

Polimerização da ϵ -Caprolactona Catalisada pelo Alcóxido $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$

Siddhartha Om Kumar Giese¹ (PG), Thaiane Gregório¹ (IC), Davi Back² (PQ), Eduardo Lemos de Sá¹ (PQ), Arion Zandoná Filho¹ (PQ), Sônia Faria Zawadzki¹ (PQ), Jaísa Fernandes Soares¹ (PQ), Giovana Gioppo Nunes^{1*} (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: Poli(ϵ -caprolactona), Alcóxidos, Titânio, Ferro, Polímero Biodegradável.

Introdução

Inúmeros polímeros biodegradáveis tem sido desenvolvidos. Dentre eles, a poli(ϵ -caprolactona) ocupa um papel de destaque devido ao seu baixo custo de obtenção e baixa toxicidade. Visando a aplicação dos polímeros obtidos na confecção de materiais biomédicos, empregamos o catalisador $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (**A**) baseado em metais biocompatíveis.¹

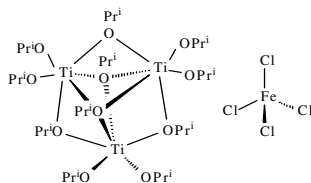


Figura 1. Estrutura do catalisador **A**.

Resultados e Discussão

A polimerização da ϵ -caprolactona (CL) foi conduzida em tolueno, variando-se a temperatura, o tempo de reação e a proporção catalisador: monômero (Tabela 1). Os polímeros foram precipitados em metanol e secados sob vácuo.

Tabela 1: Polimerização da poli(ϵ -caprolactona) sob diferentes condições utilizando **A** como catalisador.

R	A:CL (m/m)	Temp (°C)	Tempo (h)	Rend (%)	M _w (g/mol)	PDI
B	-	90	20	1	ND	ND
1	1:100	30	16	82	11524	1,47
2	1:100	60	16	100	14734	1,80
3	1:100	90	16	100	28040	2,67
4	1:100	110	16	95	46083	3,72
5	1:200	90	16	100	19895	1,85
6	1:1000	90	32	75	7426	1,59

Mw = Massa molar ponderal; PDI = Índice de Polidispersividade; B = Reação sem catalisador; ND = Não determinado.

Polímeros de elevada massa molar em rendimentos de até 100% foram obtidos quando temperaturas mais elevadas e maiores tempos de reação foram empregados. No entanto, estes polímeros apresentaram valores de PDI elevados

devido à ocorrência de reações de transesterificação. Em diferentes repetições observou-se que a polimerização ocorre mais controladamente em baixas temperaturas e concentrações de **A**.

Os picos de difração do DRX de pó das amostras na região de 21,45° e 23,81° são típicos da poli(ϵ -caprolactona) semi-cristalina, correspondentes aos planos (110) e (020) de uma célula ortorrômbica. As temperaturas de transição vítrea (-60 °C) e fusão (55 °C), determinadas por DSC, estão de acordo com o descrito na literatura². A baixa cristalinidade calculada (48 a 56%) facilita a hidrólise das ligações éster, fundamental para a biodegradabilidade dos polímeros. Nos espectros Raman dos polímeros podem ser observadas bandas em 1722 cm⁻¹; $\nu(\text{C=O})$, 1110 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, que caracterizam a abertura de anel. Já os espectros de IV das mesmas amostras mostraram bandas de absorção de grupos éster em 1720 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$, 1104cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}\text{C}(\text{C=O})\text{O}$ e 1042 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$. As análises de RMN ¹H foram feitas em CDCl₃. Os polímeros mostraram sinais em δ = 1,38 a 4,07 ppm, referentes aos grupos (CH₂) do polímero. Ainda, o RMN ¹H mostrou sinais em 1,1 ppm referentes aos átomos de hidrogênio (CH₃)CH do grupo isopropil terminal da cadeia polimérica, indicando que a polimerização se processa pelo mecanismo de coordenação/inserção. Os espectros de EPR registrados a 77 K exibem sinais de ferro(III) em g = 4,3 e 2,0 referente à espécie rômica e ao ânion [FeCl₄]⁻.

Conclusões

O composto **A** mostrou-se um catalisador eficiente para a polimerização da ϵ -caprolactona mesmo em condições brandas. O papel que cada metal (Ti e Fe) desempenha na catálise encontra-se sob investigação.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CNPq, UFPR

¹ Reis, D.M. *et al.* *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1168-1176.

² Di Maio, E. *et al.* *Rheol. Act.*(45) 387-392, 2006.