

Halocomplexos de ferro(II) como catalisadores da polimerização da ϵ -caprolactona

Cristiano Egevardt¹ (PG), Eduardo L. de Sá¹ (PQ), Arion Z. Filho¹ (PQ), Sônia F. Zawadski¹ (PQ), Jaísa F. Soares¹ (PQ), Giovana G. Nunes^{1*} (PQ). nunesgg@ufpr.br

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

Palavras Chave: poli(ϵ -caprolactona), polimerização, catálise, complexo de ferro, biocompatível.

Introdução

Na última década nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma série de precursores de óxidos baseados em alcóxidos e álcool complexos de ferro (II/III).¹ Mais recentemente, estes compostos passaram a ser empregados como catalisadores para a obtenção de polímeros biodegradáveis, se destacando a poli(ϵ -caprolactona), um polímero de interesse na área farmacêutica². Para este fim, complexos como *trans*-[FeCl₂(HOPrⁱ)₄](I) e [Fe(PrⁱOH)₄](μ -I)₂FeI₂(II) (Figura 1) tornam-se bastante atrativos devido a biocompatibilidade do metal e o baixo custo dos seus materiais de partida.

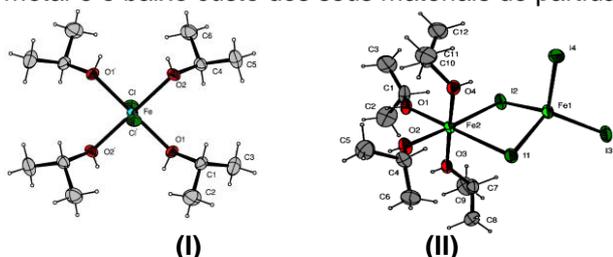


Figura 1. Diagrama ORTEP para os complexos I e II¹.

Resultados e Discussão

Os testes de polimerização da ϵ -caprolactona foram conduzidos em atmosfera de N₂, usando o método de solução com uma mistura de tolueno e isopropanol 10:1. Os testes foram realizados a 85 °C variando-se o tempo de reação e a razão molar catalisador/monômero (Tabela 1). Os polímeros obtidos foram caracterizados por FTIR, difração de raio-X, NMR de ¹H e ¹³C, Raman e EPR. A massa molecular e a polidispersidade foram determinados por cromatografia de exclusão (GPC).

Tabela 1. Condições de reação e resultados de polimerização empregando-se o complexo I.

Cat:Mon. mol/mol	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. (%)	Mn g/mol	PDI
1:1000	85	20	100	2064	1,05
1:780	85	45	100	2314	1,04
1:500	85	20	100	1822	1,09
1:250	85	20	73	1683	2,04
1:150	85	20	8	ND	ND
Branco	85	20	0	ND	ND

Mn = Peso molecular médio; PDI = Índice de Polidispersidade; ND = Não determinado.

O complexo I mostrou-se mais ativo em concentrações mais baixas, o que é observado pelo

aumento do rendimento de reação e do peso molecular do polímero. O tempo se mostrou fator importante já que as tentativas de reação em tempos inferiores a 20 horas produziram apenas sólidos gelatinosos enquanto tempos de reação superiores geram polímeros de maiores pesos moleculares. As polidispersões determinadas em razões inferiores a 1:500 foram baixas, o que evidencia uma polimerização controlada. Já o complexo II apresentou baixa atividade catalítica obtendo-se rendimentos de apenas 25% para a razão de 1:180, e resultados inferiores para razões menores.

Os espectros de FTIR confirmaram a polimerização pelas vibrações dos grupos carbonil em 1192 cm⁻¹ ν (C-O) e 1720 cm⁻¹ ν (C=O). Nos espectros Raman a presença da banda em 1106 cm⁻¹ confirmou a abertura do anel. Com a análise de RMN de ¹H além dos sinais de maior intensidade, característicos dos hidrogênios pertencentes a cadeia polimérica, foram observados sinais menos intensos em 1,1 ppm, e 3,6 ppm, sendo o primeiro referente ao H de (CH₃)CH e o segundo ao H de OCH(CH₃)₂, ambos indicando a presença do grupo isopropil terminal. Estes sinais indicam que o mecanismo da catálise ocorra por coordenação-inserção. A cristalinidade dos polímeros de maior massa, determinada por raio-X, ficou próxima a 80%. Os espectros de EPR dos polímeros apresentaram sinais de ferro com g = 2,0 e 4,3 característicos de ferro(III) em ambiente axial e rômboico. A presença do metal pode ser interessante para diversas novas aplicações.

Conclusões

O halocomplexo I contendo cloreto se mostra eficiente para obtenção da poli(ϵ -caprolactona) de baixa massa molecular, obtendo-se 100% de rendimento e baixa polidispersidade. A mudança de ligantes cloreto para iodeto diminui a eficiência da catálise. Os resultados sugerem que outros halocomplexos de ferro sejam investigados na catálise da polimerização da ϵ -caprolactona.

Agradecimentos

Fundação Araucária, REUNI, CNPq, UFPR

¹Nunes, G. G.; Bottini, R. C. R.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Sa, E. L.; Soares, J. F. *Inorganica Chimica Acta*. **2004**, 357, 1219-1228.

²Woodruff, M.; Huttmacher, D.W. *Progress in Polymer Science*. **2010**, 35, 1217-1256.