

Emprego do alcóxido $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ na produção de poli- ϵ -caprolactona

Thaiane Gregório¹ (IC)*, Davi Back² (PQ), Dayane Mey Reis¹ (PQ), Eduardo Lemos de Sá¹ (PQ), Jaísa Fernandes Soares¹ (PQ), Giovana Gioppo Nunes¹ (PQ). nunesgg@ufpr.br

¹ Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná – Centro Politécnico – Curitiba/PR.

² Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Maria – Camobi – Santa Maria/RS.

Palavras Chave: Alcóxidos, Catálise, Polímeros Biodegradáveis.

Introdução

Poliésteres alifáticos têm gerado muito interesse científico para a produção de materiais biodegradáveis e biocompatíveis.¹ Alcóxidos de metais da primeira série de transição têm se mostrado catalisadores eficientes frente às reações de obtenção destes polímeros. Propomo-nos a utilizar complexos desta classe como catalisadores da polimerização de diferentes monômeros. Os estudos iniciaram-se utilizando o alcóxido catiônico $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (**A**) devido às conhecidas propriedades catalíticas de alcóxidos de titânio(IV), e a ϵ -caprolactona como monômero (**CL**).

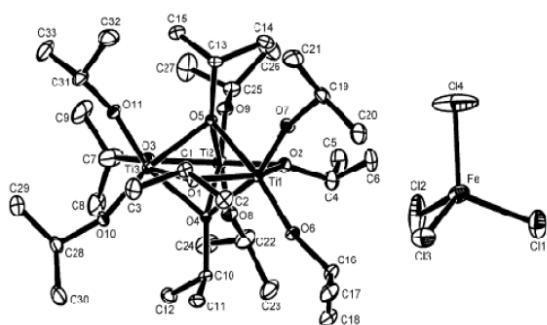


Figura 1: Representação ORTEP do complexo **A**.

Resultados e Discussão

Os ensaios de polimerização foram conduzidos sob atmosfera inerte, sempre em tolueno e durante 20 horas, variando a proporção catalisador:substrato e a temperatura de reação. Após o tempo de polimerização, os sistemas são resfriados, abertos ao ar e recebem a adição de thf e de uma solução aquosa de ácido acético (0,35 mol.L⁻¹, 1:1). Os polímeros são precipitados com hexano e secados sob vácuo. Os rendimentos foram calculados por comparação com a massa de polímero esperada (Tabela 1):

Dois ensaios nas mesmas condições de **4** com tempo de reação de 3 horas (sob atmosfera inerte e ao ar) foram realizados. Em ambos os casos, os rendimentos foram muito baixos e os polímeros não puderam ser isolados.

Tabela 1: Rendimentos de poli- ϵ -caprolactona

	Proporção A:CL (m/m)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	1:100	90	100
2	1:1000	90	50
3	1:200	90	100
4	1:200	60	86
5	1:200	25	56
6	0	90	1

Os espectros de FTIR dos produtos apresentam absorções características de grupos ésteres, com bandas de $\nu(C=O)$ em 1720 cm⁻¹ e vibrações assimétricas C(C=O)O e (COC) em 1104 e 1042 cm⁻¹. Através dos estudos de ¹H RMN do monômero e do polímero é possível observar o deslocamento dos sinais dos metilenos próximos ao éster em 2,6 e 4,3 ppm da espécie monomérica, para 2,3 e 4,1 ppm, no poliéster. Os difratogramas de raios X de pó dos sólidos indicam perfil cristalino típico de poli- ϵ -caprolactona, sendo observados picos intensos com 2θ (graus) em 21,56 e 23,82 além de picos menores em 15,85 e na região de 30 a 50°. Estudos preliminares de EPR demonstram a existência de centros de ferro(III) em ambiente rômico e também agregados de $(FeCl_4)_n$ nos polímeros dos testes **1** e **3**, enquanto que o sólido obtido no teste **2** é silencioso no EPR.

Conclusões

Os ensaios realizados até o momento evidenciam a eficiência do catalisador na reação de polimerização da ϵ -caprolactona. Estudos espectroscópicos de EPR e NMR estão em andamento em nosso laboratório visando elucidar o papel dos diferentes metais no processo catalítico.

Agradecimentos

Fundação Araucária/ CNPq/ CT-INFRA/ UFPR

¹ Pappalardo, D. *et al. Macromolecules*, **2009**, *42*, 6056-6062.