

Reação de um alcóxido trinuclear de titânio(IV) e ferro(III) com neopentanol

Siddhartha O. K. Giese (PQ)¹, André L. B. Melinski (IC)¹, André L. Rüdiger (PQ)¹, David L. Hughes (PQ)², Jaísa F. Soares (PQ)¹, Giovana G. Nunes(PQ)¹ E-mail: nunesgg@ufpr.br

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

² School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK

Palavras Chave: alcóxidos, titânio(IV), ferro(II/III), oxirredução

Abstract

Recently our research group employed the ionic alkoxide $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{O}^i\text{Pr})_6][\text{FeCl}_4]$ (**A**) to produce biodegradable polyesters.¹ The reaction of **A** with neopentanol was performed to evaluate the effect of the bulk of ligand in the trinuclear structure and over the ϵ -caprolactone polymerization process.

Introdução

Recentemente o alcóxido iônico $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{O}^i\text{Pr})_6][\text{FeCl}_4]$ (**A**) foi empregado na produção de poliésteres biodegradáveis.¹ A reação de **A** com neopentanol (HONep) foi realizada para avaliar o efeito do volume do ligante sobre a manutenção da estrutura trinuclear e o efeito sobre polimerização da ϵ -caprolactona.

Resultados e Discussão

A reação de **A** com largo excesso de neopentanol (1:44) foi realizada em tolueno a 50 °C por 24 h. O resfriamento da solução a -20 °C produziu cristais incolores (produto **B**, 36% rendimento) e um sólido microcristalino que foi recristalizado a partir de uma solução de thf: hexano (1:2). Após dois dias formou-se uma mistura de cristais incolores (produto **C**) e amarelos (produto **D**).

As espectroscopias IV e RPE sugeriram a segregação dos metais ferro e titânio em produtos distintos e apontam para a obtenção de um alcóxido em **B**. As bandas na região de 900 a 1100 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ e de 628 a 466 cm^{-1} $\nu(\text{Ti-O})$ sugerem a completa substituição dos grupos isopropóxidos por neopentóxidos.

A análise de difratometria de raios X de monocristal de **B** revela uma estrutura trinuclear de titânio(IV) contendo um cloreto e um grupo óxido em ponte tripla e ligantes neopentóxidos terminais e em ponte (Figura 1). A estrutura cristalina de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ apresenta ainda uma molécula de tolueno como solvente de cristalização. Os resultados de microanálise obtidos para **B** (% m/m: C = 57,91 e H = 10,86) estão de acordo com os valores teóricos (% m/m: C = 58,2 e H = 10,06). Estudos de RMN de ¹H em solução com tolueno(*d*₈) apontam para a presença de grupos ONep em dois ambientes distintos (sinais em 0,91 ppm (-CH₃) e entre 3,9 a 4,6 ppm (-CH₂)).

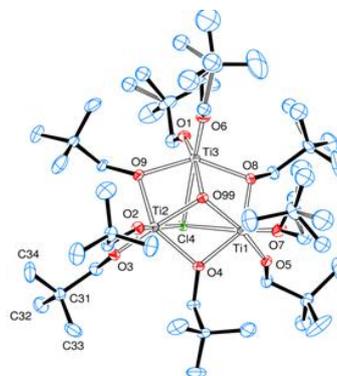


Figura 1. Diagrama ORTEP de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (**B**).

A análise de IV da mistura de cristais de **C** e **D** evidencia que estes não possuem alcóxidos em sua estrutura. A presença de bandas intensas em 1068, 1024 e 997 cm^{-1} foi atribuída a $\nu(\text{C-C})$ do esqueleto carbônico do THF, provavelmente incorporado na etapa de recristalização.

A análise por difratometria de raios X de monocristal dos cristais **C** e **D** evidenciou que ambos os produtos contêm ferro(II) em sua estrutura e confirmam a presença do THF como ligante. Os cristais de **C** apresentaram parâmetros de célula unitária compatíveis com o complexo $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6]^{2-}$ já descrito na literatura. O produto **D** foi caracterizado como $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$ e possui dois centros de ferro(II) em geometria octaédrica distorcida no cátion e um centro de ferro(III) tetraédrico no ânion tetracloroferrato.

Conclusões

A reação redox envolvendo os centros de ferro(III) do ânion $[\text{FeCl}_4]^-$ ocorre após a adição de álcool a mistura de reação. O processo mostrou-se bastante complexo e envolve o alcóxido de titânio(IV) como receptor dos cloretos liberados em solução. O produto **B** está sendo avaliado como iniciador da reação de polimerização da ϵ -caprolactona.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, Fundação Araucária, UFPR, DQUI

1. EGEVARDT, C. *et al.* *J. Pol. Sci. Part A-Pol. Chem.* 52, 17, 2014, 2509-2517

2. BEL'SKII, V.K. *Inorganica Chimica Acta*, 96, 1985, 123-127