

Síntese, Caracterização e Aplicação Catalítica de um Complexo de Oxovanádio(IV) com Ligantes Oxazolínicos N,S-doadores

Maria Carolina Chaves (IC)*, Samuele Ciattini (PQ)², Ronny R. Ribeiro (PQ)¹, Eduardo L. de Sá (PQ)¹, Andersson Barison (PQ)¹, Giovana G. Nunes(PQ)¹, Jaísa F. Soares (PQ)¹. E-mail: jaísa.soares@ufpr.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Curitiba/PR. ² Centro di Cristallografia, Università degli Studi di Firenze - Sesto Fiorentino, Firenze (FI) – Italy.

Palavras Chave: oxovanádio(IV), catálise, ϵ -caprolactona

Introdução

Materiais poliméricos apresentam vasta aplicabilidade. No entanto, muitos plásticos de uso rotineiro causam grandes impactos ambientais devido à sua natureza não biodegradável. Este trabalho visa o desenvolvimento de complexos de vanádio com ligantes oxazolínicos capazes de atuar como catalisadores da síntese de polímeros biodegradáveis como a poli(ϵ -caprolactona).

Resultados e Discussão

O complexo I, $[\text{VO}(\text{N,S-ox})_2]$, foi sintetizado pela reação do $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetato) com o pré-ligante tiofeniloxazolinato de lítio, na proporção 1:2 (metal:ligante). Os cristais verde-amarelados foram obtidos em 34% de rendimento. Os resultados de microanálise são coerentes com a proposta teórica, pois os teores determinados para I (% m/m) são: V = 10,1%; C = 54,4%; H = 5,0 % e N = 6,2%.

O espectro de FTIR de I apresenta bandas em 1589 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1030 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 1056 ($\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 996 ($\nu(\text{V}=\text{O})$), 785 ($\nu(\text{C}-\text{S})$), 689 ($\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$) e 526 cm^{-1} ($\nu(\text{V}-\text{N})$), indicando a coordenação do ligante oxazolínicos.

A estrutura de I, determinada por DRX de monocristal, apresenta dois ligantes oxazolínicos coordenados ao metal. O ligante oxo ocupa uma das posições equatoriais da bipirâmide de base trigonal, conforme a Figura 1.

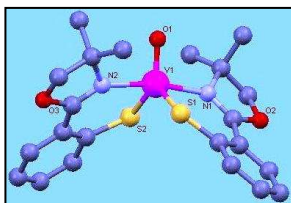


Figura 1.
Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{VO}(\text{N,S-ox})_2]$ (I)

O espectro UV-vis em tolueno apresenta bandas (484, 565, 706 e 804 nm) de intensidades compatíveis com transições d-d. O espectro de RPE a 77 K em solução com tolueno apresenta as 16 linhas comumente observadas para complexos de vanádio(IV) ($I = 7/2$) mononucleares. Os dados de RPE confirmam a baixa simetria do complexo e a manutenção da sua estrutura em solução.

O procedimento de polimerização¹ utilizou 1,0 g da ϵ -caprolactona, 2,0 mL de tolueno e o catalisador (I). Esta mistura de reação foi aquecida sob refluxo em atmosfera de N_2 . A quantidade de catalisador e o tempo de reação foram variados (Tabela 1).

Tabela 1. Concentração de catalisador (I) e rendimento (%) de polimerização

24h	I / mg	0,0	0,5	1,0	15	20	60
	% (m/m)	0,0	0,1	5,0	6,5	0,0	29,5
48h	I / mg	0,0	1,0	15	30	45	60
	% (m/m)	0,0	*	0,6	9,9	18	20

*formação de solução azul, sem sólido

O espectro de RMN de ^1H do produto apresenta picos de ressonância na região de 2,25 e de 4,10 ppm, assim como a redução da intensidade dos picos em 4,25 e 2,60 ppm, referentes aos metilenos próximos à função éster do monômero.^{1,2}

O espectro eletrônico do produto apresenta bandas no UV (285 e 320 nm), possivelmente geradas por transições do polímero e do tipo LMCT para o vanádio remanescente no sólido. O espectro de FTIR possui bandas em 1730 ($\nu_s(\text{C}=\text{O})$), 1586 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1365($\nu(\text{C}-\text{N})$), 1051 ($\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), 732 ($\nu(\text{C}-\text{S})$) e 594 cm^{-1} ($\nu(\text{V}-\text{N})$), cujas atribuições tentativas sugerem a presença do catalisador no polímero. A análise por RPE a 77K em tolueno confirma a presença de vanádio residual.

Conclusões

Os resultados da reação de polimerização confirmam a atividade catalítica de I, visto que a reação não ocorre sem a adição do complexo.

Os próximos passos do trabalho visam esclarecer se o metal foi coordenado pelo polímero, aumentar o rendimento e diminuir o tempo de reação, bem como elucidar o mecanismo de ação de I.

Agradecimentos

UFPR/DQUI, UFPR/PRAE, FINEP/CT-INFRA e CNPq.

¹ Li, P. *et al.*; *Polymer* 50, **2009**, 1109-1117.

² Silverstein, R. M. *et. al.* *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7.ed., Rio de Janeiro: LTC, **2007**. 182.