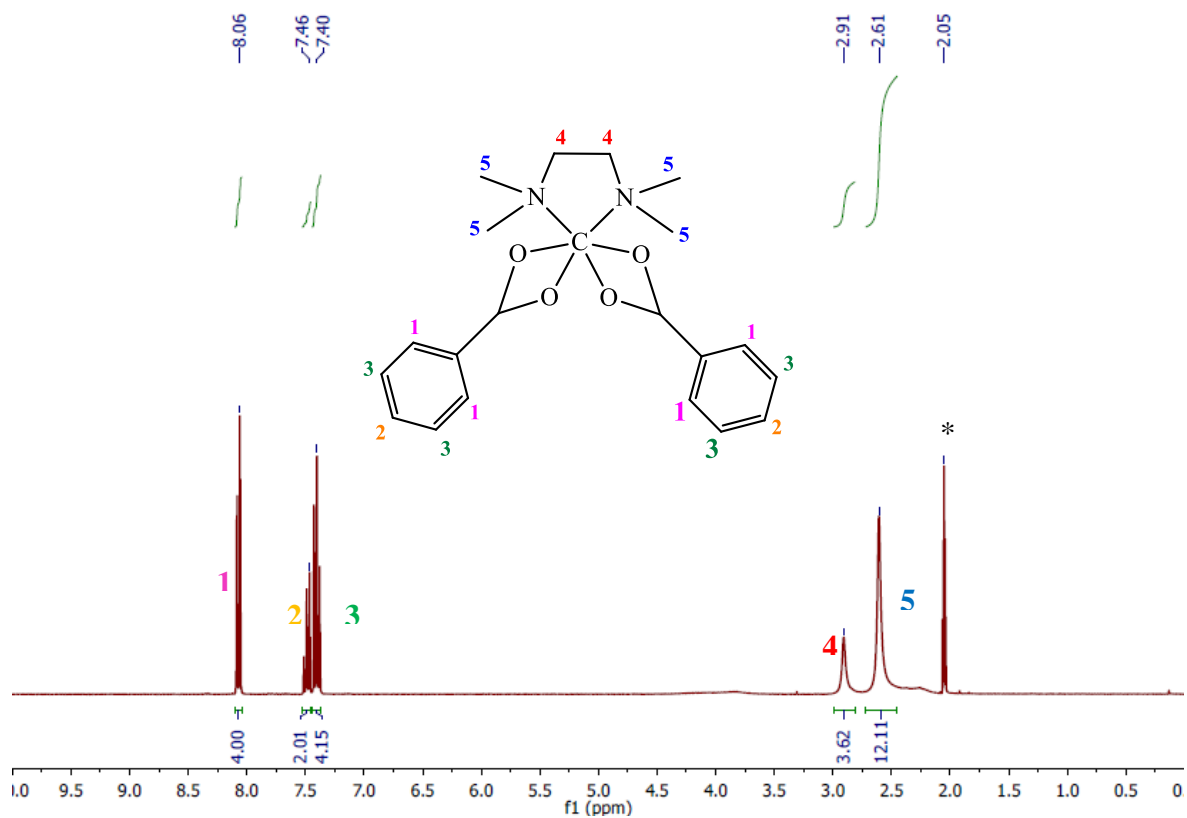
**Figura A4:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{acetona-}d_6$ )  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ . \*  $\text{acetona-}d_6$



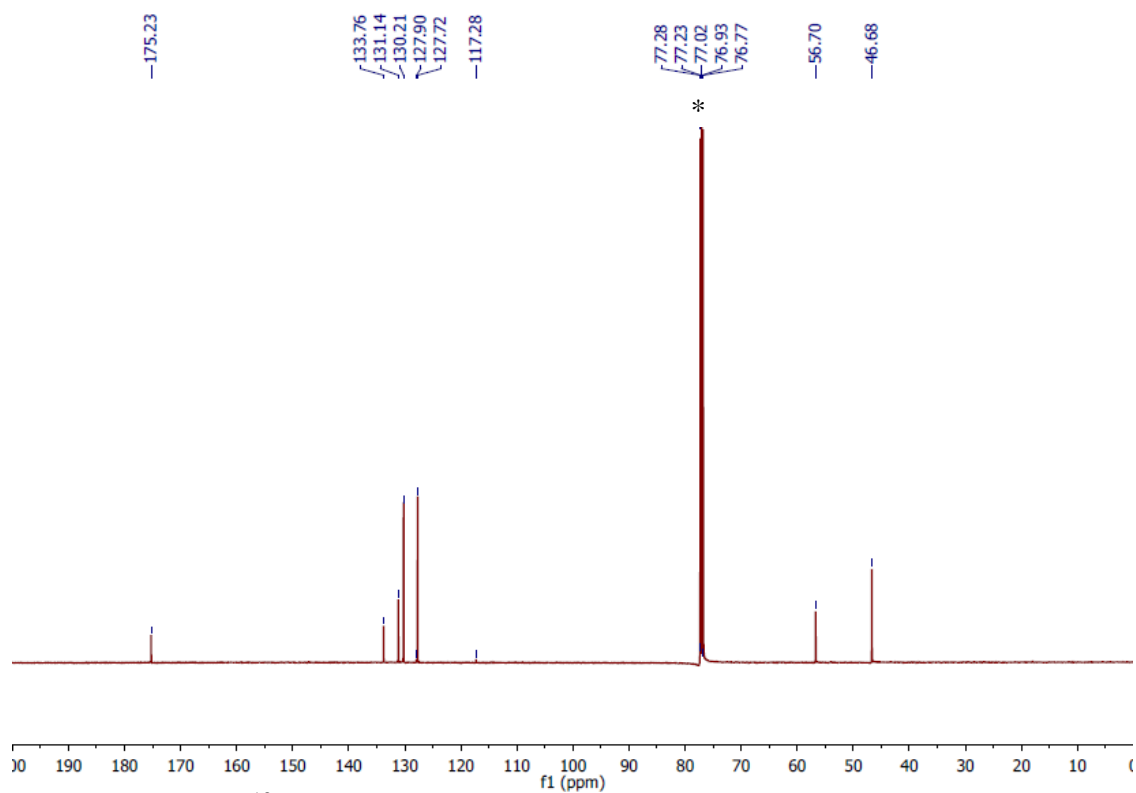
**Figura A5:** RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz; acetona- $d_6$ )  $[\text{Zn}(\text{tmen})(\text{OAc})_2]$ . \*acetona- $d_6$



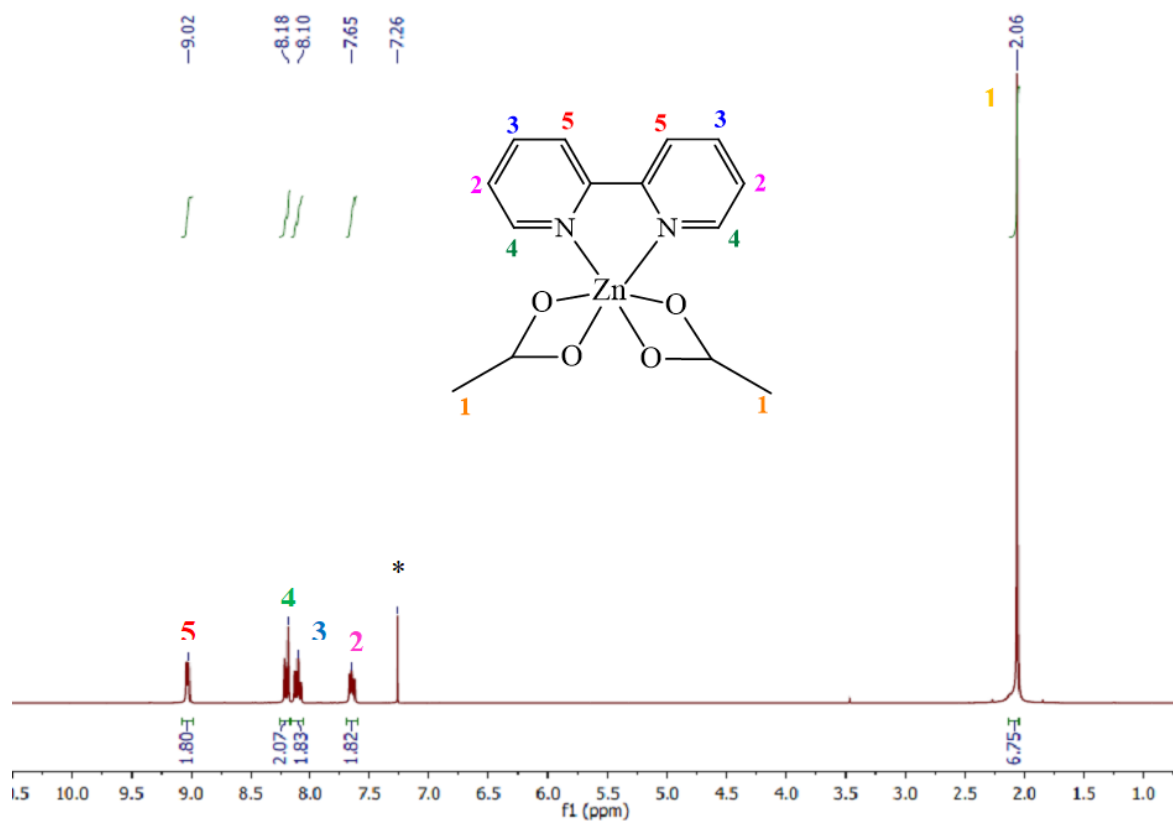
**Figura A6:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz; DMSO- $d_6$ )  $[\text{Zn}(\text{OCOPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  \*DMSO- $d_6$ , •  $\text{H}_2\text{O}$



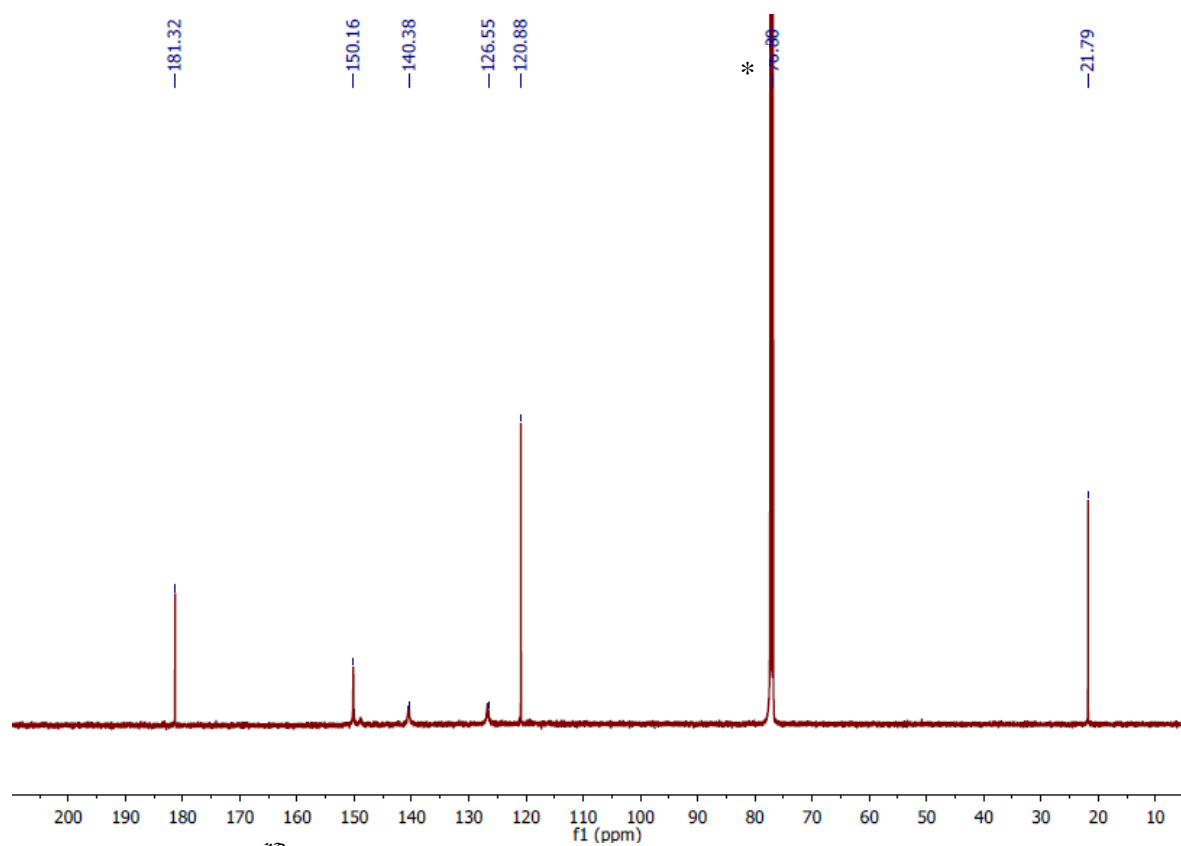
**Figura A7:** RMN  $^1H$  (300 MHz;  $acetone-d_6$ )  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$  \*  $acetone-d_6$



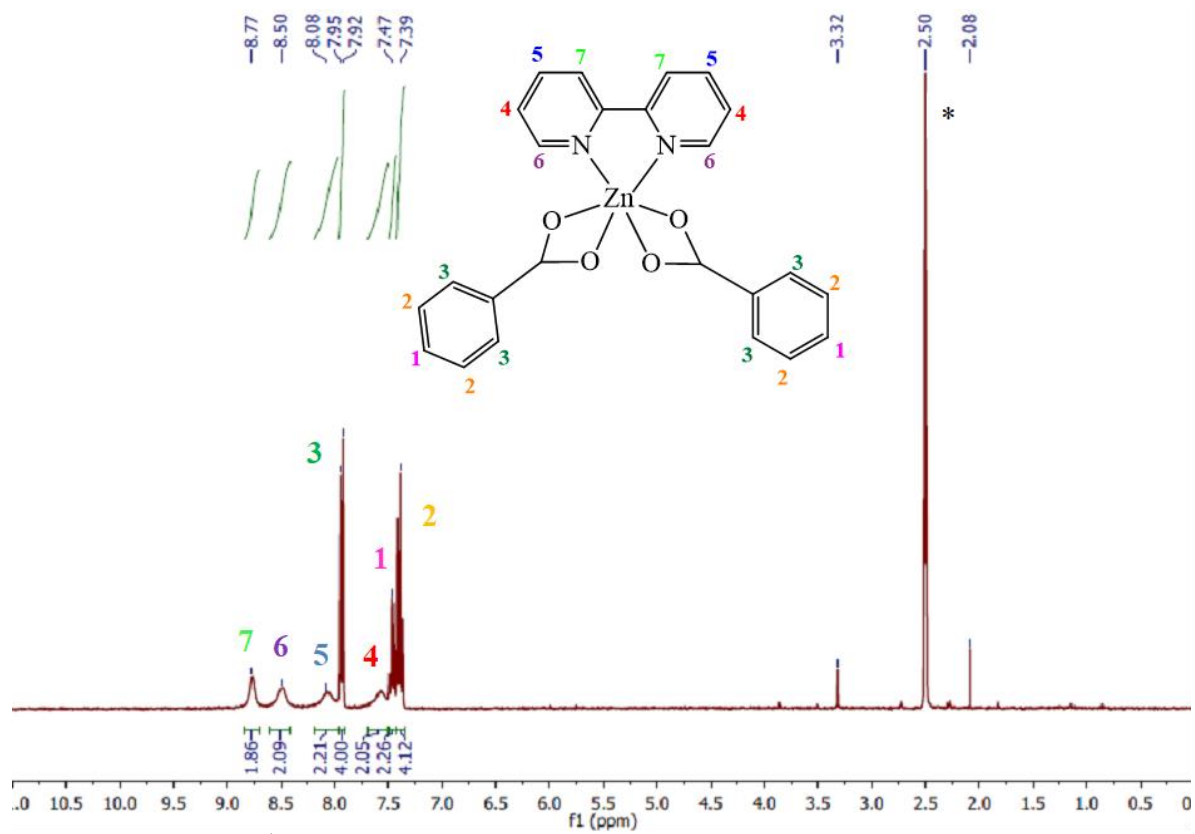
**Figura A8:** RMN  $^{13}C$  (400 MHz;  $CDCl_3$ )  $[Zn(tmen)(OCOPh)_2]$ . \*  $CDCl_3$



**Figura A9.** RMN  $^1H$  (300 MHz;  $CDCl_3$ )  $[Zn(bpy)(OAc)_2] \cdot CDCl_3$

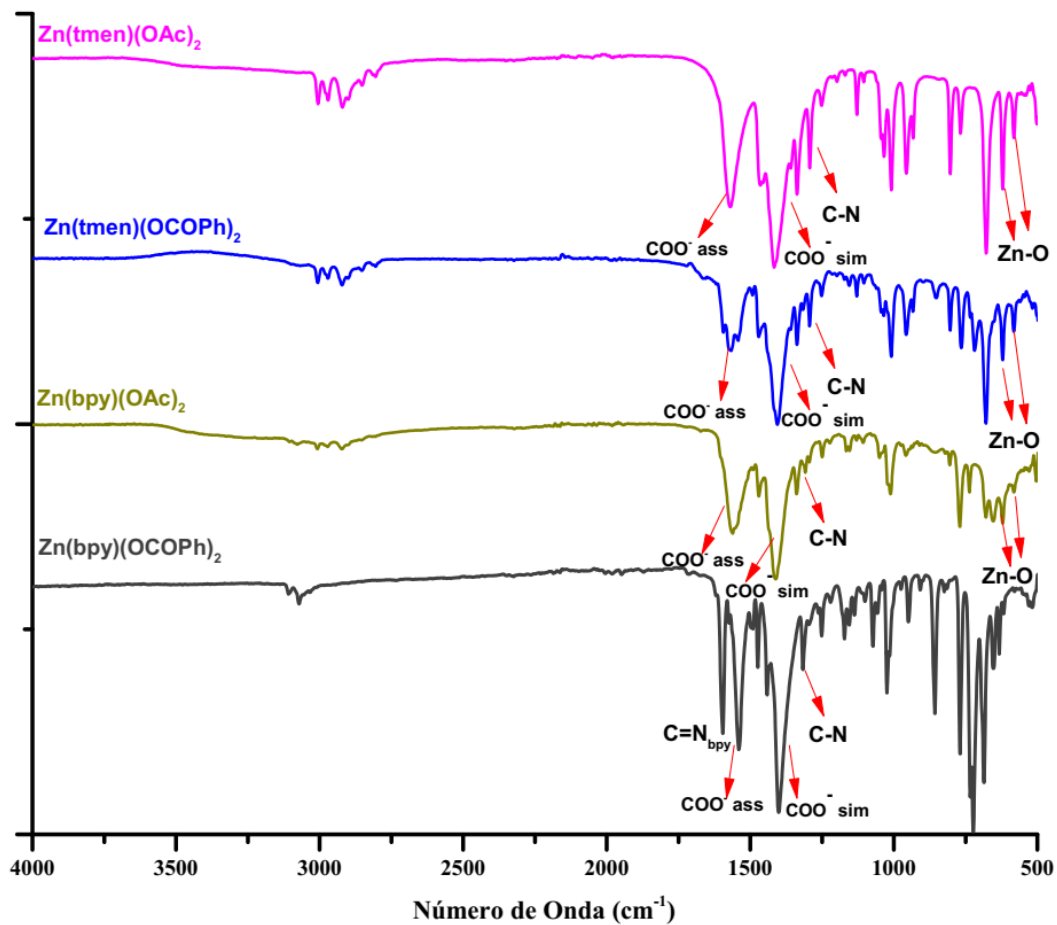


**Figura A10:** RMN  $^{13}C$  (400 MHz;  $CDCl_3$ )  $[Zn(bpy)(OAc)_2] \cdot CDCl_3$

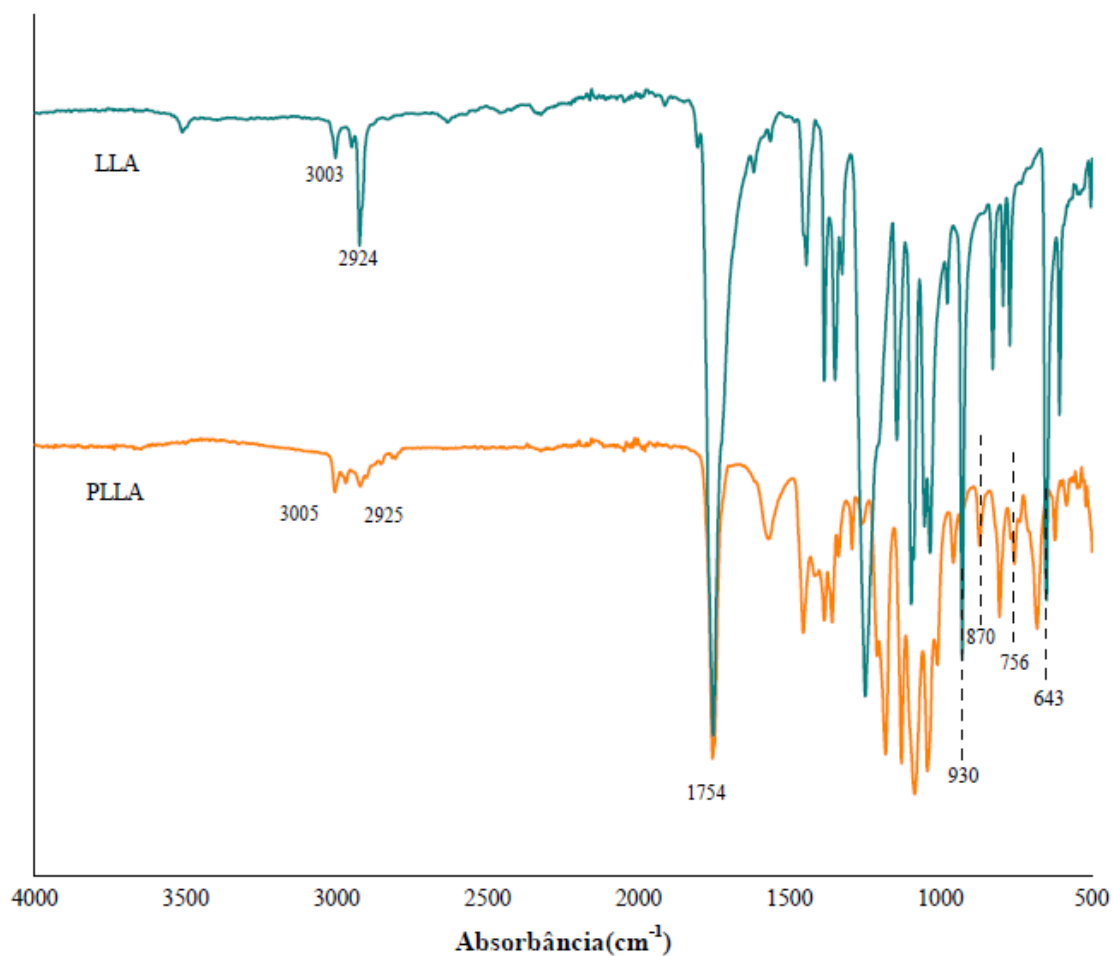


**Figura A11:** RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ )  $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{OCOPh})_2]$ , \*DMSO





**Figura A12:** Espectro de FTIR dos complexos  $[\text{Zn(tmen)(OAc)}_2]$ ,  $[\text{Zn(tmen)(OCOPh)}_2]$ ,  $[\text{Zn(bpy)(OAc)}_2]$  e  $[\text{Zn(bpy)(OCOPh)}_2]$



**Figura A13:** FTIR do PLLA obtido e do monômero de LLA. O espectro do PLLA mostra dois picos em  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $756\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos às vibrações da região amorfa e da região cristalina do PLLA, respectivamente, e à vibração esquelética do anel do LLA em  $930\text{ cm}^{-1}$  e  $643\text{ cm}^{-1}$  (aparece no espectro do LLA) e desaparece no PLLA, indicando a formação de PLLA linear.