

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Tese de Doutorado em Química**

**CATALISADORES DE ZINCO(II) E ALUMÍNIO(III) CONTENDO LIGANTES  
IMINA-PIRROL E IMINA-FENOLATO APLICADOS NA  
POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEOS**

**ALESSANDRA CAOVILO**

**Porto Alegre, junho de 2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ALESSANDRA CAOVILO**

**CATALISADORES DE ZINCO(II) E ALUMÍNIO(III) CONTENDO LIGANTES  
IMINA-PIRROL E IMINA-FENOLATO APLICADOS NA  
POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil  
Orientador

**Porto Alegre, junho de 2018**

*“Produzir uma teoria é uma belíssima aventura, mas tem seus desertos. Quem se arrisca a andar por areis nunca antes respirados ou pensar fora da curva tem grandes chances de encontrar pedras no caminho. No entanto, ninguém é digno de contribuir para a ciência se não usar suas dores e insônias nesse processo. Não há céu sem tempestade. Risos e lágrimas, sucessos e fracassos, aplausos e vaias fazem parte do currículo de cada ser humano, em especial daqueles que são apaixonados por produzir novas ideias.”*

*Augusto Cury*

*Dedico esta tese à minha família.  
O amor de vocês é indispensável na minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

*Em primeiro lugar, ao meu orientador, Marcelo P. Gil, pela acolhida no seu grupo por mais de seis anos. Pelos ensinamentos e crescimento profissional em todo esse período. Muito obrigado por me ajudar a realizar este sonho!!*

*Aos professores membros da banca examinadora que se dispuseram prontamente a estar presentes na qualificação e nesta defesa, em especial ao Prof. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr., que sempre foi muito solícito em me ouvir e ajudar no que fosse necessário.*

*Ao Prof. Samuel Dagorne pelas valiosas contribuições no trabalho.*

*Aos Prof. Rafael Stielor por compartilhar o seu conhecimento e auxílio na interpretação dos dados de difração de raios X.*

*Aos professores Adriana Casagrande, Silvana I. Wolke e Ricardo G. da Rosa pelas inúmeras conversas e por sempre estarem dispostos a ajudar.*

*À amiga e colega Prof. Adriana C. Pinheiro agradeço por todos os ensinamentos na bancada, sem os quais esse doutorado não teria decolado. Muito obrigada também por outras incontáveis oportunidades de aprendizado e amadurecimento profissional. Desejo a você cada vez mais sucesso e felicidades!*

*À Juliana Penning por ser uma exímia aprendiz, com quem também aprendi muito. Agradeço a amizade, ajuda indispensável nos experimentos e por toda responsabilidade, dedicação e competência no trabalho. Foi um prazer trabalhar contigo, não tenho dúvidas do grande futuro que te aguarda!*

*Sou grata a Lucielle Dresh por ser uma amiga muito querida e pelo auxílio em experimentos e análises.*

*Aos demais colegas do laboratório 106. Todos que por lá passaram e de alguma forma fizeram também parte deste trabalho. Foram muitos e não vou nomeá-los para não esquecer ninguém. Cada um foi especial ao seu modo.*

*Ao “clube da Luluzinha” com Maria, Fernanda, Barbara e Karine pelas conversas sempre agradáveis e ajuda no laboratório. Que todas vocês alcancem os seus sonhos.*

*Aos demais colegas e Prof. do LAMOCA, em especial à Mariana Bach e à Kácris Matos. Obrigada por todo o apoio e por terem tornado estes anos de convívio mais suaves e alegres.*

*Ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS.*

*À CAPES pela bolsa de doutorado concedida.*

*Claro, gostaria de agradecer à minha família. Aos meus pais, Odír e Isabel, que torceram por essa minha conquista na maioria das vezes a centenas de quilômetros de distância. Eu sei que tenho grandes desafios pela frente, sei que as minhas escolhas não são fáceis. Mas o apoio de vocês é fundamental. Obrigada à Marcela por ser minha irmã! Em você sempre encontrei todo apoio que em tantas situações eu*

*precisei e porque em você eu tenho a certeza de companheirismo e cumplicidade. Ao Olavo, o amor da minha vida! Sei que ganhei na loteria da vida e agradeço todos os dias. Não tenho palavras para descrever o que significa ter você “caminhando” ao meu lado. Ah! E obrigada por deixar eu trabalhar no seu computador. Sou muito grata ao meu cunhado Bauer Ferrera pelo apoio em muitos momentos difíceis e inúmeros conselhos. Também por responder a tantas perguntas sobre química. Sei que tenho uma enorme dívida de gratidão com você. Lembrem-se todos, vocês são a minha inspiração de força de vontade e persistência. Sempre serão a minha base para todos os desafios.*

*Às “Irmãs e irmãos em Cristo”, que me apoiaram a fazer o doutorado, Aline e Moisés, Camila e Marcelo, Flávia e Mateus, Maria Emília, Mariana e Paula; aos amigos “Jélicos Cats” Romina, Leila e Gustavo, Evandra e Leonardo; também, claro, a Fernanda, Selina e Ricardo, Carolina, Artur e Tiago, Mai e Juliano, Dani e Adão, Clarissa, Gabi, Ana, Roberta, Kellen, Eirica e Cibele. Todos vocês me proporcionaram muitos momentos de descontração e ouviram meus desabafos, ainda que, muitas vezes, sem entender bem do que se tratava! Falando muito sério, adoro vocês!!*

*E por último — mas não menos importante! — à Bibi, ao Mio, à Suji e à Pipeta por me oferecerem milhares de instantes lindos e memoráveis para recordar.*

*A todos que de alguma forma me ajudaram a subir mais este degrau.*

*Recebam um beijo e um forte abraço, carregado de gratidão!*

Artigo publicado em revista internacional

O trabalho desenvolvido com os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-pirrol foi publicado na revista científica *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, 863, 95-101, com o título “**Zinc bis-pyrrolide-imine complexes: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide**” e com os demais autores: Juliana S. Penning<sup>a</sup>, Adriana C. Pinheiro<sup>b</sup>, Frédéric Hild<sup>c</sup>, Rafael Stieler<sup>a</sup>, Samuel Dagorne<sup>c</sup>, Osvaldo L. Casagrande Jr.<sup>a</sup>, Marcelo P. Gil<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 90501-970, Brasil.

<sup>b</sup>Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitario Capão do Leão, Pelotas, RS 96010-900, Brasil.

<sup>c</sup>Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), CNRS - Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France.

Journal of Organometallic Chemistry 863 (2018) 95–101

---

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Organometallic Chemistry**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jorganchem](http://www.elsevier.com/locate/jorganchem)

---

**Zinc bis-pyrrolide-imine complexes: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide**

Alessandra Caovilla<sup>a</sup>, Juliana S. Penning<sup>a</sup>, Adriana C. Pinheiro<sup>b</sup>, Frédéric Hild<sup>c</sup>, Rafael Stieler<sup>a</sup>, Samuel Dagorne<sup>c</sup>, Osvaldo L. Casagrande Jr.<sup>a</sup>, Marcelo P. Gil<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 90501-970, Brazil  
<sup>b</sup> Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitario Capão do Leão, Pelotas, RS 96010-900, Brazil  
<sup>c</sup> Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), CNRS - Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67000, Strasbourg, France

---

**ARTICLE INFO**

Article history:  
 Received 12 January 2018  
 Received in revised form 19 March 2018  
 Accepted 27 March 2018  
 Available online 30 March 2018

**ABSTRACT**

A series of bis-ligated zinc complexes with pyrrole-imine ligands were successfully synthesized and characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C[1H] NMR, and by X-ray crystallography for Zn1 and Zn3. These zinc complexes were used as catalysts for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide in a toluene solution, under bulk conditions, in the presence and absence of benzyl alcohol. The complexes proved to be active in the presence of benzyl alcohol as co-initiator and chain transfer agent. Polymers were formed with high conversions and with well-matched experimental and calculated molar mass values. Under solvent-free conditions, high conversions were obtained after 1 h with good molecular control and satisfactory polydispersity. The homo-decoupled <sup>1</sup>H NMR spectra of the methine regions of the PLA samples were consistent with the formation of polymer chains with slightly tendency to heterotacticity.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

---

**1. Introduction**

Aliphatic polyesters derived from renewable resources have recently gained considerable attention due to their bioassimilable and biodegradable nature, and are now considered as suitable alternatives to petrochemical-based materials [1]. Polylactide (PLA), probably the most promising member of the class, has major applications in ecological packaging and biomedical devices (such as drug delivery and tissue engineering devices) due to its favorable mechanical properties [2]. Ring-opening polymerization (ROP) promoted by metal complexes is the most effective method for preparing polyesters, with a high polymerization rate, well-controlled molecular weight, narrow polydispersity and stereoselectivity [3]. The latter being one of the main issues faced when attempting to improve the physical and mechanical properties, as well as the degradation rate, of a polymeric material [4]. As a result, several classes of catalysts based on aluminum [5], magnesium [6], calcium [5c,6c], yttrium [5e,7] and scandium [7c] have been described in the literature and their potential for lactide ROP has been investigated in detail. In particular, Zn(II)-based catalysts have attracted considerable attention in recent years because of their high Lewis acidity, low cost and accessibility, and due to the biocompatibility of Zn. In this context, in the last years a large number of highly effective organozinc initiators supported by a rich variety of ancillary ligands has been described for the ROP of lactides [5b,5c,5f,6b,6c,6e,8]. Coates et al. developed a series of single-site β-diminate zinc alkoxide initiators that catalyze the polymerization of *rac*-lactide with a high level of heterotacticity via a chain-end control mechanism [9]. Hillmyer et al. prepared a zinc alkoxide complex with N,N,O-tridentate diaminophenolate. The polymerization of lactide using this complex had good molecular weight control and gave PLA with a relatively narrow molecular weight distribution [10]. Furthermore, the zinc alkoxide complexes bearing N,N,O-tridentate Schiff base ligands resulted in highly heterotactic PLA from *rac*-lactide polymerization (P<sub>n</sub> = 0.91) depending on the phenol substituent and temperature. A reduction in stereoselectivity was observed with less steric hindrance at the ortho positions of the phenol group [11]. More recently, Wang et al. reported the new oxazolonyl(benzoxazolonyl) aminophenolate zinc complexes, which could realize the highly isoselective and active ROP of *rac*-LA via chain-end control mechanism. [8].

---

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [pricibe.gil@ufrgs.br](mailto:pricibe.gil@ufrgs.br) (M.P. Gil).

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.03.040>  
 0022-128X/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	XII
LISTA DE ESQUEMAS.....	XVIII
LISTA DE TABELAS .....	XIX
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	XX
RESUMO .....	XXIII
ABSTRACT .....	XXIV
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLILACTÍDEO, UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL DOMINANTE.....	3
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO PLA .....	4
2.2.1 Polimerização por abertura de anel .....	5
2.2.1.1 Mecanismo de coordenação-inserção.....	5
2.2.1.2 Mecanismo de monômero ativado .....	6
2.2.1.3 Reação de equilíbrio/transferência de cadeia .....	7
2.2.1.4 Reações secundárias.....	9
2.2.1.4 Estereoquímica determinação por espectroscopia de RMN.....	9
2.3 CATALISADORES UTILIZADOS EM PAA DE LACTÍDEOS.....	14
2.3.1 Catalisadores de zinco.....	14
2.3.1.1 Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante.....	20
2.3.1.2 Catalisadores de Zn <sup>II</sup> baseados em pirrol .....	25
2.3.1.3 Catalisadores de Zn <sup>II</sup> com átomo doador de enxofre .....	28
2.3.2 Catalisadores de alumínio .....	29
2.3.2.1 Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes tetradentados .....	29
2.3.2.2 Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes tridentados .....	33
2.3.2.3 Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes bidentados .....	35
2.3.2.4 Catalisadores de Al <sup>III</sup> baseados em pirrol.....	39
3. OBJETIVOS.....	44
3.1 OBJETIVO GERAL. ....	44
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	44
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
4.1 MÉTODO GERAL .....	45
4.2 SOLVENTES E REAGENTES .....	45



4.3 SÍNTESE DOS REAGENTES DE PARTIDA .....	46
4.3.1 5-terc-butil-pirrol-2-carboxaldeído .....	46
4.3.2 3-mesitil-pirazol .....	47
4.3.2.1 Preparação do composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal .....	47
4.3.2.2 Síntese do composto 3-mesil-pirazol .....	47
4.3.3 Síntese das aminas.....	48
4.3.3.1 Procedimento geral para a preparação da cloroetanoamina livre.....	48
4.3.3.2 N-alkuil-pirazol .....	49
4.3.3.3 N-alkuil-5-mesitil-pirazol e N-alkuil-3-mesitil-pirazol .....	49
4.4 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-PIRROL .....	50
4.4.1 2-(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-2'-CH=N)Ph-2-OPh - L1(H).....	50
4.4.2 2-(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-2'-CH=N)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oph - L2(H) .....	51
4.4.3 2-(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-2'-CH=N)CH <sub>2</sub> Ph-2-OMe - L3(H).....	51
4.4.4 2-(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N-2'-CH=N)Ph-2-SPh - L4(H) .....	52
4.4.5 5-terc-butil-2-(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-2'-CH=N)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH)Ph - L5 <sup>tBu</sup> (H <sub>2</sub> ) .....	53
4.5 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATO .....	53
4.5.1 3,5-di-terc-butil-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-1-pirazol - L6(H) .....	53
4.5.2 3,5-di-terc-butil-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-5-mesitil-1-pirazol - L7(H) .....	54
4.5.3 3,5-di-terc-butil-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-3-mesitil-1-pirazol - L8(H) .....	55
4.6 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Zn <sup>II</sup> BIS-IMINA-PIRROL .....	56
4.6.1 [bis{2-(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-2'-CH=N)Ph-2-OPh}Zn] - Zn1 .....	56
4.6.2 [bis{2-(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-2'-CH=N)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oph}Zn] - Zn2 .....	57
4.6.3 [bis{2-(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-2'-CH=N)CH <sub>2</sub> Ph-2-OMe}Zn] - Zn3.....	57
4.6.4 [bis{2-(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-2'-CH=N)Ph-2-SPh}Zn] - Zn4 .....	58
4.7 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Zn <sup>II</sup> BIS-IMINA-FENOLATO .....	59
4.7.1 3,5-di-terc-butil-2-(O)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-1-pirazol - Zn6.....	59
4.7.2 [bis{3,5-di-terc-butil-2-(O)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-5-mesitil-1-pirazol}Zn] - Zn7 .....	60
4.8 SÍNTESE DO CATALISADOR DE Al <sup>III</sup> IMINA-PIRROL .....	61
4.8.1 [{5-terc-butil-2-(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N-2'-CH=N)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH)Ph}AlMe <sub>2</sub> ] - Al5 .....	61
4.9 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Al <sup>III</sup> IMINA-FENOLATO .....	62
4.9.1 [{3,5-di-terc-butil-2-(O)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-1-pirazol}AlMe <sub>2</sub> ] - Al6.....	62
4.9.2 [{3,5-di-terc-butil-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-5-mesitil-1-pirazol}AlMe <sub>2</sub> ] - Al7 .....	63
4.9.3 [{3,5-di-terc-butil-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH=N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )-3-mesitil-1-pirazol}AlMe <sub>2</sub> ] - Al8 .....	64
4.10 PROCESSO TÍPICO DE POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEOS .....	64

4.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	65
4.11.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	65
4.11.2 Análise Elementar - CHN .....	66
4.11.3 Difração de raios X em Monocristal .....	66
4.11.4 Espectrometria de Massas de Alta Resolução.....	67
4.11.5 Cromatografia de Exclusão de Tamanho .....	67
4.11.6 Espectroscopia de massa por tempo de voo com dessorção-ionização a laser assistida por matriz .....	67
4.11.7 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	68
4.11.8 Cálculos de conversão, massa molar teórica (Mn,teo), massa molar RMN (Mn,RMN) e seletividade (Pr e Pm).....	68
4.11.8.1 Conversão.....	68
4.11.8.2 Massa molar teórica (Mn, teo) .....	68
4.11.8.3 Massa molar RMN (Mn, RMN) .....	69
4.11.8.4 Seletividade (Pr e Pm) .....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
5.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES.....	70
5.1.1 Pré-ligantes imina-pirrol .....	70
5.1.2 Pré-ligantes imina-fenolato .....	72
5.2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Zn <sup>II</sup> BIS-IMINA-PIRROL E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO rac-LACTÍDEO.....	73
5.2.1 Preparação dos catalisadores Zn1-Zn4.....	73
5.2.2 Caracterização em solução por espectroscopia de RMN e análise elementar.....	74
5.2.3 Caracterização no estado sólido por difração de raios X em monocristal.....	83
5.2.4 Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (HRMS-ESI).....	87
5.2.5 Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo empregando Zn1-Zn4 .....	88
5.3 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Zn <sup>II</sup> BIS-IMINA-FENOLATO E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO rac-LACTÍDEO.....	95
5.3.1 Preparação dos catalisadores Zn6 e Zn7 .....	95
5.3.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN.....	97

5.3.3 Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (HRMS-ESI) .....	102
5.3.4 Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo empregando Zn6 e Zn7 .....	103
5.4 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE Al <sup>III</sup> IMINA-PIRROL E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE LACTÍDEOS.....	108
5.4.1 Preparação do catalisador Al5 .....	108
5.4.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN.....	109
5.4.3 Polimerização por abertura de anel de lactídeos empregando Al5 .....	113
5.4.3.1 Polimerização do monômero rac-lactídeo.....	113
5.4.3.2 Polimerização do monômero L-lactídeo .....	116
5.4.3.3 Terminação da cadeia polimérica e mecanismo.....	117
5.5 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Al <sup>III</sup> IMINA-FENOLATO E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE LACTÍDEOS.....	118
5.5.1 Preparação dos catalisadores Al6-Al8.....	118
5.5.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN.....	119
5.5.3 Polimerização por abertura de anel de lactídeos empregando Al6-Al8 .....	125
5.5.3.1 Polimerização do monômero rac-lactídeo.....	125
5.5.3.2 Polimerização do monômero L-lactídeo .....	129
5.5.3.3 Terminação de cadeia polimérica e mecanismo.....	132
5.5.3.4 Análise das propriedades térmicas dos polímeros.....	134
6. CONCLUSÕES GERAIS .....	136
7. NOTAS E REFERÊNCIAS .....	139
8. ANEXOS.....	149

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de síntese de PLA: policondensação da matéria-prima ácido láctico e polimerização por abertura de anel do monômero lactídeo. ....	5
Figura 2. Representação adaptada do mecanismo de coordenação-inserção, com o grupo iniciador/coiniciador $X = OR$ . ....	6
Figura 3. Representação adaptada do mecanismo de monômero-ativado. ....	7
Figura 4. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de coordenação-inserção. ....	7
Figura 5. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de monômero ativado. ....	8
Figura 6. Representação adaptada da PAA quando realizada com uma maior quantidade de álcool (agente de transferência de cadeia) em relação ao catalisador. ....	8
Figura 7. Representação esquemática da reação secundárias intramoleculares e intermoleculares. ....	9
Figura 8. Estrutura dos isômeros do monômero lactídeo. ....	10
Figura 9. Representação adaptada da microestrutura dos polímeros sintetizados a partir dos monômeros <i>rac</i> - e <i>meso</i> -lactídeo. ....	11
Figura 10. Tétrades para o polilactídeo derivado da polimerização do monômero <i>rac</i> -lactídeo. ....	12
Figura 11. Espectros típicos de RMN de $^1H$ desacoplado na região dos grupos metilas para PLAs derivados do monômero <i>rac</i> -lactídeo. ....	13
Figura 12. Equações derivadas da estatística bernoulliana para calcular a probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta (Pr). ....	13
Figura 13. Catalisadores de $Zn^{II}$ contendo ligante $\beta$ -diimina por Coates, Chisholm e Gibson. ....	15
Figura 14. Alcóxido de $Zn^{II}$ contendo ligante diamina-fenolato por Hillmyer e Tolman. ....	16
Figura 15. Catalisador de $Zn^{II}$ contendo ligante Salen por Lin. ....	16
Figura 16. Catalisadores de $Zn^{II}$ com diferentes substituintes no grupo fenol por Lin. ....	17
Figura 17. Catalisadores de $Zn^{II}$ com diferentes substituintes no grupo imina por Lin. ....	17
Figura 18. Catalisadores monometálicos de $Zn^{II}$ contendo ligantes base de Schiff por Chisholm e Wang. ....	18
Figura 19. Catalisadores monometálicos de $Zn^{II}$ contendo ligantes imina-fenolato e amina-fenolato por Ma. ....	19

Figura 20. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> contendo ligantes base de Schiff derivados de aminoácidos por Darensbourg.....	19
Figura 21. Catalisador de Zn <sup>II</sup> isosseletivo por Du. ....	20
Figura 22. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante tridentado N,N,O binaftaleno diamina por Pang.....	20
Figura 23. Catalisador de Zn <sup>II</sup> bis-acetoimina por Jones e Johnson.....	21
Figura 24. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-acetoimina por Fritsch.....	22
Figura 25. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante bis(imino)aril N,C,N por Gao e Mu.....	22
Figura 26. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante N,N,N 2'-[N-(8'-quinolil)]anilido-imina por Gao, Liu e Mu.....	23
Figura 27. Catalisador de Zn <sup>II</sup> bis-ligante fluoro-imino-álcool por Carpentier.....	24
Figura 28. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante base de Schiff N,O por Jones. ....	24
Figura 29. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante base de Schiff N,O por Wang e Wu. ....	25
Figura 30. Catalisador de Zn <sup>II</sup> bis-iminapirrol por Wang. ....	26
Figura 31. Catalisador de Zn <sup>II</sup> derivados ligantes amino-metil-pirrol por Wang.....	26
Figura 32. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-ligante pirrol-piridil-imino por Pellecchia.....	27
Figura 33. Catalisadores Zn <sup>II</sup> baseados em pirrol por Jia, Wei e Liu.....	27
Figura 34. Catalisadores de Zn <sup>II</sup> fenóxi-tioéter por Mazzeo e Lamberti.....	29
Figura 35. Catalisadores de Al-porfirina por Inoue. ....	29
Figura 36. Catalisadores Al-OMe e Al-O <sup>i</sup> Pr contendo ligante Salen por Spassky, Baker e Coates.....	30
Figura 37. Catalisadores alcóxidos de Al-ciclohexilsalen quirais R,R, S,S e rac por Feijen.....	31
Figura 38. Catalisadores de Al <sup>III</sup> aquirais por Nomura. ....	31
Figura 39. Catalisadores Al-Et e Al-O <sup>i</sup> Pr por Chen e Nomura. ....	32
Figura 40. Alcóxidos de Al-Salen por Lin. ....	32
Figura 41. Catalisadores de Al <sup>III</sup> tetradentados contendo ligantes Salalen por Jones.....	33
Figura 42. Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes tridentados imina-fenolato O,N,O e N,N,O por Carpentier.....	34
Figura 43. Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes tridentados binaftil N,N,O por Pang.....	34
Figura 44. Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes tridentados imina-fenolato O,N,O por Darensbourg. ....	35
Figura 45. Alcóxidos de Al <sup>III</sup> derivados de ligantes tridentados imina-fenolato O,N,O por Natubara.....	35

Figura 46. Catalisadores Al <sup>III</sup> bidentados derivados de ligante imina-fenolato por Zhang, Sun e Redshaw. ....	36
Figura 47. Catalisadores Al <sup>III</sup> bidentados baseados em ligante imina-fenolato por Nomura e Papparlardo.....	37
Figura 48. Catalisadores de Al <sup>III</sup> bidentados contendo ligantes imina-fenolato por Carpentier e Kirillov. ....	38
Figura 49. Catalisadores de Al <sup>III</sup> bidentados contendo ligantes β-cetoiminato, imina-fenolato e β-enaminocetonato por Liu. ....	39
Figura 50. Catalisador dinuclear de Al <sup>III</sup> contendo ligante bis-iminapirrol por Wang. ....	39
Figura 51. Catalisadores de Al <sup>III</sup> contendo ligantes imina-pirrol por Phomphrai. ....	40
Figura 52. Catalisadores Al-Me e Al-Me <sub>2</sub> contendo ligantes imina-pirrol por Hormnirun. ....	41
Figura 53. Catalisadores Al-Me derivados de ligantes imina-pirrol contendo diferentes pontes alquílicas (R) por Hormnirun. ....	42
Figura 54. Catalisadores de Al <sup>III</sup> baseados em pirrol por Jia, Wei e Liu. ....	43
Figura 55. Catalisadores tridentados de Al <sup>III</sup> contendo ligante pirrol por Pellecchia. ....	43
Figura 56. Representação de pré-ligantes do tipo imina-pirrol e imina-fenolato.....	70
Figura 57. Rota geral de síntese dos pré-ligantes imina-pirrol L1H-L5 <sup>tBu</sup> (H <sub>2</sub> ).....	71
Figura 58. Rota geral de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato L6(H)-L8(H).....	72
Figura 59. Rota geral de síntese dos catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-imina-pirrol Zn1-Zn4. ....	74
Figura 60. Estruturas propostas para os catalisadores de Zn <sup>II</sup> bis-imina-pirrol Zn1-Zn4. ....	75
Figura 61. Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn1. ....	76
Figura 62. Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn2. ....	76
Figura 63. Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn3. ....	77
Figura 64. Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn4. ....	77
Figura 65. Espectro COSY <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn3.....	79
Figura 66. Espectro de RMN <sup>13</sup> C (400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn3.....	80
Figura 67. Espectro HSQC <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C (400 e 100 MHz, respectivamente, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn3. ....	81
Figura 68. Espectro HMBC <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C (400 e 100 MHz, respectivamente, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) do catalisador Zn3.. ....	82
Figura 69. Estrutura molecular do catalisador Zn1. ....	84
Figura 70. Estrutura molecular do catalisador Zn3. ....	85
Figura 71. Espectro de massas de alta resolução do catalisador Zn2.....	87

Figura 72. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Zn1-Zn4.....	88
Figura 73. Reação RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador Zn1 na presença de 10 equivalentes de BnOH a 80 °C em tolueno.....	92
Figura 74. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) do BnOH (a) e do catalisador Zn1 + 1 equivalente de BnOH (b). .....	93
Figura 75. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador Zn1 na ausência de BnOH a 80 °C, em tolueno.....	94
Figura 76. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador Zn3, 94% de conversão, Pr = 0,56. ....	95
Figura 77. Rota geral de síntese dos catalisadores de $\text{Zn}^{\text{II}}$ bis-imina-fenolato Zn6-Zn7. ....	96
Figura 78. Estruturas propostas para os catalisadores de $\text{Zn}^{\text{II}}$ bis-imina-fenolato Zn6-Zn7. ....	98
Figura 79. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Zn6. ....	98
Figura 80. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Zn7. ....	99
Figura 81. Espectro COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Zn6.....	100
Figura 82. Espectro HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 100 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Zn6. ....	101
Figura 83. Espectro HMBC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 101 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Zn6. ....	102
Figura 84. Espectro de massas de alta resolução do catalisador Zn6.....	103
Figura 85. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Zn6-Zn7.....	104
Figura 86. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador Zn6, 98% de conversão, Pr = 0,55. ....	108
Figura 87. Rota geral de síntese do catalisador de $\text{Al}^{\text{III}}$ imina-pirrol Al5. ....	109
Figura 88. Estruturas proposta para o catalisador de $\text{Al}^{\text{III}}$ imina-pirrol Al5. ....	110
Figura 89. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al5. ....	110
Figura 90. Espectro COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al5. ....	111
Figura 91. Espectro HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 101 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al5.....	112
Figura 92. Espectro HMBC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 101 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al5.....	113
Figura 93. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelo catalisador Al5.....	114

Figura 94. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador Al5, 86% de conversão, $P_m = 0,55$ .....	116
Figura 95. Polimerização por abertura de anel do L-lactídeo promovida pelo catalisador Al5.....	116
Figura 96. Rota geral de síntese dos catalisadores de $\text{Al}^{\text{III}}$ imina-fenolato Al6-Al8.....	118
Figura 97. Estruturas proposta para os catalisadores de $\text{Al}^{\text{III}}$ imina-fenolato Al6-Al8.....	120
Figura 98. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al6.....	120
Figura 99. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al7.....	121
Figura 100. Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al8.....	121
Figura 101. Espectro COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al7. ....	123
Figura 102. Espectro HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 101 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al7.....	124
Figura 103. Espectro HMBC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (400 e 101 MHz, respectivamente, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador Al7.....	125
Figura 104. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Al6-Al8.....	126
Figura 105. RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador Al6, 95% de conversão, $P_m = 0,66$ .....	129
Figura 106. Polimerização por abertura de anel do L-lactídeo promovida pelos catalisadores Al6-Al8.....	130
Figura 107. Espectros de massa MALDI-TOF do polímero obtido com o sistema binário Al7/BnOH. ....	133
Figura 108. Espectros de massa MALDI-TOF do polímero obtido com sistema binário Al7/iPrOH. ....	133
Figura 109. Termograma de DSC do segundo ciclo de aquecimentos para as amostras de PLA sintetizado a partir do monômero rac-lactídeo com o precursor catalítico Al6. ....	134
Figura 110. Termograma de DSC do segundo ciclo de aquecimento para uma amostra de PLA sintetizado a partir do monômero L-lactídeo com o precursor catalítico Al6.....	135



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do reagente de partida 5-terc-butil-pirrol-2-carboxaldeído.....	46
Esquema 2. Síntese do composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal. ....	47
Esquema 3. Síntese do composto 3-mesitil-pirazol. ....	47
Esquema 4. Síntese da amina N-alquil-pirazol. ....	49
Esquema 5. Síntese das aminas N-alquil-5-mesitil-pirazol e N-alquil-3-mesitil-pirazol.....	49
Esquema 6. Síntese do pré-ligante L1(H). ....	50
Esquema 7. Síntese do pré-ligante L2(H). ....	51
Esquema 8. Síntese do pré-ligante L3(H). ....	51
Esquema 9. Síntese do pré-ligante L4(H). ....	52
Esquema 10. Síntese do pré-ligante L5 <sup>tBu</sup> (H <sub>2</sub> ). ....	53
Esquema 11. Síntese do pré-ligante L6(H). ....	53
Esquema 12. Síntese do pré-ligante L7(H). ....	54
Esquema 13. Síntese do pré-ligante L8(H). ....	55
Esquema 14. Síntese do catalisador Zn1. ....	56
Esquema 15. Síntese do catalisador Zn2. ....	57
Esquema 16. Síntese do catalisador Zn3. ....	57
Esquema 17. Síntese do catalisador Zn4. ....	58
Esquema 18. Síntese do catalisador Zn6. ....	59
Esquema 19. Síntese do catalisador Zn7. ....	60
Esquema 20. Síntese do catalisador Al5. ....	61
Esquema 21. Síntese do catalisador Al6. ....	62
Esquema 22. Síntese do catalisador Al7. ....	63
Esquema 23. Síntese do catalisador Al8. ....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Possíveis tétrades baseadas na estatística de Bernoulli.....	12
Tabela II. Técnicas de RMN em duas dimensões. ....	66
Tabela III. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L1H- L5 <sup>Bu</sup> (H <sub>2</sub> ).....	71
Tabela IV. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L7(H)-L8(H).....	73
Tabela V. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos catalisadores Zn1-Zn4.....	83
Tabela VI. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para Zn1 e Zn3.....	86
Tabela VII. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Zn1-Zn4.....	89
Tabela VIII. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Zn6-Zn7.....	105
Tabela IX. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelo catalisador Al5.....	115
Tabela X. Polimerização por abertura de anel do L-lactídeo promovida pelo catalisador Al5.....	117
Tabela XI. Polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo promovida pelos catalisadores Al6-Al8.....	127
Tabela XII. Polimerização por abertura de anel do L-lactídeo promovida pelos catalisadores Al6-Al8.....	131

## ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	alumínio
AlMe <sub>3</sub>	trimetilalumínio
Al-Me	ligação alumínio-metila
ASTM (em inglês)	Sociedade Americana para Testes de Materiais
BnOH	álcool benzílico
b.t.	baixa temperatura
CaH <sub>2</sub>	hidreto de cálcio
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
CHN	análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
COSY (em inglês)	espectroscopia de correlação homonuclear
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	benzeno deuterado
d	dubleto
dd	duplo dubleto
ddd	duplo dubleto de dubletos
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>terc</i> -butilfenil)-2-metil-2-propenilidenomalononitrilo]
DSC (em inglês)	calorimetria exploratória diferencial
EN	Norma Europeia
ESI (em inglês)	ionização por <i>eletrospray</i>
SEC (em inglês)	cromatografia de exclusão de tamanho
<i>H<sub>m</sub></i>	hidrogênio do monômero
HMBC (em inglês)	espectroscopia de correlação heteronuclear de múltipla ligação
<i>H<sub>p</sub></i>	hidrogênio do polímero
HRMS (em inglês)	espectrometria de massas de alta resolução
HSQC (em inglês)	espectroscopia de correlação heteronuclear de quantum simples
Hz	hertz
<sup><i>i</i></sup> PrOH	álcool isopropílico
<i>J</i>	constante de acoplamento
<i>k<sub>i</sub></i>	constante de iniciação
<i>k<sub>p</sub></i>	constante de propagação

KTFA	trifluoroacetato de potássio
<i>ktr</i>	constante de transferência de cadeia
<i>Ln</i>	ligante auxiliar
LA	lactídeos
<i>{Ln}M-X</i>	fórmula geral de um catalisador
<i>L-LA</i>	<i>L</i> -lactídeo
<i>m</i>	multiplete
<i>m</i>	<i>meso</i>
<i>M</i>	metal
MALDI-TOF-MS (em inglês)	espectrometria de massa por tempo de voo com dessorção- ionização a <i>laser</i> assistida por matriz
<i>MBnOH</i>	massa molar do álcool benzílico
MHz	megahertz
<i>MiPrOH</i>	massa molar do álcool isopropílico
<i>MLA</i>	massa molar do lactídeo
<i>Mn</i>	massa molar numérica média
<i>Mn, SEC</i>	massa molar obtida experimentalmente a partir da análise de cromatografia de exclusão de tamanho
<i>Mn, RMN</i>	massa molar calculada a partir do RMN de <sup>1</sup> H do polímero purificado
<i>Mn, teo</i>	massa molar calculada a partir do RMN de <sup>1</sup> H do polímero bruto
<i>M<sub>OH</sub></i>	massa molar do álcool
<i>M<sub>w</sub></i>	massa molar ponderal média
<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	distribuição de massa molar
NBR	Norma Brasileira
Nd	não determinada
Nu	nucleófilo
PAA	polimerização por abertura de anel
PET	poli(tereftalato de etileno)
PLA	polilactídeo
Ph	fenila
<i>P<sub>m</sub></i>	probabilidade de ligação <i>meso</i>

ppm	parte por milhão
<i>Pr</i>	probabilidade de ligação <i>racêmica</i>
PS	poliestireno
<i>r</i>	racêmico
R	substituinte alquila, arila ou halogênio
(R)	ponte alquílica
<i>rac</i> -LA	<i>rac</i> -lactídeo
RMN <sup>1</sup> H	espectroscopia de ressonância magnética de próton
RMN <sup>13</sup> C	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C
s	simpleto
sl	simpleto largo
<sup>t</sup> Bu	<i>terc</i> -butil
t	triplete
td	triplete de dupletos
<i>T<sub>c</sub></i>	temperatura de cristalização
<i>T<sub>g</sub></i>	temperatura de transição vítrea
THF	tetrahidrofurano
<i>T<sub>m</sub></i>	temperatura de fusão cristalina
X	grupo iniciador
Zn	zinco
ZnEt <sub>2</sub>	dietilzinco
[LA]0: [Al]0	razão molar de lactídeo e de alumínio
[LA]0: [OH]0	razão molar de lactídeo e de álcool
[LA]0: [Zn]0	razão molar de monômero e de zinco
Å	ångström
®	marca registrada
A	alfa
B	beta
Δ	deslocamento químico
Λ	lambda

## RESUMO

Novos catalisadores de Zn<sup>II</sup> e Al<sup>III</sup> contendo ligantes imina-pirrol e imina-fenolato foram preparados, estruturalmente caracterizados em solução e no estado sólido e usados na polimerização por abertura de anel do *rac*- e *L*-lactídeo em solução ou condições industrialmente preferidas (livre de solvente a 130 °C), na presença de um álcool como coiniciador/agente de transferência de cadeia (BnOH e <sup>*i*</sup>PrOH).

Os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-pirrol **Zn1-Zn4** demonstraram que a flexibilidade da estrutura do ligante, bem como o átomo doador (oxigênio *versus* enxofre), exercem influência na atividade da polimerização. A 80 °C, a conversão de 100 equivalentes de *rac*-lactídeo ocorreu em 24 h a 96 h, dependendo do catalisador, enquanto que somente 1 h foi requerida para alta conversão nas reações em massa. Quando utilizados os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-fenolato **Zn6** e **Zn7**, a formação de polímeros com valores de massa molar experimental em boa concordância com os valores calculados, conforme a razão  $[LA]_0:[OH]_0$ , e com distribuição de massa molar relativamente estreita foram obtidos em 180 min, em solução de tolueno a 80 °C. Ainda, a eficiência catalítica do **Zn6** foi evidenciada nas reações em massa a 130 °C, principalmente utilizando 5 ou 10 equivalentes de álcool benzílico. Todos esses sistemas Zn<sup>II</sup> bis-ligante levaram à formação de PLA, *via* mecanismo de monômero ativado, com cadeias poliméricas de ligeira tendência à heterotaticidade.

Os catalisadores de Al<sup>III</sup> imina-pirrol (**A15**) e imina-fenolato (**A16-A18**), na polimerização em massa, formaram polímeros com valores de massa molar experimental de acordo com os valores calculados, conforme a razão  $[LA]_0:[OH]_0$ , e com distribuição de massa molar relativamente estreita. Em solução de tolueno a 80 °C, resultados satisfatórios foram observados com os catalisadores **A15** e **A16** associados a 1 equivalente de álcool benzílico. Todos os PLA formados com esses catalisadores de Al<sup>III</sup> foram tendentes à isosseletividade. A maior seletividade foi alcançada com **A16**:  $P_m = 0,66$ ,  $T_m = 167$  °C. Na polimerização do *L*-lactídeo, a 130 °C, os catalisadores **A17** e **A18** demonstraram que a atividade foi influenciada pela natureza do álcool (álcool primário *versus* secundário). Independentemente do monômero, foi proposto que os sistemas de Al<sup>III</sup> atuaram *via* mecanismo de coordenação-inserção.

## ABSTRACT

This work describes the preparation of novel Zn<sup>II</sup> and Al<sup>III</sup> precatalysts containing pyrrole-imine or imine-phenolate as ligands and its structurally characterization by solution and solid-state techniques. The performance of the precatalysts were carried out through the ring-opening polymerization of *rac*- and *L*-lactide either in solution or in solvent-free (at 130 °C) using an alcohol as co- initiator/chain-transfer agent (BnOH and <sup>t</sup>PrOH).

Zinc bis-pyrrolide-imine precatalysts **Zn1-Zn4** demonstrated the flexibility of the backbone structure, as well as the donor atom (oxygen *versus* sulfur), influence the activity of the polymerization. At 80 °C, the conversion of 100 equivalents of *rac*-lactide occurred within 24 h or 96 h, depending on the initiator, while only 1 h was required for high conversion under bulk conditions. When the Zn<sup>II</sup> bis-imine-phenolate **Zn6** and **Zn7** precatalysts were used, it was observed the formation of polymers with experimental molar mass values in good agreement with the calculated values, (according to the ratio  $[LA]_0:[OH]_0$ ) and with relatively narrow molar mass distribution were obtained in 180 min in toluene solution at 80 °C. Also, the catalytic efficiency of **Zn6** was evidenced in solvent-free reactions at 130 °C, mainly using 5 or 10 equivalents of benzyl alcohol. All Zn<sup>II</sup> bis-ligated systems, *via* activated monomer mechanism, leads to the formation of PLA with a slight heterotactic bias.

Al<sup>III</sup> pyrrolide-imine (**A15**) and imine-phenolate (**A16-A18**) precatalysts, under bulk conditions, formed polymers with experimental molar mass values in good agreement with the calculated values, according to the ratio  $[LA]_0:[OH]_0$ , and with relatively narrow molar mass distribution. Satisfactory results were observed for **A15** and **A16** precatalysts using toluene solution at 80 °C and 1 equivalent of benzyl alcohol. All the PLA polymers formed with the Al<sup>III</sup> precatalysts tended to isoselectivity. The highest selectivity was obtained for the **A16** precatalyst which showed  $P_m = 0.66$  and  $T_m = 167$  °C. With *L*-lactide monomer polymerization, conducted at 130 °C, the **A17** and **A18** precatalysts demonstrated that the activity was influenced by the nature of the alcohol (primary *versus* secondary alcohol). Independently of the monomer, its being proposed that the Al<sup>III</sup> systems performed *via* coordination-insertion mechanism.

# 1. INTRODUÇÃO

Considerando os diferentes tipos de materiais poliméricos comerciais, a classe das poliolefinas é a mais utilizada no dia a dia devido à facilidade de síntese e ao baixo custo de produção.<sup>1</sup> O aumento do consumo desses materiais preocupa em razão do acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente e de alterações climáticas. Com o foco crescente em sustentabilidade, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para minimizar esses problemas, como, por exemplo, o uso de polímeros biodegradáveis obtidos de fontes renováveis.<sup>2</sup>

O termo polímero biodegradável, é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas como material produzido a partir de matérias-primas de fontes renováveis, no qual a degradação resulta da ação enzimática, gerando principalmente dióxido de carbono e matéria orgânica estabilizada (normas ABNT NBR 15448-1 e 15448-2).<sup>3,4</sup>

Dentro desse contexto está o polilactídeo (PLA), um poliéster alifático obtido 100% a partir de monômeros derivados de milho, mandioca, cana-de-açúcar e beterraba.<sup>5</sup> Já há alguns anos, vem sendo amplamente estudado como candidato promissor para a substituição parcial de polímeros obtidos à base de petróleo, ganhando aplicações em diversas áreas.<sup>6</sup>

Um dos métodos de obtenção do polilactídeo é a polimerização por abertura de anel (PAA) de lactídeos (LA), demonstrada pela primeira vez por Carothers em 1932<sup>7</sup> e patenteado pela DuPont em 1954.<sup>8</sup> Líder no mercado, a empresa NatureWorks™ produz o Ingeo®, PLA de alta massa molar. A planta, situada em Blair, Nebraska, Estados Unidos, tem capacidade de gerar 150 mil toneladas por ano de PLA a partir do método de PAA<sup>5</sup> utilizando um catalisador à base de estanho.<sup>9</sup> Filmes flexíveis, recipientes rígidos, copos e garrafas são produtos representativos já disponíveis no mercado. Devido às propriedades de biocompatibilidade e permeabilidade, as aplicações também são estendidas na área clínica e de cuidados pessoais.<sup>5</sup>

Para que ocorra a expansão das aplicações do PLA, as pesquisas estão concentradas no desenvolvimento de tecnologias e metodologias que modifiquem as propriedades do material, tornando-o industrialmente mais interessante. Isso pode ser feito mediante o ajuste fino da massa molar, da distribuição da massa molar e, principalmente, da microestrutura do polímero; o monômero lactídeo tem dois carbonos assimétricos, possuindo três esteoisômeros, *L* (configuração *SS*), *D* (configuração *RR*) e *meso* (configuração *RS*). Comercialmente, o monômero também pode ser encontrado como uma mistura racêmica dos enantiômeros *L* e *D*,



conhecida como *rac*-lactídeo. Dependendo do isômero empregado como monômero, polímeros atáticos, estereoblocos isotáticos, heterotáticos e sindiotáticos podem ser sintetizados.<sup>10</sup> Nesse sentido, os compostos de coordenação desempenham um papel importante.<sup>11</sup> Assim, os estudos nessa área são motivados pelo desejo de se descobrir novos catalisadores altamente eficazes<sup>12</sup>, não tóxicos, estereosseletivos, altamente ativos e produtivos, tendo ainda melhor relação custo-benefício. Os desafios envolvem obter um sistema capaz de alcançar todos esses requisitos, possibilitando a sua aplicação industrial.

Nos últimos anos, diversas classes de catalisadores baseados em metais tais como cálcio<sup>13</sup>, magnésio<sup>14</sup>, escândio<sup>15</sup>, ítrio<sup>15,16</sup>, zircônio<sup>17</sup>, gálio<sup>18</sup>, índio<sup>19</sup> e lantanídeos<sup>20</sup> foram sintetizadas para se avaliar a influência de diferentes átomos doadores, fatores estéricos e eletrônicos sobre o processo de polimerização.

Ainda, trabalhos promissores foram realizados em compostos contendo centro metálico de zinco e alumínio. Os catalisadores de Zn<sup>II</sup> atraíram uma atenção considerável por esse ser um metal barato, facilmente disponível e, principalmente, pela reconhecida biocompatibilidade. Os exemplos incluem o emprego em PAA de catalisadores de Zn<sup>II</sup> contendo ligantes como tris(pirazolil)borato<sup>21</sup>, carbenos *N*-heterocíclicos<sup>22</sup>, fenolatos<sup>13,14b,e,23</sup>, escorpiatos<sup>24</sup>, entre outros.<sup>25</sup> Novos sistemas baseados em Al<sup>III</sup> estabilizados por uma rica variedade de ligantes auxiliares também são aplicados com frequência na polimerização de monômeros cíclicos demonstrando excelentes resultados e fornecendo compreensão entre estrutura-atividade e seletividade.<sup>26</sup>

Considerando a importância desse tema, nosso grupo de pesquisa explorou a aplicação de catalisadores de Zn<sup>II</sup> e Al<sup>III</sup> baseados em ligantes bi-, tri- e tetradentados, com átomos doadores de oxigênio e nitrogênio. Todos os catalisadores permitiram a concepção de materiais poliméricos.<sup>13,14b,16,27,28</sup> Assim, inspirados por esses resultados bem-sucedidos, e considerando nossos resultados recentes na aplicação de catalisadores de Cr<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup> e Zr<sup>IV</sup> contendo ligantes imina-pirrol<sup>29</sup> e imina-fenolato<sup>30</sup> em oligo e polimerização do etileno, planejamos a síntese e a caracterização de novos catalisadores contendo centro metálico Zn<sup>II</sup> e Al<sup>III</sup> e posterior aplicação frente a reações de polimerização por abertura de anel de lactídeos (*rac*- e *L*-lactídeo). O desempenho desses catalisadores em diferentes sistemas é discutido, avaliando-se o papel do ligante e os parâmetros experimentais sobre a atividade e estereosseletividade.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLILACTÍDEO, UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL DOMINANTE

As poliolefinas são a classe mais utilizada de polímeros, com um consumo global na casa das centenas de milhões de toneladas e com aplicações nas mais diversas áreas, tanto para bens duráveis como descartáveis. Contudo, a crescente utilização de materiais plásticos gera cada vez mais um impacto negativo sobre o meio ambiente, com o acúmulo de resíduos sólidos e as alterações climáticas sendo preocupações das gerações presentes. Com o foco voltado para a sustentabilidade, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para a substituição parcial desses materiais como, por exemplo, o uso de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis.<sup>1,2</sup>

O termo polímero biodegradável, é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas como materiais produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis no qual a degradação resulta da ação enzimática, gerando principalmente dióxido de carbono e matéria orgânica estabilizada (normas ABNT NBR 15448-1 e 15448-2).<sup>3</sup> Em outros países, como na Europa, Estados Unidos e Japão, as certificações de biodegradabilidade e compostabilidade são definidas e reguladas pelas normas EN 13432 (para embalagens) e 14995 (materiais plásticos em geral)<sup>31</sup>, ASTM D6400<sup>32</sup> e GreenPla Japão<sup>33</sup>, respectivamente. Vale ressaltar que polímeros biodegradáveis também podem ser obtidos a partir de bactérias, como o polihidroxibutirato (PHB), de fontes animais, como a quitosana, ou de fontes fósseis, como policaprolactona (PCL).<sup>2</sup>

Dentro desse contexto está o polilactídeo (PLA), um poliéster alifático obtido 100% a partir de monômeros derivados de fontes renováveis como milho, mandioca, cana-de-açúcar e beterraba. Atualmente é fabricado em grande escala pela empresa NatureWorks™, que recebe investimentos da Cargill Dow LCC e PTT Global Chemical, produzindo o Ingeo®, PLA de alta massa molar. A planta, situada em Blair, Nebraska, Estados Unidos, tem capacidade de produzir 150 mil toneladas por ano de PLA a partir do método de polimerização por abertura de anel.<sup>5</sup> A produção do Ingeo® emite 75% menos gases de efeito estufa e consome 50% a menos de energia não renovável comparada à de polímeros convencionais como poliestireno (PS) e poli(tereftalato) de etileno - PET. Além disso, enquanto um plástico comum leva anos para se decompor, o PLA leva alguns meses em condições de compostagem industrial.<sup>34,35</sup>

As propriedades desse polímero incluem elevada rigidez, brilho, transparência, facilidade para moldar, para imprimir e para dar relevo. Possui propriedades de barreira de oxigênio, sabor e odor. É hipoalergênico e com excelente propriedade de gestão da umidade.<sup>34</sup>

Produtos representativos já disponíveis no mercado incluem embalagens, itens para alimentação descartáveis (copos, canudos, pratos e talheres), recipientes de plantio, películas plásticas (coberturas agrícolas), eletrônicos, peças para automóveis e celulares, bens duráveis, revestimentos de papel, cartões, tecidos não-trançados, têxteis e vestuários. Devido às propriedades de biocompatibilidade e permeabilidade, as aplicações também são estendidas às áreas clínica (pinos ortopédicos, próteses temporárias, suturas cirúrgicas, dispositivos de fixação de ossos, engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de medicamentos no organismo) e de cuidados pessoais (fraldas e lenços umedecidos).<sup>2,5,34,36</sup>

## 2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO PLA

Para a produção de polilactídeo, inicialmente a fonte renovável de interesse é submetida a um processo de moagem, onde é extraído o amido (glicose)<sup>†</sup>. Através de hidrólise enzimática, a glicose é convertida em dextrose. Então, micro-organismos quebram as moléculas de dextrose em ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiônico). O lactídeo é o diéster cíclico do ácido láctico.<sup>5</sup> A partir da obtenção dessa matéria-prima, duas rotas de síntese são utilizadas para a obtenção do PLA: a policondensação do ácido láctico e a polimerização por abertura de anel de lactídeo (diéster cíclico do ácido láctico, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), Figura 1.<sup>37</sup> A primeira rota sintética, ainda que industrialmente utilizada<sup>36</sup>, apresenta algumas desvantagens como falta de controle da reação, formação de subprodutos (geralmente água), altas temperaturas e longos tempos de reação. Essas condições favorecem a formação de polímeros com baixa massa molar e ampla distribuição de massa molar devido às reações secundárias de transesterificação. Além disso, também se tem ausência de grupos terminais funcionalizados e de seletividade, limitando sua aplicação. Em contraste, a PAA permite a síntese de polímeros com significativo controle do crescimento de cadeia em relação à massa molar e à distribuição de massa molar, grupos terminais funcionalizados e outras características moleculares bem definidas por meio de condições brandas de reação, tais como menor tempo e temperaturas mais baixas.<sup>38</sup> A maior produtora de PLA,

---

<sup>†</sup>Outra vantagem que aparece na produção de PLA utilizando fontes renováveis de glicose é o aproveitamento mássico da matéria-prima. Enquanto na produção de polietileno verde o aproveitamento mássico é em torno de 30%, na do PLA o aproveitamento é de aproximadamente 80%.

NatureWorks™, utiliza essa rota sintética.<sup>5</sup> A empresa Hycail, na Europa, também, porém produz em menor escala.<sup>36</sup> Devido a essas considerações, esse último processo de obtenção de PLA será abordado em maiores detalhes.

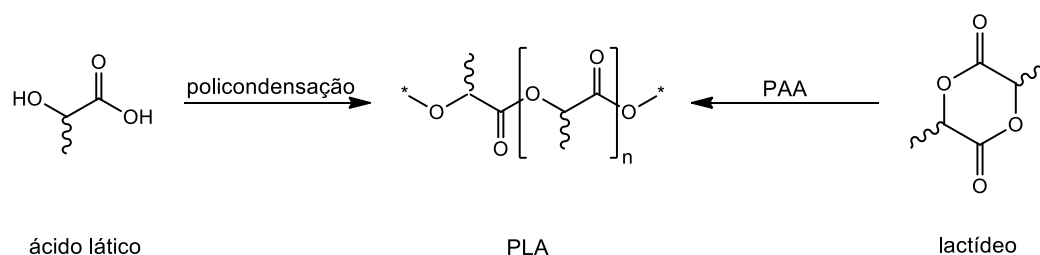


Figura 1. Rotas de síntese de PLA: policondensação da matéria-prima ácido láctico e polimerização por abertura de anel do monômero lactídeo.

## 2.2.1 Polimerização por abertura de anel

A polimerização por abertura de anel de lactídeos é reconhecida como o método mais eficiente para a preparação de polilactídeos e pode ser realizada em solução ou em massa (estado fundido).<sup>38</sup> Essa última alternativa elimina a utilização de solventes caros e poluentes e é industrialmente aplicada pela NatureWorks™ para a produção do Ingeo®.<sup>9a</sup> Para dar início à reação, é necessário a utilização de um catalisador.<sup>38</sup> Dependendo dessa escolha, a polimerização pode proceder em diferentes mecanismos tais como coordenação-inserção e monômero ativado.<sup>39</sup>

### 2.2.1.1 Mecanismo de coordenação-inserção

Estudado experimentalmente por Kricheldorf e colaboradores<sup>40</sup> em 1988, e suportado por Teyssié e colaboradores<sup>41</sup> em 1991, ambos utilizando  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  como catalisador, tornou-se o mecanismo de polimerização por abertura de anel mais utilizado.<sup>10</sup>

O catalisador empregado nesse processo geralmente possui a fórmula geral  $\{Ln\}M-X$ , onde  $Ln$  corresponde ao ligante auxiliar,  $M$  ao átomo metálico e  $X$  ao grupo iniciador (geralmente um alcóxido). Quando  $X$  é um grupo alquil, a espécie mais reativa  $\{Ln\}M\text{-alcóxido}$  pode ser formada *in situ* pela adição de um álcool ao sistema, como mostrado na Figura 2. Então, a espécie recém-formada é submetida à coordenação da primeira molécula de lactídeo por meio do átomo de oxigênio da carbonila. Essa coordenação deixa a carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do grupo iniciador  $X$ , provocando a clivagem da ligação acil-oxigênio presente no monômero e, conseqüentemente,

levando à abertura do anel. Durante a propagação, o crescimento da cadeia polimérica ocorre pela coordenação de outras moléculas de lactídeo ao centro metálico, seguida de um ataque nucleofílico do oxigênio adjacente da cadeia em crescimento ao grupo carbonila do anel. Para o *quench* da reação, um agente doador de próton é introduzido ao sistema, formando uma terminação OH e desativando o catalisador por meio de uma reação de hidrólise.<sup>42</sup>

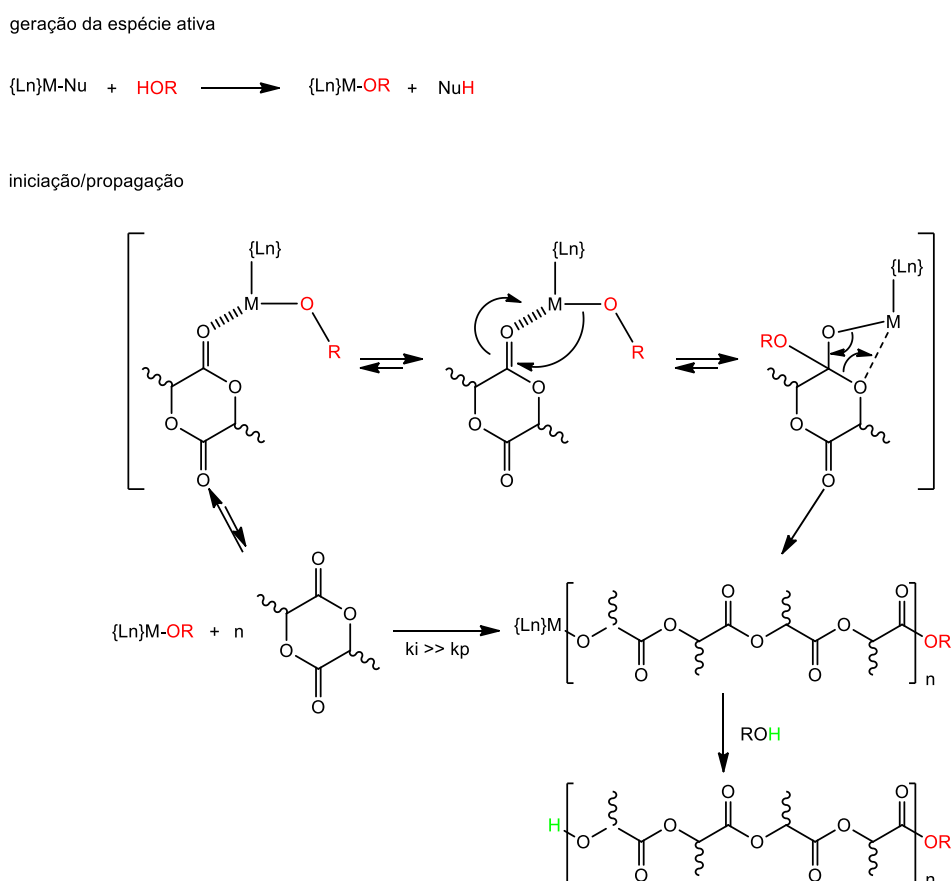


Figura 2. Representação adaptada do mecanismo de coordenação-inserção, com o grupo iniciador/coiniciador  $X = OR$ .<sup>42</sup>

### 2.2.1.2 Mecanismo de monômero ativado

Nesse mecanismo (Figura 3) inicialmente ocorre a coordenação do átomo de oxigênio da carbonila ao centro metálico ácido de Lewis, formando uma espécie ativa (monômero coordenado ao centro metálico - monômero- $M\{Ln\}$ ). A polimerização inicia quando o nucleófilo externo, comumente um álcool, ataca o carbono eletrofílico, ou seja, a carbonila, resultando na clivagem da ligação acil-oxigênio presente no monômero e, portanto, levando à abertura do anel e formando uma molécula  $HO-(PLA)_n-OR$ . Na etapa de propagação, a

hidroxila terminal da molécula  $\text{HO-(PLA)}_n\text{-OR}$  reage com outra espécie monômero- $M\{Ln\}$ . Como essa terminação tem sempre a mesma reatividade, todas as moléculas são progressivamente transformadas em produtos de maior massa molar pela incorporação de unidades monoméricas.<sup>42</sup> Para o *quench* da reação, um agente doador de próton é introduzido ao sistema, desativando o catalisador.

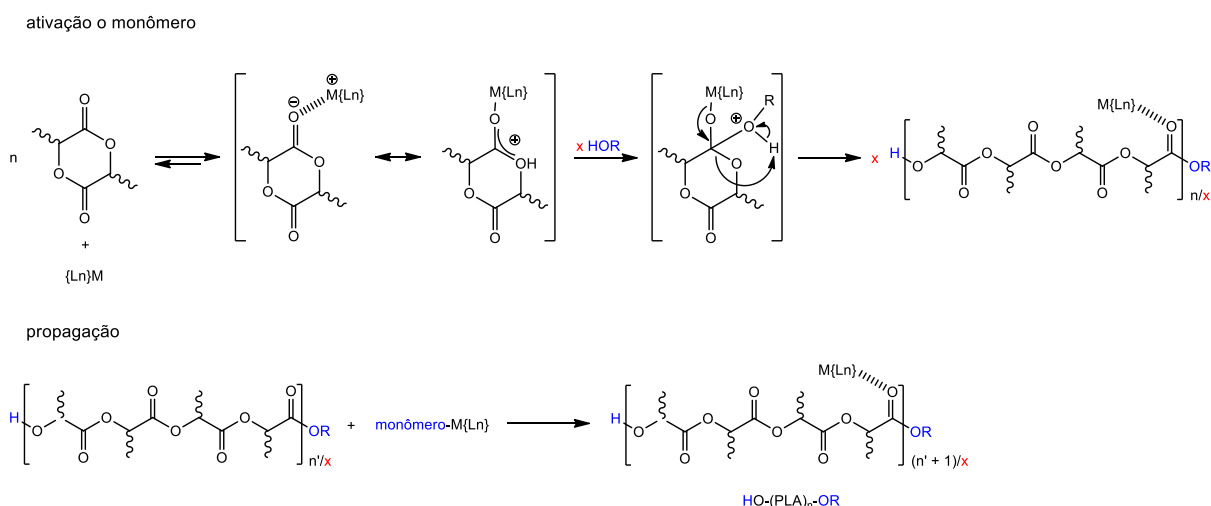


Figura 3. Representação adaptada do mecanismo de monômero-ativado.<sup>42</sup>

### 2.2.1.3 Reação de equilíbrio/transferência de cadeia

Quando a polimerização por abertura de anel de lactídeos é realizada com uma maior quantidade de álcool em relação ao catalisador, conhecida como polimerização *imortal*<sup>43</sup>, ocorre uma reação de equilíbrio/transferência de cadeia.

No mecanismo de coordenação-inserção, a espécie propagante  $\{Ln\}M\text{-}\{O\text{---}C(O)\}OR$  formada reage com uma espécie prótica introduzida em excesso e rapidamente é convertida em uma espécie inativa ( $\text{HO-(PLA)}_n\text{-OR}$ ). Todas as moléculas de álcool introduzidas em excesso, espécie  $\{Ln\}M\text{-O(alcóxido)}$  e cadeias poliméricas com uma hidroxila terminal podem comportar-se como agente de transferência e levar à etapa de propagação (Figura 4).<sup>42</sup>

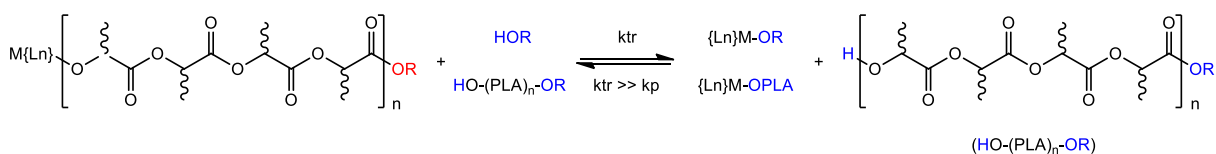


Figura 4. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de coordenação-inserção.<sup>42</sup>

No mecanismo de monômero ativado, as moléculas de álcool em excesso (ou qualquer outra fonte prótica eventualmente presente no meio reacional na forma de impureza), seguidas pelas espécies  $\text{HO-(PLA)}_n\text{-OR}$  formadas, podem desempenhar o papel de nucleófilo externo, reagindo com outra espécie ativa (monômero coordenado ao centro metálico) na reação de equilíbrio/transferência de cadeia (Figura 5).<sup>42</sup>

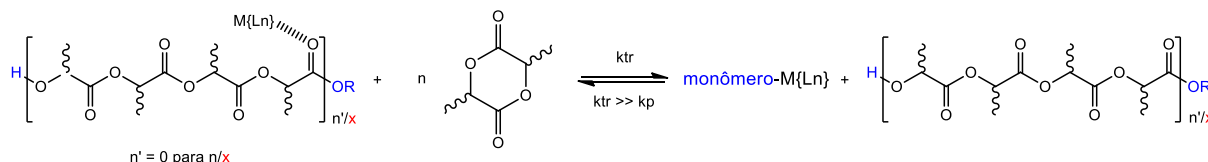


Figura 5. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de monômero ativado.

Em ambos os mecanismos, para que ocorra a formação de polímeros com parâmetros controlados ( $M_n$  e  $M_w/M_n$ ), a etapa de iniciação precisa ser mais rápida do que a propagação ( $k_i \gg k_p$ ), as reações de transferência de cadeia devem proceder mais rápido do que a propagação ( $k_{tr} \gg k_p$ ) e não devem ocorrer reações secundárias, ou essas precisam ser mínimas.<sup>42</sup> Ainda, é importante ressaltar que o número de moléculas poliméricas excede o número de moléculas de catalisador e é igual ao número de moléculas de agente de transferência introduzidos e, portanto, quanto maior for a sua quantidade, menor a massa molar do polímero (Figura 6).

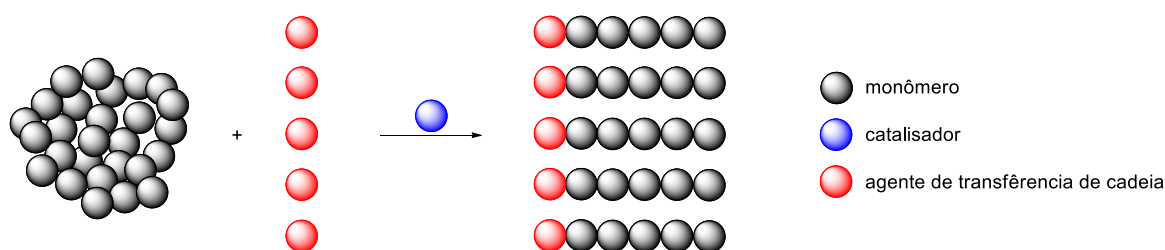


Figura 6. Representação adaptada da PAA quando realizada com uma maior quantidade de álcool (agente de transferência de cadeia) em relação ao catalisador.<sup>38</sup>

Essa técnica de polimerização se torna uma estratégia eficiente, principalmente se realizada na ausência de solvente. Ainda, como o polímero cresce tanto a partir do catalisador quanto de moléculas de álcool (e outra espécie ativa de transferência cadeia), é possível diminuir a quantidade de composto metálico<sup>44</sup> utilizada, mantendo alta atividade e produtividade. Porém, ainda é preciso encontrar um catalisador que permaneça estável em relação ao grande excesso de iniciador/agente de transferência de cadeia.<sup>38,42</sup>

### 2.2.1.4 Reações secundárias

As reações secundárias, também chamadas de reações de transesterificação, ocorrem de forma intramolecular ou intermolecular (Figura 7). Nas reações intramoleculares, as cadeias poliméricas reagem entre si, reduzindo a massa molar do polímero resultante e originando moléculas cíclicas. Já nas reações intermoleculares, uma cadeia polimérica reage com outra, causando grande disparidade nas massas moleculares, ou seja, redistribuição da cadeia polimérica. Essas reações levam à formação de cadeias poliméricas com massas moleculares indesejáveis e à ampliação da distribuição da massa molar.<sup>45</sup>

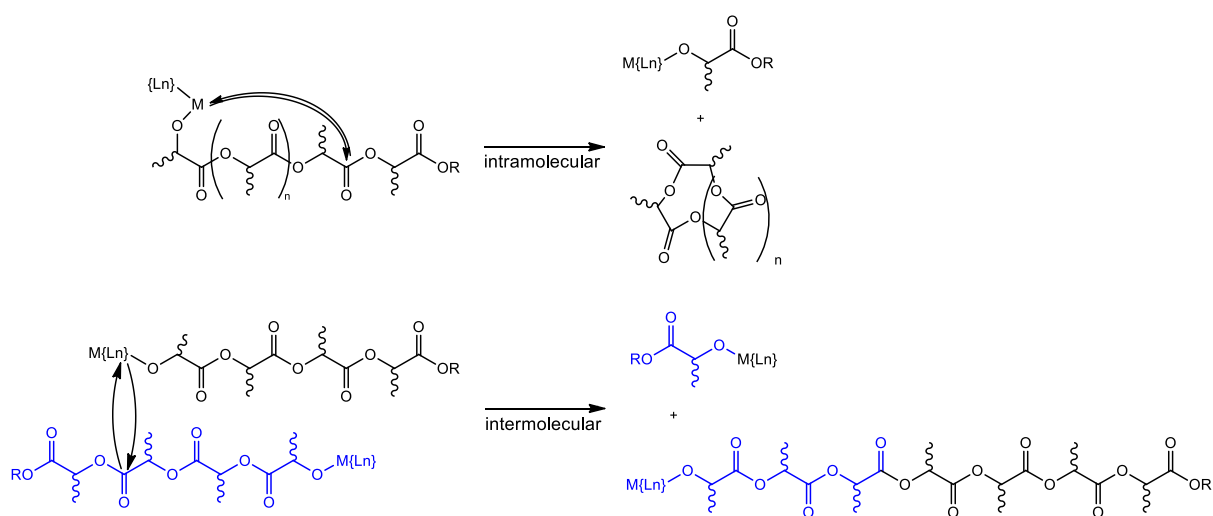


Figura 7. Representação esquemática da reação secundárias intramoleculares e intermoleculares.<sup>45</sup>

### 2.2.1.4 Estereoquímica determinação por espectroscopia de RMN

O monômero lactídeo é o diéster cíclico do ácido láctico. Tem dois carbonos assimétricos, possuindo três estereoisômeros, *L* (configuração *SS*), *D* (configuração *RR*) e *meso* (configuração *RS*), representados na Figura 8. Comercialmente, o monômero lactídeo também pode ser encontrado como uma mistura racêmica dos enantiômeros *L* e *D*, conhecida como *rac*-lactídeo.<sup>10</sup>



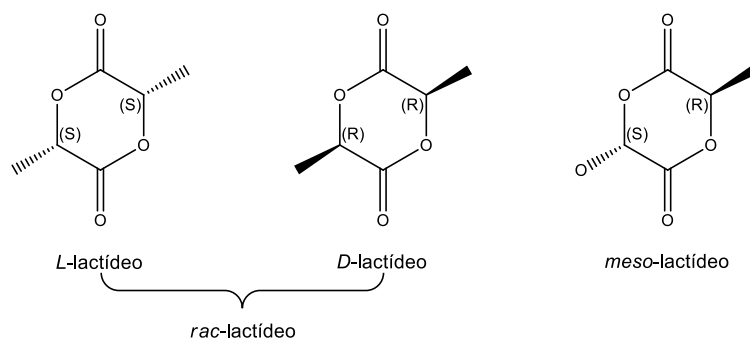


Figura 8. Estrutura dos isômeros do monômero lactídeo.<sup>10</sup>

Dependendo do isômero empregado como monômero, polímeros com diferentes microestruturas são sintetizados, principalmente com os monômeros *rac*- e *meso*-lactídeo (Figura 9). Por exemplo, quando se utiliza *rac*-lactídeo, polímeros atáticos (aleatoriedade de unidades *L* e *D*-lactídeo em toda a extensão da cadeia polimérica), estereoblocos isotáticos (um bloco formado pelo arranjo de unidades *L*-lactídeo seguido de outro bloco correspondente a unidade *D*-lactídeo) e heterotáticos (arranjo alternado das unidades *L*- e *D*-lactídeo) podem ser obtidos. A partir do monômero *meso*-lactídeo, além das microestruturas atáticas e heterotáticas, como observadas com *rac*-lactídeo, também se obtém a sindiotática, (onde cada estereocentro adota a conformação oposta de maneira alternada).<sup>10</sup> PLA isotático é sempre formado quando *L*-lactídeo ou *D*-lactídeo são empregados como monômeros.<sup>46</sup>

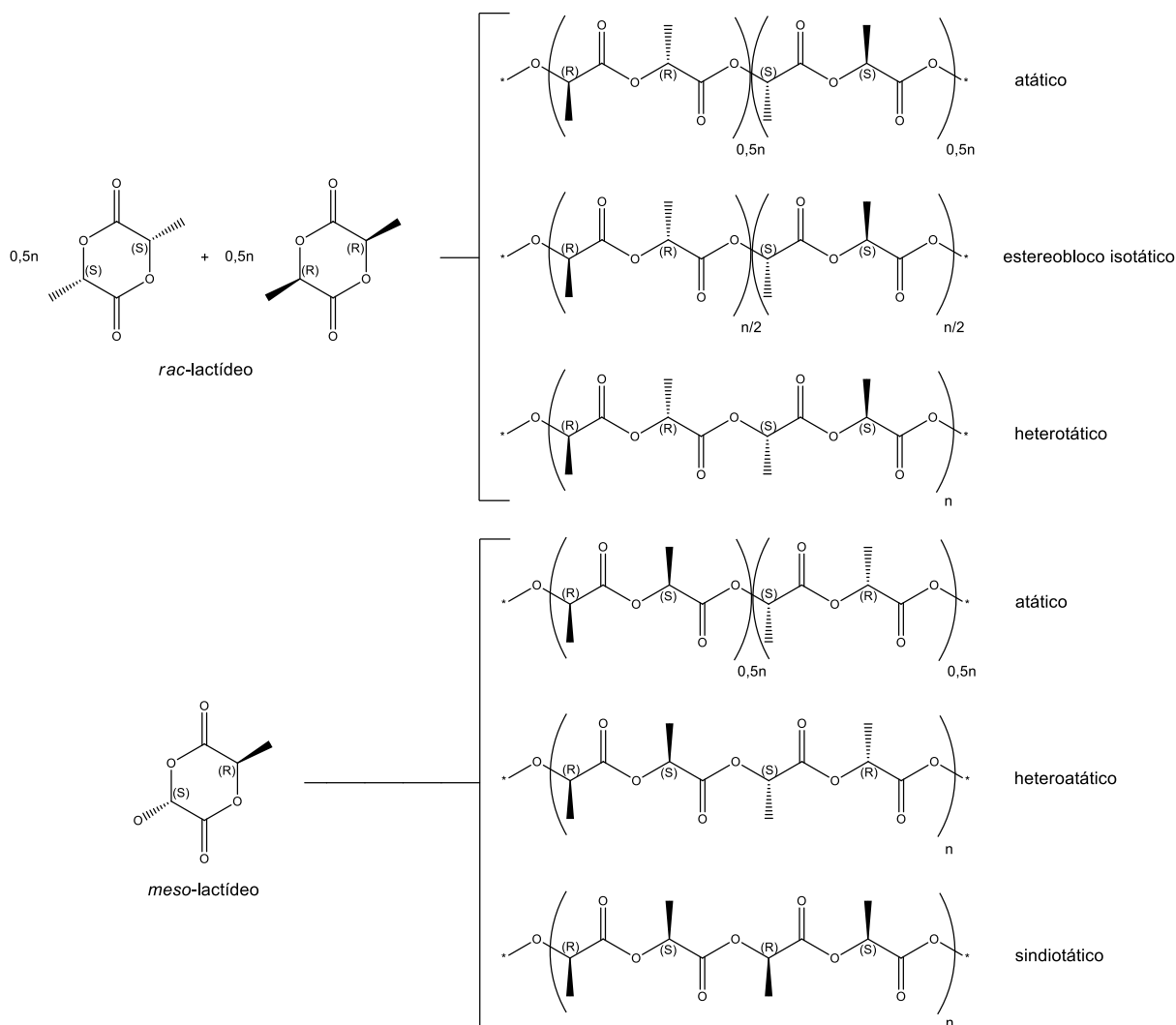


Figura 9. Representação adaptada da microestrutura dos polímeros sintetizados a partir dos monômeros *rac*- e *meso*-lactídeo.<sup>10</sup>

O controle da estereoquímica pode ser alcançado por dois diferentes mecanismos: modelo do controle pela última unidade (*chain end control*), em que a configuração do monômero que se adiciona à cadeia propagante depende da última unidade nela inserida, ou pelo modelo do sítio enantiomórfico (*enantiomorphic site control*), em que a configuração (*R* ou *S*) do monômero que se adiciona à cadeia propagante depende da assimetria do sítio catalítico e é independente da história da cadeia.<sup>47</sup>

O método de determinação da estereoquímica do PLA mais empregado é o da espectroscopia de ressonância magnética (RMN) de  $^1\text{H}$  desacoplado na região dos grupos metilas, onde se utiliza uma atribuição do tipo tétrade.<sup>48</sup> A região utilizada para analisar as estereossequências é em torno de  $\delta$  5,11-5,26 ppm, por meio da eliminação das multiplicidades geradas pelo acoplamento com os hidrogênios em torno de  $\delta$  1,40-1,60 ppm.

De acordo com a estatística de Bernoulli, o PLA derivado, por exemplo, de *rac*-lactídeo, possui cinco seqüências de tétrades, em razões relativas, determinadas pela capacidade do catalisador em controlar a inserção das unidades monoméricas racêmica [*r*-díade] e *meso* [*m*-díade] (Tabela I). Segue-se que a tétrade [*mmm*] corresponde a uma seqüência de PLA com a respectiva configuração -SSSS- ou -RRRR-, enquanto que a estereosseqüência -RRSS- representa a tétrade [*mrm*], e assim por diante (Figura 10).<sup>49</sup>

Tabela I. Possíveis tétrades baseadas na estatística de Bernoulli.

tétrades	<i>rac</i> -lactídeo	<i>meso</i> -lactídeo
[ <i>mmm</i> ]	$Pm^2 + PrPm/2$	0
[ <i>mnr</i> ]	$PrPm/2$	0
[ <i>rmm</i> ]	$PrPm/2$	0
[ <i>rmr</i> ]	$Pr^2/2$	$(Pm^2 + PrPm)/2$
[ <i>rrr</i> ]	0	$Pr^2 + PrPm/2$
[ <i>rrm</i> ]	0	$PrPm/2$
[ <i>mrr</i> ]	0	$PrPm/2$
[ <i>mrm</i> ]	$(Pr^2 + PrPm)/2$	$Pm^2/2$

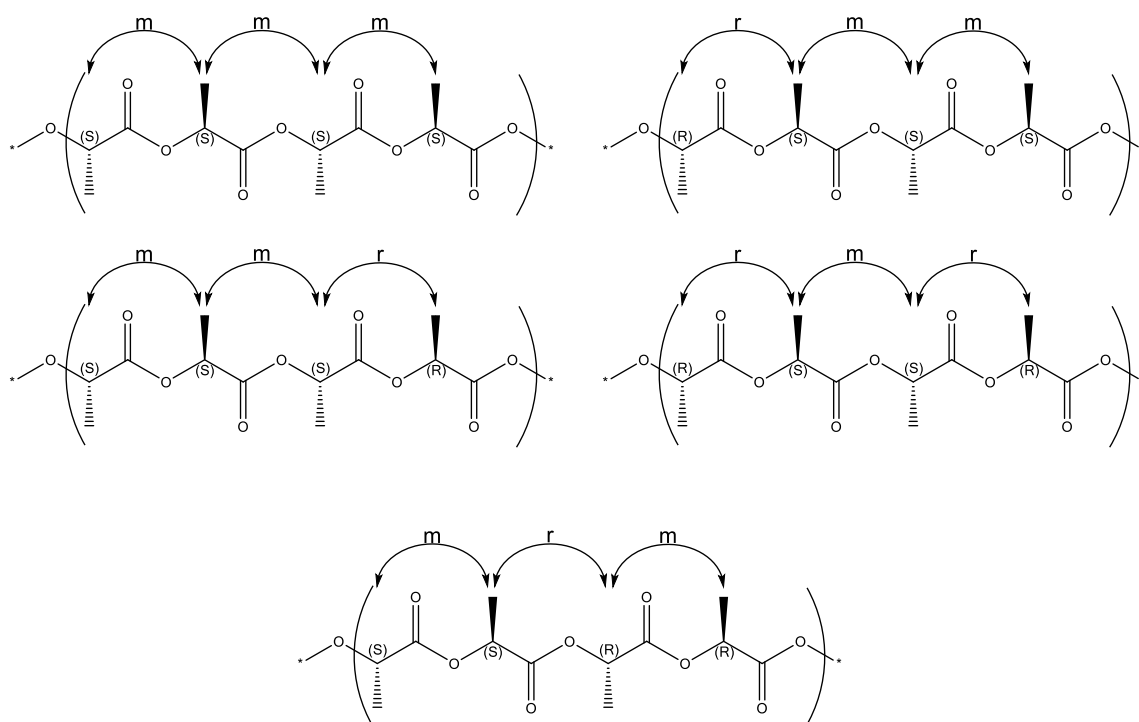


Figura 10. Tétrades para o polilactídeo derivado da polimerização do monômero *rac*-lactídeo.

Os espectros típicos de PLA obtidos a partir dessa análise estão representados na Figura 11. Por exemplo, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado de um polímero atático são observadas cinco possibilidades de tétrades ( $[rmr]$ ,  $[rmm]/[mmr]$ ,  $[mmr]/[rmm]$ ,  $[mmm]$  e  $[mrm]$ , nesta ordem). Já quando forem observados dois sinais de aproximadamente mesma concentração, correspondentes as tétrades  $[rmr]$  e  $[mrm]$ , um PLA heterotático é formado.<sup>50,51</sup>

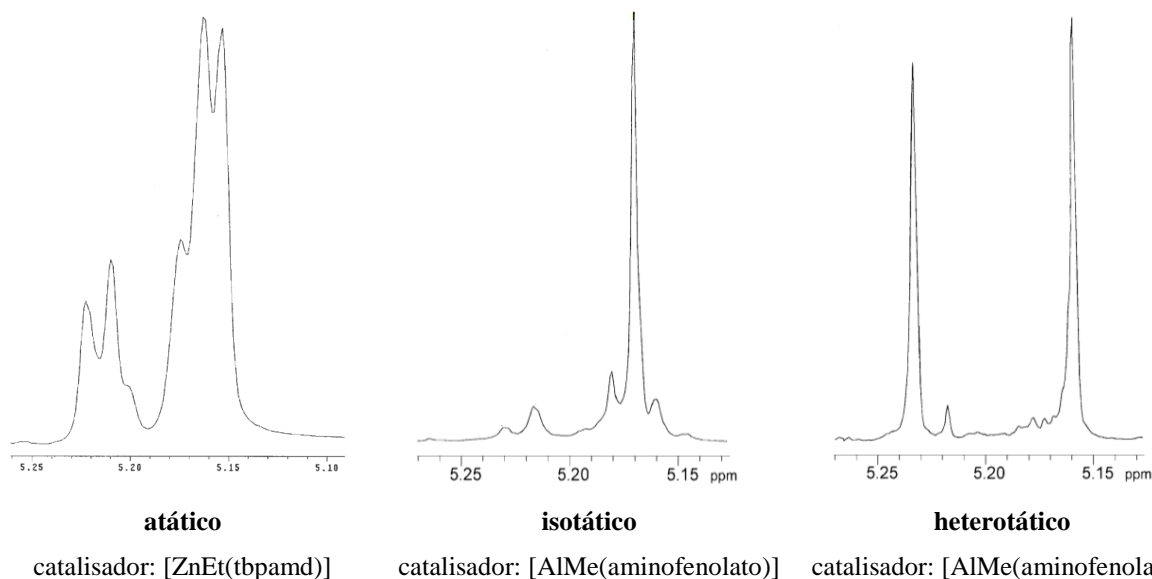


Figura 11. Espectros típicos de RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado na região dos grupos metilas para PLAs derivados do monômero *rac*-lactídeo.<sup>50,51</sup>

O grau de estereorregularidade do PLA é quantificado pelos coeficientes  $Pr$  (probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta) e  $Pm$  (probabilidade de ligação *meso* para dois centros quirais consecutivos). Ao se considerar a polimerização do *rac*-lactídeo, a probabilidade  $Pr$  é inversamente proporcional a  $Pm$ <sup>10</sup>, e pode ser calculada por meio da equação 1 (Figura 12). Para tornar o cálculo mais simples, a concentração da tétrade  $rmr$  é escolhida para se calcular a  $Pr$ .<sup>52</sup>

$Pr + Pm = 1$	(equação 1)
$Pr = \sqrt{2 \times [rmr]}$	(equação 2)

Figura 12. Equações derivadas da estatística bernoulliana para calcular a probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta ( $Pr$ ).<sup>52</sup>

Na polimerização do *rac*-lactídeo, valores de  $Pr$  ou  $Pm = 0,50$  descrevem polímeros completamente atáticos; valores de  $Pr = 1,00$  ( $Pm = 0,00$ ) e  $Pm = 1,00$  ( $Pr = 0,00$ ), polímeros heterotáticos e isotáticos perfeitos, respectivamente, são formados.<sup>10</sup>

As diferenças na microestrutura são importantes, pois apresentam um efeito significativo nas propriedades do material obtido.<sup>2</sup> Por exemplo, o PLA atático é amorfo, enquanto o PLA isotático é cristalino com temperatura de fusão em torno de 180 °C. Outro exemplo é o PLA isotático em estereobloco, que exibe uma maior temperatura de fusão do que o polímero isotático derivado dos monômeros *L*- ou *D*-lactídeos.<sup>10</sup>

As propriedades mecânicas, térmicas e de degradação, além de serem influenciadas pela estereoquímica da cadeia polimérica, também estão relacionadas à massa molar, ao método de produção e às condições de processamento do material.<sup>2,53</sup>

## 2.3 CATALISADORES UTILIZADOS EM PAA DE LACTÍDEOS

Em reações de polimerização por abertura de anel de lactídeos, a variante principal que determina a atividade, o controle do processo de polimerização (em termos de valores de massa molar e distribuição de massa molar) e a seletividade é a estrutura do ligante auxiliar, devido às propriedades estéricas e eletrônicas. Experimentos de PAA de lactídeos utilizando trimetilalumínio demonstram a sua importância.<sup>54</sup> Cabe salientar que a combinação adequada do  $M$  e  $X$ , juntamente com o  $\{Ln\}$ , também contribuem na geração de um catalisador eficiente.<sup>55</sup>

Aqui, os catalisadores a base de  $Zn^{II}$  e  $Al^{III}$  selecionados são relatados por sua importância em termos de atividade, seletividade ou com especial relevância para o estudo em questão. Usando esses critérios, são discutidos de forma a apresentar uma visão breve do seu desempenho em reações PAA dos monômeros *L*- e *rac*-lactídeo.

### 2.3.1 Catalisadores de Zinco

Os sistemas baseados em zinco vêm recebendo especial atenção por serem derivados de um metal relativamente barato, disponível e biocompatível. Além disso, catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo diferentes ligantes auxiliares, quando aplicados na polimerização por abertura de anel de monômeros polares como lactídeos, lactonas e carbonatos cíclicos, forneceram informações relevantes e foram relatados na literatura.<sup>25,56</sup>

Na polimerização do *rac*-lactídeo, os trabalhos pioneiros de Coates e colaboradores<sup>57</sup>, demonstram que sistemas baseados em Zn<sup>II</sup> contendo ligante β-diimina (Zn(01)X, Figura 13) levaram à obtenção de polímeros heterotáticos (*Pr* = 0,94 a 0 °C). O mesmo foi observado por Chisholm e seu grupo<sup>58</sup>, por meio de catalisadores monometálicos Zn(02)X (Figura 13). Gibson e colaboradores<sup>59</sup> também empregaram compostos de Zn<sup>II</sup> derivados de ligante β-diimina contendo um substituinte *o*-metoxifenil (Zn(03)X, Figura 13). Embora esses compostos tenham sido mais ativos em relação aos catalisadores com todos os substituintes isopropil no anel aromático em condições similares (ex.: 30 min Zn(03)OSiPh<sub>3</sub> *versus* 30 h para Zn(02)OSiPh<sub>3</sub>), os polímeros resultantes mostraram apenas tendência à heterotaticidade, atribuída ao menor impedimento estérico do ligante auxiliar.<sup>60</sup> Ainda, os autores relataram em seus estudos informações a respeito da nucleofilicidade dos diferentes grupos iniciadores (X).<sup>57,58,59</sup> Por exemplo, Coates e colaboradores observaram que a substituição de O<sup>*i*</sup>Pr por N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et ou OAc resultou na diminuição do controle do processo de polimerização.

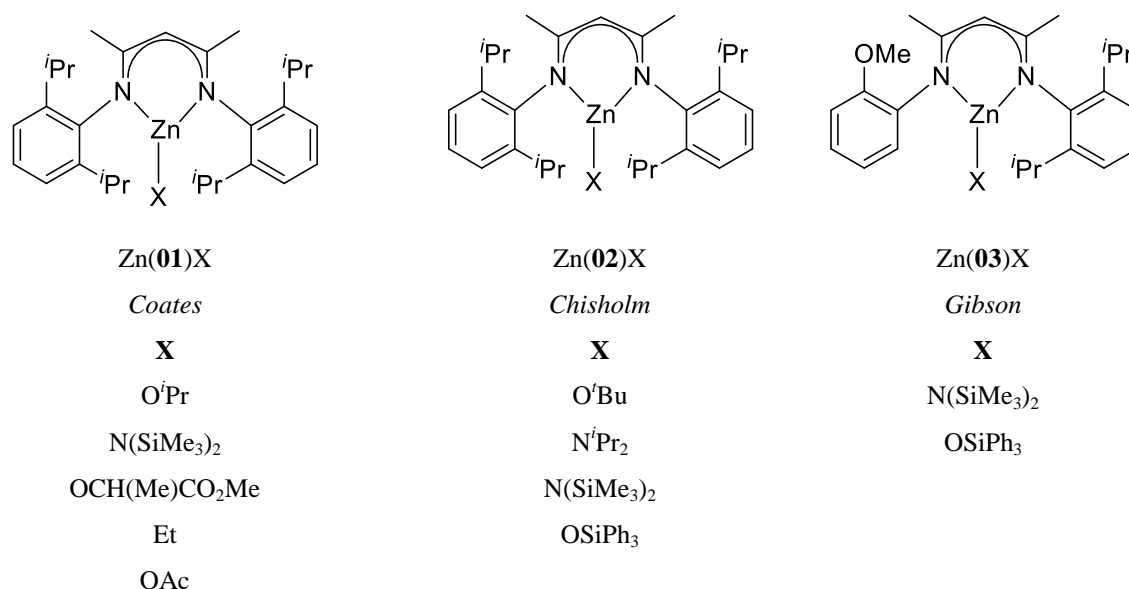


Figura 13. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> contendo ligante β-diimina por Coates, Chisholm e Gibson.<sup>57,58,59</sup>

O emprego do alcóxido de Zn<sup>II</sup> contendo ligante diamina-fenolato foi descrita por Hillmyer, Tolman e colaboradores<sup>61</sup> (Zn04, Figura 14). Em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25 °C, esse catalisador converteu 1000 equivalentes de *rac*-lactídeo em 13 min de reação, com controle de massa molar (demonstrado via relação linear da *Mn* com a conversão) e distribuição de massa molar relativamente estreita (*Mw/Mn* = 1,40). Utilizando a razão [LA]/[Zn04] = 1500, 93% de conversão foi atingida em 18 min, com massa molar experimental menor do que a massa

molar calculada ( $Mn, teo = 214 \text{ Kg mol}^{-1}$  versus  $Mn, SEC = 130 \text{ Kg mol}^{-1}$ ), resultado atribuído a impurezas presentes no meio reacional, que podem atuar desativando o catalisador ou como agentes de transferência de cadeia. A análise da microestrutura indicou a formação de polímeros atáticos, mesmo quando a polimerização foi realizada na temperatura de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

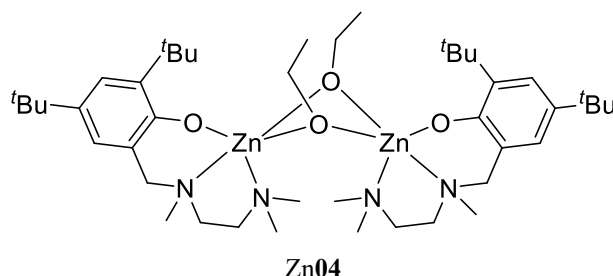


Figura 14. Alcóxido de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  contendo ligante diamina-fenolato por Hillmyer e Tolman.<sup>61</sup>

Lin e colaboradores<sup>62</sup> utilizaram o alcóxido de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  derivado de ligante Salen na polimerização dos monômeros *L*- e *rac*-lactídeo (Zn05, Figura 15). Utilizando 50 equivalentes de *L*-lactídeo, em tolueno a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , conversão de 90% pode ser obtida em 3,5 h de reação. Na polimerização do *rac*-lactídeo, em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , esse catalisador converteu aproximadamente 50 equivalentes em 24 min de reação (95 % de conversão), com valores de *Mn* satisfatórios e distribuição de massa molar estreita ( $Mw/Mn = 1,05$ ). Polímero heterotático pode ser obtido ( $Pr = 0,75$ ).

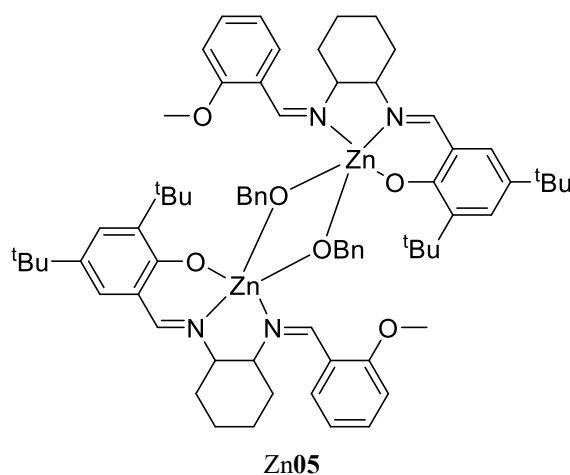


Figura 15. Catalisador de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  contendo ligante Salen por Lin.<sup>62</sup>

Similar ao catalisador tridentado *N,N,O* de Hillmyer e Tolman<sup>61</sup>, Lin e colaboradores<sup>63</sup> empregaram sistemas de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  *N,N,O* baseados em ligantes tridentados do tipo base de Schiff na polimerização do *rac*-lactídeo (Zn06a-e, Figura 16). Os resultados demonstraram que a

modificação do substituinte no grupo fenol, juntamente com a diminuição da temperatura, resulta em uma maior seletividade. Por exemplo, em temperatura ambiente, a mudança do grupo R de 4-H (Zn06a) para 4,6-di-<sup>t</sup>Bu (Zn06e), resultou no aumento da heterotaticidade de 0,59 para 0,74. Diminuindo a temperatura para 0 °C, a *Pr* aumentou de 0,74 para 0,86. Já a -55 °C, foi formado um polímero heterotático com *Pr* = 0,91. No entanto, 50% de conversão foi alcançada em uma semana de reação com Zn06e.

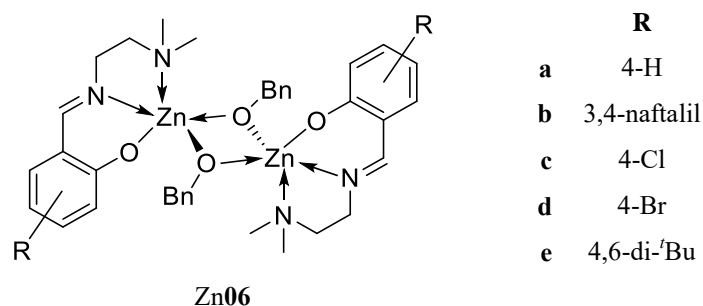


Figura 16. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> com diferentes substituintes no grupo fenol por Lin.<sup>63</sup>

Os efeitos eletrônicos também foram estudados. Empregando o monômero *L*-lactídeo, nenhuma diferença na atividade química foi observada com a mudança do substituinte 4-H (Zn06a) para 3,4-naftalil (Zn06b): conversão ≥ 91% em 30 min de reação. Quando o átomo de hidrogênio foi substituído por Br (Zn06d) e Cl (Zn06c), a atividade diminuiu devido ao aumento da eletronegatividade do grupo substituinte (30 min *versus* 50 min *versus* 240 min, respectivamente). Além disso, também ocorreu diminuição da atividade quando R = 4,6-di-<sup>t</sup>Bu (Zn06e): foram necessários 80 min de reação para se obter 93% de conversão.

Estudos relacionados à influência que diferentes substituintes no carbono da imina exercem na atividade da polimerização do *L*-lactídeo foram realizados com os catalisadores Zn07a-f, (Figura 17).<sup>64</sup>

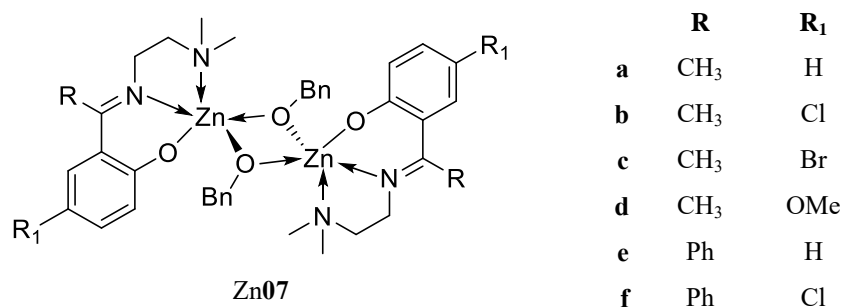


Figura 17. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> com diferentes substituintes no grupo imina por Lin.<sup>64</sup>



A modificação do substituinte no carbono da imina de H (Zn06a)<sup>63</sup> para CH<sub>3</sub> (Zn06a) e Ph (Zn06e) resultou no aumento da atividade, mesmo a temperatura de 0 °C: conversão ≥ 93% em apenas 4 min. Essa mesma tendência foi observada quando se comparou o emprego dos catalisadores Zn07b e Zn07f com Zn06c<sup>63</sup>, e Zn07c com Zn06d.<sup>63</sup> Independentemente do sistema catalítico, foram produzidos polímeros com controle de massa molar e distribuição de massa molar estreita ( $M_w/M_n = 1,07-1,16$ ).

Catalisadores monometálicos de Zn<sup>II</sup> sintetizados a partir de ligantes base de Schiff também foram aplicados na polimerização do *rac*-lactídeo.<sup>65,66</sup> Os catalisadores sintetizados por Chisholm e colaboradores Zn(08)X (Figura 18) procederam com 90% de conversão em 3 h para Zn(08)N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 72 h Zn(08)2,6-di-<sup>t</sup>butilfenolato ([LA]<sub>0</sub>: [Zn08]<sub>0</sub> = 20:1, em benzeno a 25 °C). Além disso, nenhuma seletividade foi observada.<sup>65</sup> Em relação à microestrutura, o mesmo foi observado com o catalisador tridentado pirazol-imina-fenolato Zn09 (Figura 18) sintetizado por Zhang e Wang.<sup>66</sup> Esses resultados presumidamente refletem o menor impedimento estérico desses sistemas catalíticos.

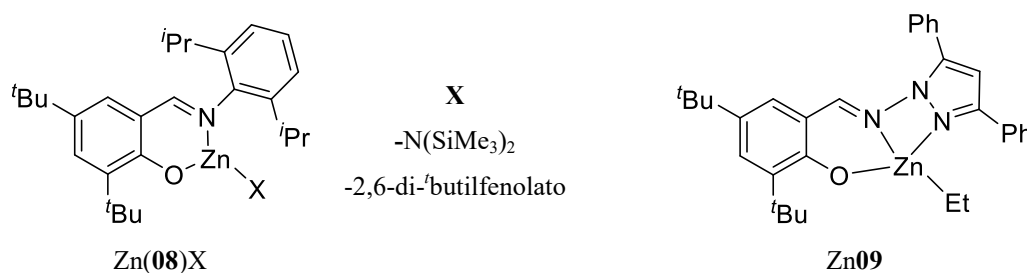


Figura 18. Catalisadores monometálicos de Zn<sup>II</sup> contendo ligantes base de Schiff por Chisholm e Wang.<sup>65,66</sup>

Por outro lado, polímeros heterotáticos com  $Pr = 0,80-0,84$  foram obtidos com o catalisador de Zn<sup>II</sup> sintetizado por Ma e colaboradores<sup>67</sup> (Zn10, Figura 19). Já o seu análogo amino-fenolato Zn11 (Figura 19) formou polímeros com menor seletividade ( $Pr = 0,55-0,58$ ).<sup>68</sup> Ainda, o catalisador baseado em ligante base de Schiff foi mais ativo. Por exemplo, em tolueno a temperatura ambiente, 200 equivalentes de monômero foram convertidos em 60 min, enquanto que 180 min foram necessários para se atingir a mesma conversão com Zn11. Em ambas as reações, 1 equivalente de álcool isopropílico foi adicionado para formar uma espécie mais reativa.

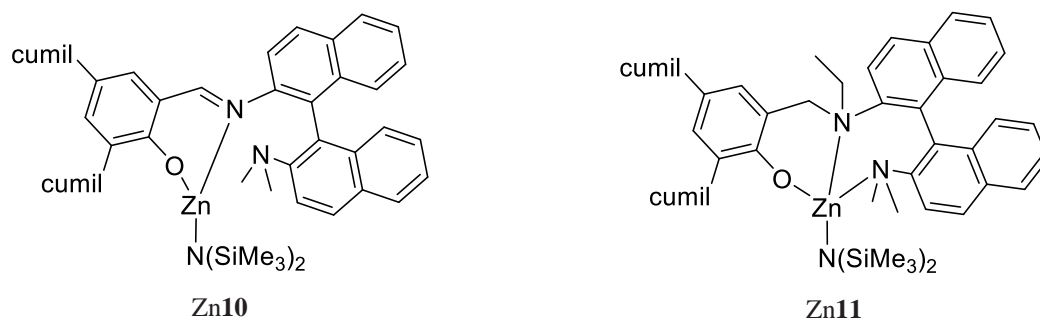


Figura 19. Catalisadores monometálicos de  $Zn^{II}$  contendo ligantes imina-fenolato e amina-fenolato por Ma.<sup>67,68</sup>

A série de catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo ligantes base de Schiff derivados dos aminoácidos *L*-fenilalanina, *L*-leucina e *L*-metionina estudada por Darensbourg e Karroonnirun<sup>69</sup> (Zn12a-d, Figura 20), também levaram à obtenção de polímeros heterotáticos, principalmente à temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $Pr = 0,89$  para Zn12c e  $Pr = 0,87$  para Zn12d. Além disso, todos os sistemas de  $Zn^{II}$  demonstraram ser catalisadores muito eficazes para a PAA a temperatura ambiente (conversão  $\geq 95\%$  em 2 h), produzindo polímeros com valores de  $Mn$  de acordo e estreitas distribuições de massa molar ( $Mw/Mn = 1,05-1,31$ ).

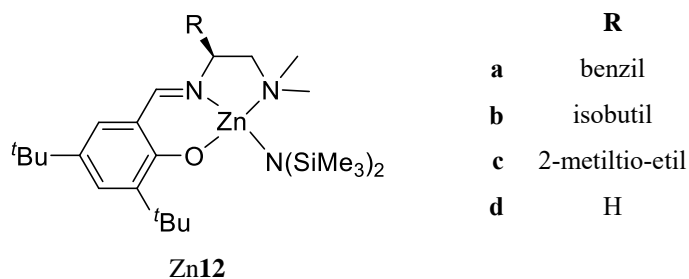
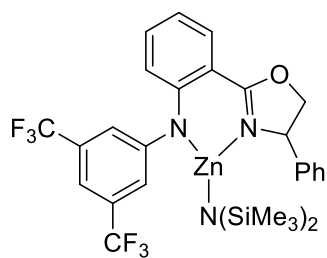


Figura 20. Catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo ligantes base de Schiff derivados de aminoácidos por Darensbourg.<sup>69</sup>

Comparado aos exemplos de catalisadores heterosseletivos, os sistemas baseados em  $Zn^{II}$  que produzem polímeros isotáticos são mais raros.<sup>70,71,72,73</sup> O arranjo estérico dos ligantes e os efeitos eletrônicos sobre o metal central que podem induzir a isosseletividade na polimerização do *rac*-lactídeo ainda não estão bem definidos. Na Figura 21, está representado o catalisador sintetizado por Abbina e Du<sup>73</sup> (Zn13) que induziu a formação de um polímero com alta isosseletividade, ou seja,  $Pm = 0,91$ .



Zn13

Figura 21. Catalisador de Zn<sup>II</sup> isosseletivo por Du.<sup>73</sup>

### 2.3.1.1 Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante

Muitas vezes, as condições de síntese levam à obtenção de catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante e, frequentemente, esses compostos ou não são utilizados<sup>63,74,75,76,77</sup>, ou simplesmente não são ativos, ou somente formam uma insignificante quantidade de produtos<sup>65,70,78,79,80</sup> em reações de polimerização por abertura de anel. Contudo, existem exemplos demonstrando que esses catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante demonstram atividade catalítica satisfatória.<sup>66,81,82,83,84,85</sup> Exemplos aplicados na PAA dos monômeros lactídeo serão apresentados a seguir em maiores detalhes.

Pang e seu grupo<sup>86</sup> aplicaram os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante tridentado *N,N,O* binaftaleno diamina (Zn14a-b, Figura 22) na polimerização do *rac*- e do *L*-lactídeo.

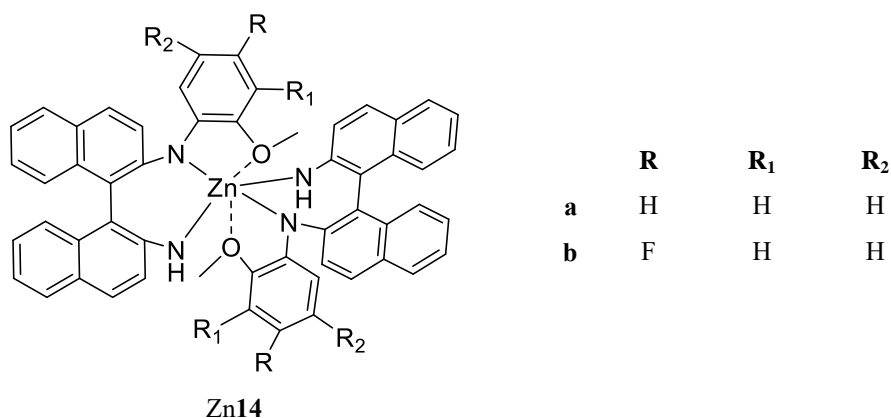


Figura 22. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante tridentado *N,N,O* binaftaleno diamina por Pang.<sup>86</sup>

Utilizando como coiniciador 1 equivalente de álcool isopropílico, esses catalisadores demonstraram atividade moderada na polimerização de 100 equivalentes de ambos os monômeros, em solução de tolueno a 70 °C; conversão de 83,1-89,2% dentro de 150-210 min de reação. Polímeros com valores de *M<sub>n</sub>* teórica e experimental correspondendo

bem e com distribuição estreita de massa molar ( $M_w/M_n = 1,09-1,13$ ) foram obtidos. A análise da microestrutura revelou que os polímeros obtidos com o monômero *rac*-lactídeo apresentaram tendência à isosseletividade ( $P_m = 0,54-0,58$ ). Por RMN de  $^1\text{H}$  também se observou que a cadeia polimérica possui o grupo terminal proveniente do álcool utilizado ( $\text{HO}-(\text{PLA})_n-\text{O}^i\text{Pr}$ ). A partir desse resultado, os autores propõem que a polimerização procedeu através do mecanismo de coordenação-inserção.

Jones, Johnson e colaboradores<sup>87</sup> aplicaram o catalisador de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-acetoimina **Zn15** (acetoimina, Figura 23) na PAA em massa do *rac*-lactídeo. Utilizando a razão  $[\text{LA}]_0: [\text{Zn15}]_0 = 1000:1$ , conversão de 75% foi obtida em aproximadamente 10 min (0,17 h) e com distribuição de massa molar de  $M_w/M_n = 1,68$ . Ainda, o polímero formado exibiu um ligeiro viés para a heterotaticidade ( $P_r = 0,57$ ). É importante ressaltar que os autores utilizaram monômero não purificado para o estudo preliminar desse composto na polimerização a 130 °C, com o objetivo de se aproximar das condições industriais. A reação foi cessada quando o meio reacional se tornou viscoso.

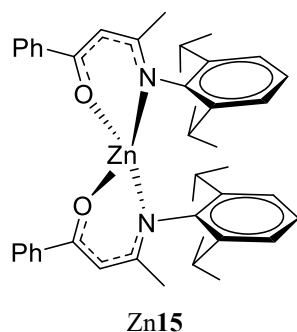


Figura 23. Catalisador de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-acetoimina por Jones e Johnson.<sup>87</sup>

Fritsch e colaboradores<sup>88</sup> utilizaram a série de catalisadores de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-ligante tridentado *N,N,O* acetoimina com diferentes grupos doadores ou retiradores de elétrons na polimerização do monômero *L*-lactídeo em massa e solução de tolueno a 100 °C. (**Zn16a-e**, Figura 24). De forma geral, os resultados indicaram que o tempo de reação aumentou conforme o número de grupos  $\text{CF}_3$  na porção cetoimina; 15 min para **Zn16a**; 1 h para **Zn16b-d** e 24 h para **Zn16e**. Ainda, com esses catalisadores as conversões foram mais baixas em relação a reação com **Zn16a** (ex.: 76% para **Zn16a** versus 15% para **Zn16e**). A adição de 1 equivalente de 4-fluorfenol levou ao aumento da atividade (ex.: 15% versus 86% para **Zn16e**) com valores de  $M_n$  mais próximos entre si e distribuição de massa molar menor ( $M_w/M_n \leq 1,04$ ). As análises de RMN de  $^{19}\text{F}$  e MALDI-TOF indicaram a presença desse

grupo em uma das extremidades da cadeia polimérica. Assim, foi proposto que esses catalisadores atuam através do mecanismo de coordenação-inserção. Na ausência de coiniador, nenhum grupo terminal foi identificado.

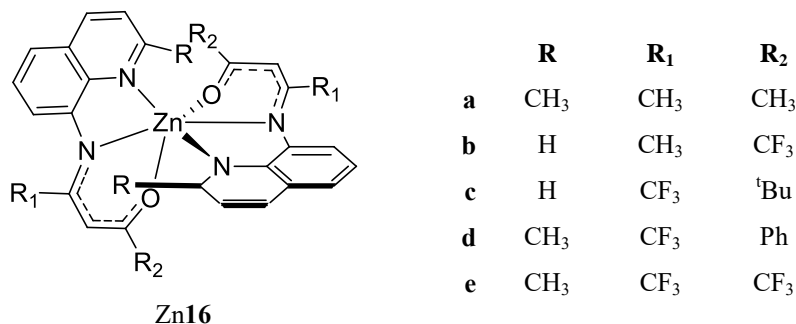


Figura 24. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-acetoimina por Fritsch.<sup>88</sup>

Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante foram sintetizados a partir de ligantes bis(imino)aril *N,C,N* por Gao e Mu<sup>89</sup> (Zn17a-c, Figura 25). As reações de polimerização foram realizadas com 100 equivalentes de *L*-lactídeo em tolueno a 70 °C. Nessas condições, em 30 min de reação as conversões foram de 21,1%, 52,1% e 37,6%, para Zn17a, Zn17b e Zn17c, respectivamente. No entanto, os valores da massa molar experimental foram maiores que os valores calculados. Entretanto, com a adição de 1 equivalente de álcool benzílico ocorreu o aumento da conversão (86-96%), onde os polímeros apresentam valores de *M<sub>n</sub>* próximos entre si e distribuição de massa molar estreita (*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>* = 1,02-1,09).

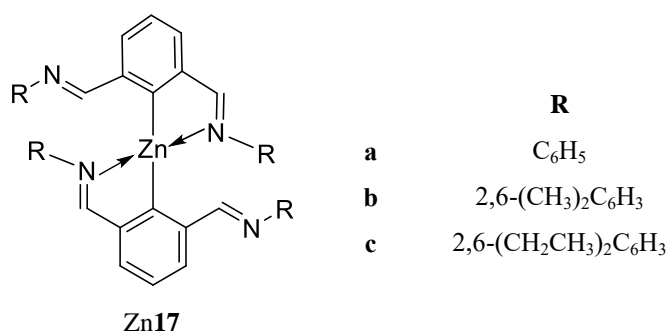


Figura 25. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante bis(imino)aril *N,C,N* por Gao e Mu.<sup>89</sup>

Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante derivados de ligantes tridentado *N,N,N* 2'-[*N*-(8'-quinolil)]anilido-imina foram sintetizados por Gao, Liu, Mu e colaboradores<sup>90</sup> (Zn18a-c, Figura 26). Quando aplicados na polimerização do *L*-lactídeo em tolueno a 70 °C, esses

catalisadores apresentaram diferentes atividades em 30 min de reação, formando polímeros com valores de massa molar divergentes. Já na presença de 1 equivalente de BnOH, alta conversão pode ser alcançada (90-99%). A partir desses sistemas binários, polímeros com valores de  $Mn$  coerentes entre si e com estreita distribuição de massa molar ( $Mw/Mn = 1,10-1,34$ ) foram formados.

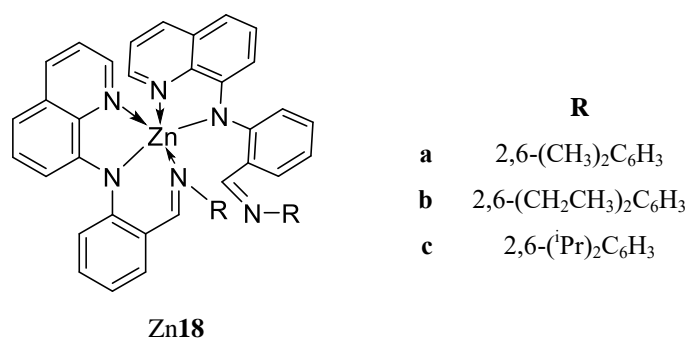


Figura 26. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante *N,N,N* 2'-[N-(8'-quinolil)]anilido-imina por Gao, Liu e Mu.<sup>90</sup>

Carpentier e seu grupo<sup>91</sup> sintetizaram o catalisador Zn<sup>II</sup> bis-ligante fluoro-imino-álcool (Zn19, Figura 27), e aplicaram na polimerização de 100 equivalentes de *rac*-lactídeo em solução de tolueno. Como esperado, esse catalisador foi pouco ativo (conversão de 14% em 36 h de reação a 50 °C), por não conter um grupo nucleofílico forte para iniciar a polimerização; acredita-se que alguma impureza presente no solvente ou no monômero pode ter levado à abertura do anel. Na presença de 1 equivalente de álcool benzílico como co-iniciador e nas mesmas condições de tempo e temperatura, 92% de conversão foi obtida. Aumentando-se a temperatura para 80 °C, a conversão quantitativa ocorreu em 15 h. Utilizando a razão [LA]0: [OH]0 = 500:5, 20 h de reação foram necessárias para se atingir a mesma conversão. Independentemente da condição utilizada, os valores de  $Mn$  são coerentes entre si, com distribuição de massa molar relativamente estreita ( $Mw/Mn = 1,38-1,49$ ). Além disso, os espectros de RMN <sup>1</sup>H indicaram a formação de polímeros com microestrutura atática e com terminação proveniente do álcool introduzido, HO-(PLA)<sub>n</sub>-OBn, sugerindo que esse sistema binário Zn19 – BnOH operou por meio do mecanismo de monômero ativado.

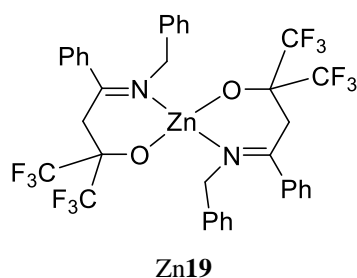


Figura 27. Catalisador de Zn<sup>II</sup> bis-ligante fluoro-imino-álcool por Carpentier.<sup>91</sup>

Jones e colaboradores<sup>92</sup> sintetizaram a série de catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante contendo ligante base de Schiff *N,O* (Zn20a-e, Figura 28). Esses compostos foram aplicados na polimerização de 300 equivalentes de *rac*-lactídeo, em massa a 130 °C. Nessas condições, todos foram ativos, formando polímeros com distribuição de massa molar satisfatória ( $M_w/M_n = 1,42-1,55$ ). Os compostos Zn20a e Zn20e demonstraram atividade moderada (90% de conversão em 180 min), enquanto que as polimerizações com Zn20b e Zn20c, que possuem cloro como um substituinte, ocorreram mais lentamente; 10% e 20% de conversão em 180 min, respectivamente. Ainda, todos esses catalisadores não foram seletivos, ou seja, formaram polímeros atáticos.

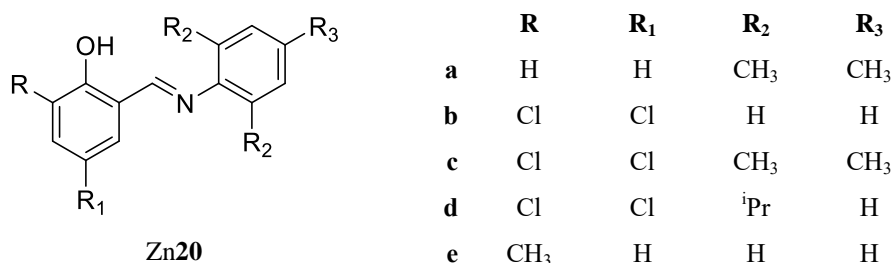


Figura 28. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante base de Schiff *N,O* por Jones.<sup>92</sup>

Catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante também contendo ligante base de Schiff *N,O*, foram aplicados na polimerização do *rac*-lactídeo tanto em massa quanto em solução por Wang, Wu e colaboradores<sup>93</sup> (Zn21a-f, Figura 29). Inicialmente os catalisadores foram testados em reações a 130 °C na razão  $[La]_0: [Zn]_0 = 100:1$ , sem adição de coiniciador. Os resultados demonstram ser possível a obtenção de polímero, porém o processo de polimerização não foi controlado em relação aos valores de massa molar (ex.:  $M_n,teo = 14,400 \text{ g mol}^{-1}$  versus  $M_n,SEC = 46,400 \text{ g mol}^{-1}$ , para Zn21f). Quando 1 equivalente de álcool benzílico foi adicionado ao sistema, os valores da massa molar experimental corresponderam aos calculados ( $M_n,teo = 14,400 \text{ g mol}^{-1}$  versus  $M_n,SEC = 14,800 \text{ g mol}^{-1}$ , para Zn21f).

Independentemente da adição de iniciador, os catalisadores **Zn21a** e **Zn21d-f** foram mais ativos do que o catalisador **Zn21b** (60 min *versus* 150 min para alta conversão), com  $PDI \leq 1,34$ . Os polímeros formados apresentam tendência à heterosseletividade ( $Pr = 0,54-0,62$ ).

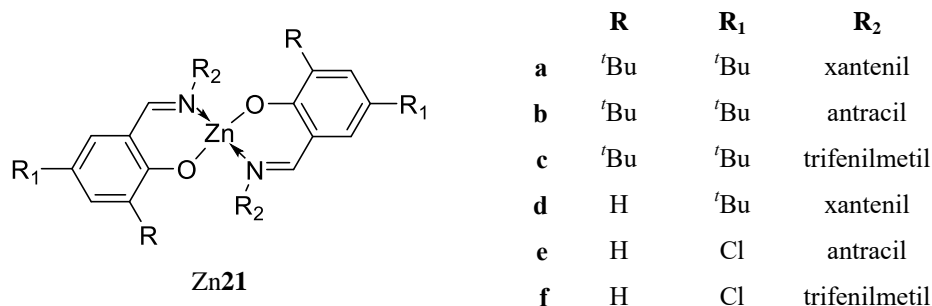


Figura 29. Catalisadores de  $Zn^{II}$  bis-ligante base de Schiff *N,O* por Wang e Wu.<sup>93</sup>

Em solução de tolueno a 100 °C, o catalisador **Zn21a** foi testado. Esse polimerizou 100 equivalentes de monômero em 48 h, na presença de 1 equivalente de álcool benzílico. Na ausência de iniciador, a conversão foi de 65%. Bons resultados também foram obtidos com 10, 20 e 50 equivalentes de álcool benzílico na razão  $[LA]_0 : [Zn21a]_0 = 1000:1$  e 48 h de reação. Nenhuma mudança foi observada com relação à heterosseletividade.

### 2.3.1.2 Catalisadores de $Zn^{II}$ baseados em pirrol

Catalisadores de alumínio<sup>94</sup>, magnésio<sup>95</sup>, cobre<sup>96</sup>, cádmio<sup>96</sup> e lantanídeos<sup>97</sup> contendo ligantes baseados em pirrol foram usados como iniciadores na PAA de ésteres cíclicos. Em parte, esse tipo de ligante também é capaz de promover a atividade catalítica de espécies baseadas em  $Zn^{II}$  para a polimerização de lactídeos.

Kong e Wang<sup>98</sup> reportaram o emprego do catalisador dinuclear de  $Zn^{II}$  bis-iminapirrol (**Zn22**, Figura 30) ativo na PAA de 200 equivalentes de *rac*-lactídeo tanto em tolueno quanto em THF. Utilizando o primeiro solvente, o aumento da temperatura levou à diminuição do tempo reacional na ordem de 12,4 h em 50 °C, 3 h em 70 °C e 1 h para 90 °C, com conversão entre 62-74%. Em THF, esse catalisador se mostrou mais ativo a 50 °C, obtendo-se 87% em 12,4 h; à temperatura de 35 °C, 55% de conversão foi observado após 24 h de reação. O controle do processo de polimerização foi satisfatório, com os valores de *Mn* indicando que os dois grupos OBn atuaram como iniciadores. Além disso, foram formados polímeros com moderada heterotaticidade em tolueno ( $Pr = 0,60-0,68$ ) e THF ( $Pr = 0,67-0,70$ ).



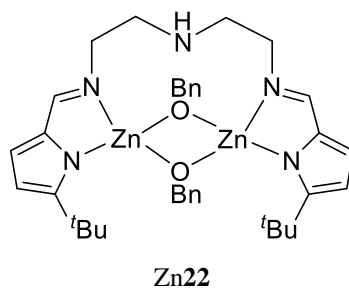


Figura 30. Catalisador de Zn<sup>II</sup> bis-iminapirrol por Wang.<sup>98</sup>

Mais recentemente, Zheng e Wang<sup>99</sup> aplicaram a série de ligantes amino-metil-pirrol e seus catalisadores di- e trinucleares de Zn<sup>II</sup> (Zn23 e Zn24a-d, Figura 31) na PAA do *rac*-lactídeo na presença de álcool benzílico, tanto em tolueno quanto em THF a 50 °C.

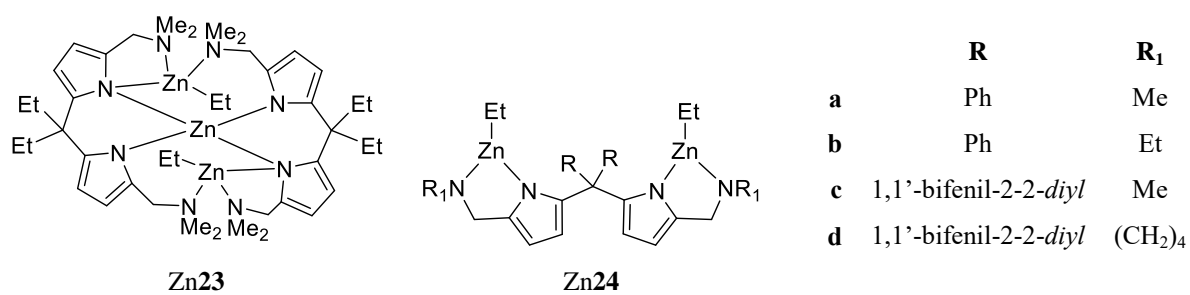


Figura 31. Catalisador de Zn<sup>II</sup> derivados ligantes amino-metil-pirrol por Wang.<sup>99</sup>

Para a conversão de 200 equivalentes de monômero, Zn23 demonstrou ser mais ativo no primeiro solvente do que em THF (1 h *versus* 4 h). Já os catalisadores dinucleares Zn24a-d exibiram menor atividade catalítica em tolueno com relação ao catalisador trinuclear Zn23, mas em THF a atividade catalítica dos compostos Zn24a-c foi similar à Zn23, enquanto que a polimerização realizada com Zn24d foi mais rápida em tolueno do que em THF (3 h *versus* 6 h). Porém, os valores de distribuição de massa molar foram, algumas vezes, amplos ( $M_w/M_n = 1,58-2,03$ ). Esses resultados foram atribuídos à existência de dois sítios iniciadores e a reações secundárias. Para comparação, o catalisador Zn24a foi testado em uma reação na ausência de álcool, onde se observou que a massa molar experimental foi maior do que a calculada ( $2,60 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  *versus*  $1,54 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ), sugerindo que somente um centro metálico foi ativo ou que os dois centros cooperaram no processo de polimerização. Para essas polimerizações, os valores de *Pr* variaram de 0,53-0,60 em tolueno e 0,59-0,61 em THF, onde a massa molar experimental está de acordo com os valores calculados.

Pellecchia e colaboradores<sup>95</sup> reportaram um catalisador de  $Zn^{II}$  bis-ligante pirrol-piridil-imina (catalisador Zn25, Figura 32) ativo na PAA de 200 equivalentes dos monômeros *L*- e *rac*-lactídeo na presença de álcool benzílico. Para ambos os monômeros, em tolueno, esse composto foi inativo à temperatura de 50 °C, enquanto que em xileno a 100 °C ocorreu a conversão de 90% em 12 h de reação, onde a massa molar experimental foi maior do que a massa molar calculada, enquanto que a distribuição de massa molar se manteve relativamente estreita ( $M_w/M_n = 1,22$ ). Os autores não relatam informações a respeito da seletividade desse sistema catalítico.

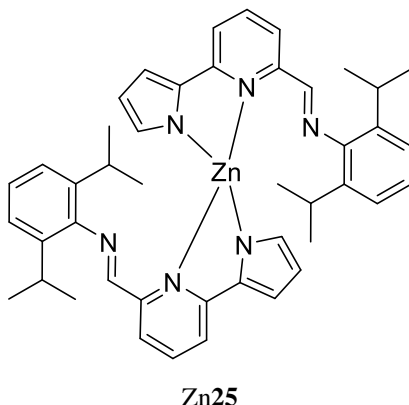


Figura 32. Catalisadores de  $Zn^{II}$  bis-ligante pirrol-piridil-imino por Pellecchia.<sup>95</sup>

Polímeros com tendência à isosseletividade foram obtidos por Jia, Wei, Liu e colaboradores<sup>100</sup> a partir dos catalisadores quirais de  $Zn^{II}$  baseados em pirrol (Zn26 e Zn27, Figura 33).

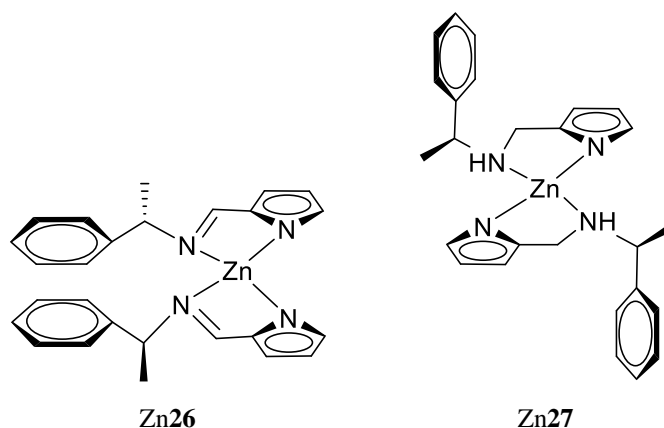


Figura 33. Catalisadores  $Zn^{II}$  baseados em pirrol por Jia, Wei e Liu.<sup>100</sup>

As reações de polimerização do *rac*-lactídeo foram realizadas em tolueno variando-se a razão molar  $[LA]_0: [Zn\mathbf{26} - \mathbf{27}]_0$  (100:1 ou 200:1) e a temperatura (25 °C ou 70 °C). Os resultados demonstraram que utilizando 100 equivalentes de monômero, ambos foram mais ativos a 70 °C (conversões  $\geq 90\%$  em 3 h de reação). A temperatura ambiente, após 8 h de reação, apenas 36% de monômero foi convertido, independentemente do catalisador. Nas reações com 200 equivalentes de *rac*-lactídeo, as conversões foram 87% (Zn $\mathbf{26}$ ) e 82% (Zn $\mathbf{27}$ ) em 3 h a 70 °C. Ainda, os autores consideraram que as polimerizações foram moderadamente controladas, devido à maior distribuição de massa molar ( $M_w/M_n = 1,35-1,56$ ), com valores de  $P_m = 0,69-0,71$ .

### 2.3.1.3 Catalisadores de Zn<sup>II</sup> com átomo doador de enxofre

Como relatado acima, catalisadores de zinco com ligantes contendo átomos doadores nitrogênio e oxigênio são extensivamente estudados como iniciadores na PAA de diferentes ésteres cíclicos. Por outro lado, poucos estudos foram reportados usando ligantes contendo enxofre como átomo doador.<sup>101</sup>

Como exemplo, são relatados os catalisadores de Zn<sup>II</sup> baseado em ligante fenóxi-tioéter (Zn( $\mathbf{28}$ )X, Figura 34) sintetizados por Mazzeo, Lamberti e colaboradores.<sup>102</sup> Quando aplicados na polimerização do *rac*-lactídeo em tolueno, o catalisador Zn( $\mathbf{28}$ )N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram inativos a temperatura ambiente, mas demonstraram moderada atividade a 70 °C, convertendo 200 equivalentes de monômero em 14 h de reação. Nessa mesma condição, o catalisador Zn( $\mathbf{28}$ )Et mostrou atividade similar, enquanto que, na presença de 1 equivalente de isopropanol, a conversão quantitativa foi obtida em 7 h de reação. Além disso, foi investigado o comportamento catalítico de Zn( $\mathbf{28}$ )N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na ausência de solvente a 130 °C, onde a conversão de 200 equivalentes de monômero foi de 95% em 1 h de reação. Resultados satisfatórios foram obtidos em termo de massa molar e distribuição de massa, com valores de  $P_m = 0,46-0,55$ .

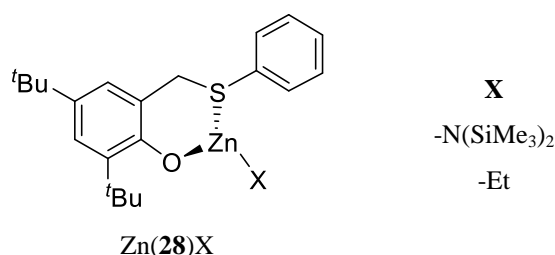


Figura 34. Catalisadores de Zn<sup>II</sup> fenóxi-tioéter por Mazzeo e Lamberti.<sup>102</sup>

### 2.3.2 Catalisadores de Alumínio

A química do alumínio tem recebido especial atenção devido aos excelentes resultados obtidos quando ele é utilizado em reações de polimerização por abertura de anel de lactídeos e ésteres cíclicos. Na busca de catalisadores com atividade e estabilidade catalítica, ligantes com diferentes átomos doadores como *N*, *O*, *S* e *P* foram sintetizados e examinados nesse campo de pesquisa.<sup>103</sup> Neste item, serão abordados catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tetradentados, tridentados e bidentados com os átomos doadores de *N* e *O*.

#### 2.3.2.1 Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tetradentados

Um dos primeiros exemplos de sistemas baseados em Al<sup>III</sup> aplicados na polimerização por abertura de anel de lactídeos foi reportado por Inoue e colaboradores.<sup>104</sup> A partir de catalisadores de alumínio-porfirina (Al(29)X, Figura 35), a polimerização de 100 equivalentes do monômero *D*-lactídeo ocorreu de forma lenta (ex.: Al(29)OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl (*n* = 20), 94% de conversão após 96 h), produzindo polímeros isotáticos com massa molar controlada e estreita distribuição de massa molar (*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>* < 1,25) a 100 °C.

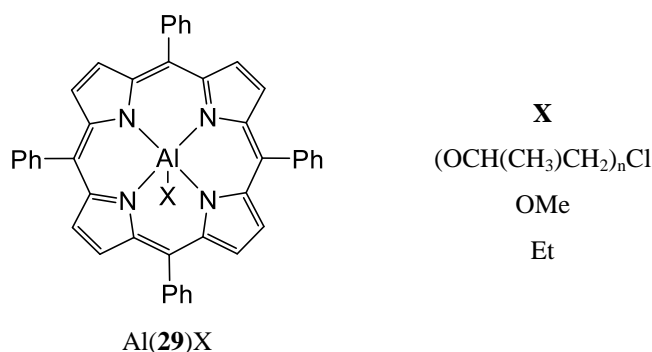


Figura 35. Catalisadores de Al-porfirina por Inoue.<sup>104</sup>

O grande avanço na polimerização seletiva utilizando o monômero *rac*-lactídeo foi descrito anos mais tarde por Spassky e colaboradores.<sup>105</sup> A partir do catalisador quirais *R*-Al30 contendo ligante Salen *R*-(+)-1,1'-binaftaleno-2,2'-diamina, Figura 36, obteve-se um polímero em estereobloco isotático com alto ponto de fusão ( $T_m = 187\text{ }^\circ\text{C}$ ). Longo tempo de reação foi requerido para se alcançar 90% de conversão (113 h, razão  $[LA]_0 : [Al30] = 75:1$ , em tolueno a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ). Mesmo assim, o processo de polimerização foi controlado: acordo entre os valores de  $M_n$  e distribuição de massa molar estreita ( $M_w/M_n = 1,15$ ). Alguns anos mais tarde, Baker e colaboradores<sup>106</sup> reportaram que o catalisador racêmico Al31 (Figura 36) também polimerizou o *rac*-lactídeo de forma eficiente ( $T_m = 179\text{-}191\text{ }^\circ\text{C}$ ).

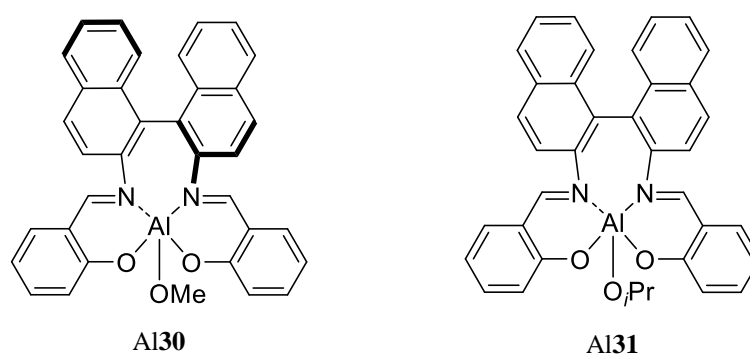


Figura 36. Catalisadores *Al-OMe* e *Al-O<sup>i</sup>Pr* contendo ligante Salen por Spassky, Baker e Coates.<sup>105,106</sup>

Feijen e colaboradores<sup>107</sup> aplicaram os alcóxidos de Al-ciclohexilsalen quirais *R,R*, *S,S* e *rac* na polimerização do monômero *rac*-lactídeo. O composto racêmico Al32, quando utilizado na reação de 62 equivalentes em tolueno a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , levou à formação de um polilactídeo em estereobloco, apesar de terem sido necessários 12 dias de reação para conversão de 85%. Quando testado na polimerização de 200 equivalentes, em massa a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , em 2 dias 95% de conversão foi obtida, sem perda da seletividade ( $P_m = 0,88$ ). Esse é o primeiro exemplo de um polilactídeo isotático obtido a partir da polimerização em massa do *rac*-lactídeo. Além disso, demonstraram que o catalisador quirais *R*-Al32 apresentou preferência pela configuração *SS* (*L*-lactídeo) a baixa conversão, resultando em um polímero com  $P_m = 0,92$ .

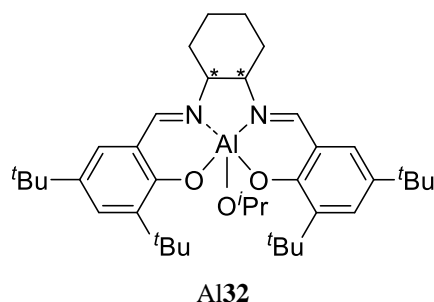


Figura 37. Catalisadores alcóxidos de Al-ciclohexilsalen quirais *R,R*, *S,S* e *rac* por Feijen.<sup>107</sup>

A polimerização seletiva do *rac*-lactídeo também é descrita na literatura a partir do emprego de catalisadores aquirais de Al<sup>III</sup>. Nomura e colaboradores<sup>47, 108</sup> aplicaram os catalisadores Al33a-b e Al34 (Figura 38) e relataram os efeitos que diferentes pontes alquílicas que unem as bases de Schiff (R) e substituintes (<sup>t</sup>Bu *versus* <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si) no anel fenolato exercem sobre a atividade e a seletividade de polimerização. Por exemplo, em relação ao impedimento estérico, o catalisador Al(Et)33b, que contém substituinte <sup>t</sup>Bu nas posições *orto* no anel fenolato, levou à formação de PLA com *Pm* = 0,91 e *Tm* = 192 °C<sup>108</sup>, enquanto que o catalisador Al<sup>III</sup> com o substituinte volumoso <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si (Al(Et)34) induziu a formação de polilactídeo em estereobloco com *Pm* = 0,98 e *Tm* = 210 °C.<sup>47</sup>

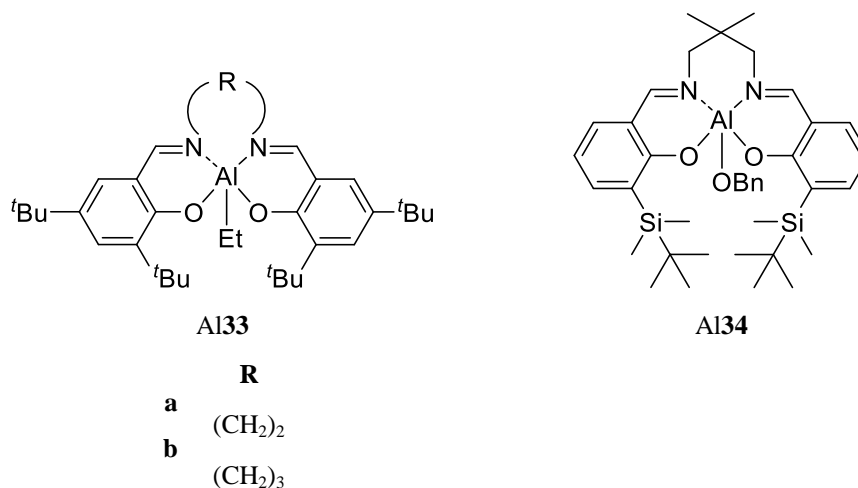


Figura 38. Catalisadores de Al<sup>III</sup> aquirais por Nomura.<sup>47,108</sup>

Chen e colaboradores<sup>109</sup> descreveram o uso do catalisador Al(35)Et (Figura 39) associado ao álcool isopropílico como coiniciador na polimerização do *rac*-lactídeo. Esse sistema catalítico formou um polilactídeo em estereobloco com *Pm* = 0,90 e *Tm* = 201 °C e com excelente controle sobre a *Mn* e distribuição de massa molar. Posteriormente, o catalisador Al(35)O<sup>i</sup>Pr (Figura 39) foi sintetizado e sua aplicação revelou manter a mesma

seletividade e atividade catalítica que Al(35)Et/álcool isopropílico, indicando que o alcóxido *Al-O<sup>i</sup>Pr* é a espécie ativa que inicia a polimerização quando o sistema binário Al(35)Et/álcool isopropílico é utilizado.<sup>110</sup> Além disso, Nomura e colaboradores<sup>111</sup> demonstraram que Al(35)*O<sup>i</sup>Pr* mantém a alta seletividade quando aplicado em condições livres de solvente a diferentes temperaturas: em 130 °C, *Pm* = 0,84 e *Tm* = 169 °C; em 150 °C, *Pm* = 0,82 e *Tm* = 158 °C; e em 180 °C, *Pm* = 0,80 e *Tm* = 155 °C.

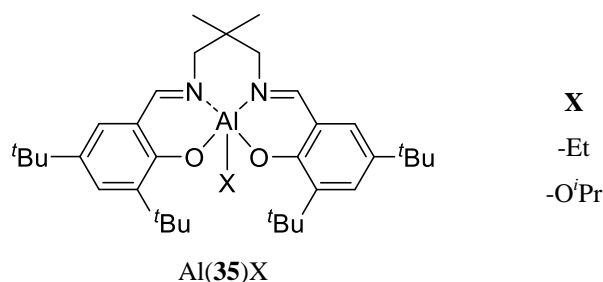


Figura 39. Catalisadores *Al-Et* e *Al-O<sup>i</sup>Pr* por Chen e Nomura.<sup>109,110,111</sup>

Lin e colaboradores<sup>112</sup> aplicaram os alcóxidos de Al-Salen com grupo cumil nas posições *orto* e *para* do anel fenolato (Al36a-c, Figura 40) na polimerização dos monômeros *rac*- e *L*-lactídeo, em tolueno a 70 °C.

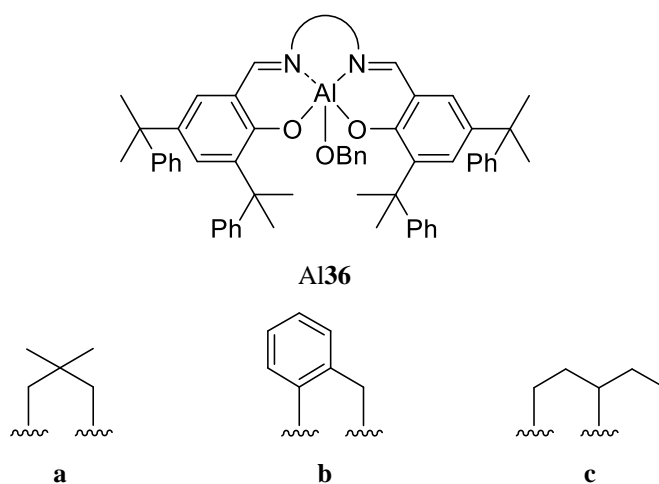


Figura 40. Alcóxidos de Al-Salen por Lin.<sup>112</sup>

Na PAA do *rac*-lactídeo, polímeros com seletividade de *Pm* = 0,94-0,97 e *Tm* = 185-205 °C foram obtidos a alta conversão. Quando aplicados na polimerização do *L*-lactídeo, esses catalisadores demonstram boa atividade catalítica (12 h de reação para

conversão de 72-97%) e polilactídeos com controle de  $Mn$  e distribuição de massa molar estreita ( $Mw/Mn = 1,06-1,25$ ) foram formados.

Jones e colaboradores<sup>113</sup> demonstraram a obtenção de polímeros com diferentes seletividades a partir da série de catalisadores de  $Al^{III}$  tetradentados baseados em ligantes Salalen **Al37a-h** (Figura 41). Todos esses compostos foram testados em reações tanto a 80 °C quanto a 100 °C, em solução de tolueno, 24 h e 72 h com a adição de 1 equivalente de álcool benzílico para a formação dos alcóxidos *in situ*. A influência de diferentes substituintes no nitrogênio da imina foi demonstrada a partir da seletividade: polímeros com ligeira isosseletividade foram formados quando  $R_3 = Ph$ , enquanto que o grupo  $CH_3$  induziu a obtenção de polilactídeos com tendência a heterotaticidade, exceto para **Al37a**.

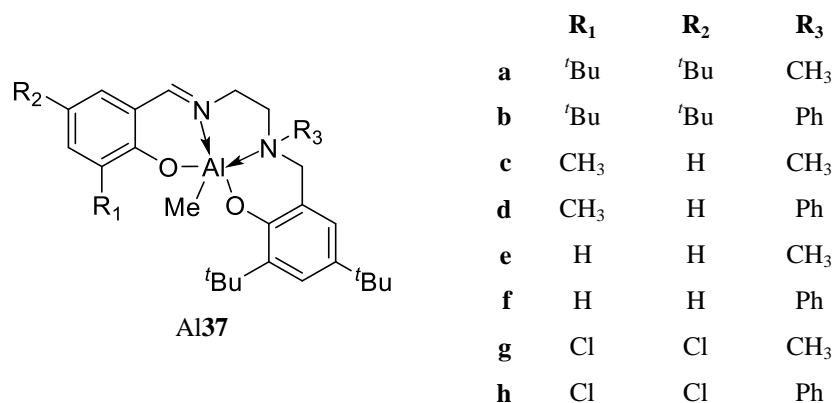


Figura 41. Catalisadores de  $Al^{III}$  tetradentados contendo ligantes Salalen por Jones.<sup>113</sup>

### 2.3.2.2 Catalisadores de $Al^{III}$ contendo ligantes tridentados

Carpentier e colaboradores<sup>13</sup> empregaram catalisadores de  $Al^{III}$  derivados de ligantes tridentados imina-fenolato  $O,N,O$  e  $N,N,O$  na polimerização de 100 equivalentes de *rac*-lactídeo (**Al38a-b**, Figura 42). Na presença de 1 equivalente de álcool benzílico como coiniciador, as reações de polimerização foram realizadas em THF a 60 °C e em tolueno a 70 °C. Em ambas as condições, conversões entre 72-79% foram alcançadas dentro de 14 h de reação. Esses sistemas formaram produtos com  $Mn$  próximos entre si, distribuição de massa molar relativamente estreita e com ligeira tendência à heterotaticidade.



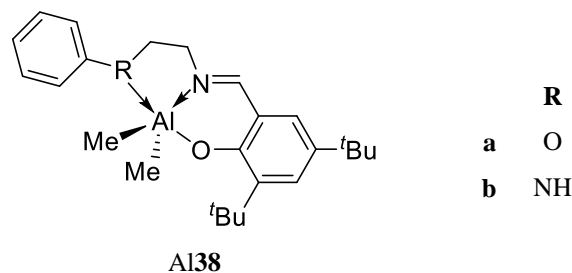


Figura 42. Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tridentados imina-fenolato *O,N,O* e *N,N,O* por Carpentier.<sup>13</sup>

A série de catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tridentados binaftil *N,N,O* preparados por Pang e colaboradores<sup>114</sup> está representada na Figura 43. Eles foram aplicados na polimerização do *L*-lactídeo e *rac*-lactídeo.

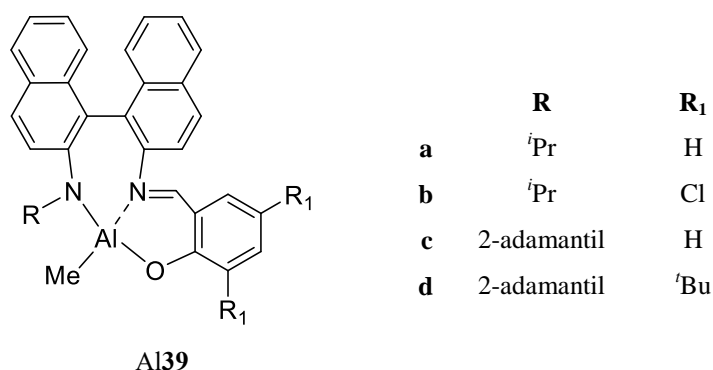


Figura 43. Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tridentados binaftil *N,N,O* por Pang.<sup>114</sup>

Na presença de 1 equivalente álcool isopropílico, o catalisador **Al39b**, que tem um pequeno impedimento e substituinte retirador de elétrons, apresentou a maior atividade catalítica na PAA de 100 equivalentes de monômero *L*-lactídeo em tolueno a 70 °C (conversão > 97% em 28 h de reação), enquanto que, nas reações com *rac*-lactídeo, o maior impedimento estérico do catalisador **Al39d** levou à formação de polímeros com tendência à isosseletividade a 30 °C ( $P_m = 0,65$ ). Já a 70 °C, a seletividade desse catalisador foi menor ( $P_m = 0,58$ ).

Darensbourg e colaboradores<sup>115</sup> aplicando os catalisadores de Al<sup>III</sup> tridentados imina-fenolato *O,N,O* **Al40a-b** (Figura 44) obtiveram polímeros isotáticos com  $P_m = 0,74$  e  $P_m = 0,72$ , respectivamente. As propriedades térmicas do polímero purificado obtido com o catalisador **Al40a** foram determinadas por DSC. Os valores de  $T_g$  e  $T_m$  foram 52 °C e

158 °C, respectivamente. Esse valor de  $T_m$  é consistente com a formação de um polilactídeo de moderada isosseletividade.

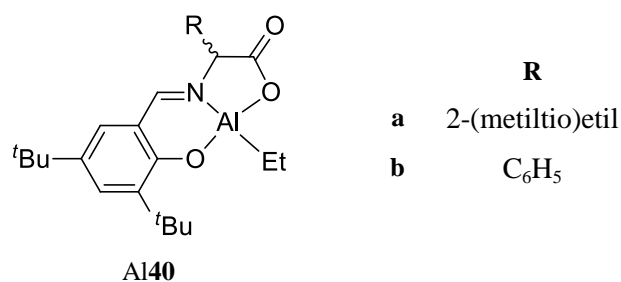


Figura 44. Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes tridentados imina-fenolato *O,N,O* por Darensbourg.<sup>115</sup>

Natsubara e colaboradores<sup>116</sup> reportaram a série de alcóxidos de Al<sup>III</sup> derivados de ligantes tridentados imina-fenolato *O,N,O* (Al41a-d, Figura 45). A PAA seletiva do *rac*-lactídeo pode ser alcançada, principalmente com Al41d, que formou polímero com  $P_m = 0,92$ , porém com baixa atividade (em piridina a 100 °C, conversão de 28% em 24 h de reação). Esse resultado foi atribuído ao impedimento estérico que dificulta a coordenação do monômero ou o ataque nucleofílico do isopropóxido na carbonila do lactídeo.

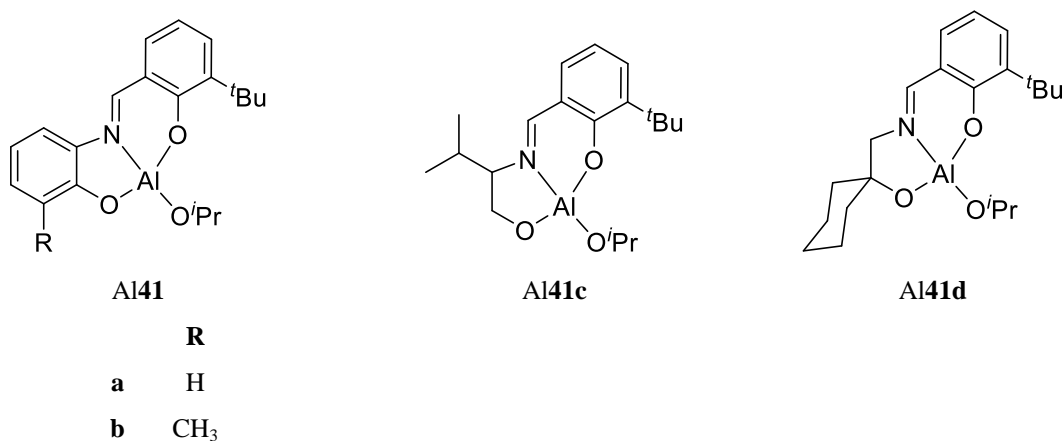


Figura 45. Alcóxidos de Al<sup>III</sup> derivados de ligantes tridentados imina-fenolato *O,N,O* por Natsubara.<sup>116</sup>

### 2.3.2.3 Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes bidentados

Zhang, Sun, Redshaw e colaboradores<sup>54</sup> estudaram a série de catalisadores Al<sup>III</sup> bidentados derivados de ligante imina-fenolato Al42a-m (Figura 46) na polimerização de

250 equivalentes dos monômeros *L*- e *rac*-lactídeo, em tolueno a 100 °C por 48 h. Álcool benzílico (1 equivalente) foi adicionado como coiniciador.

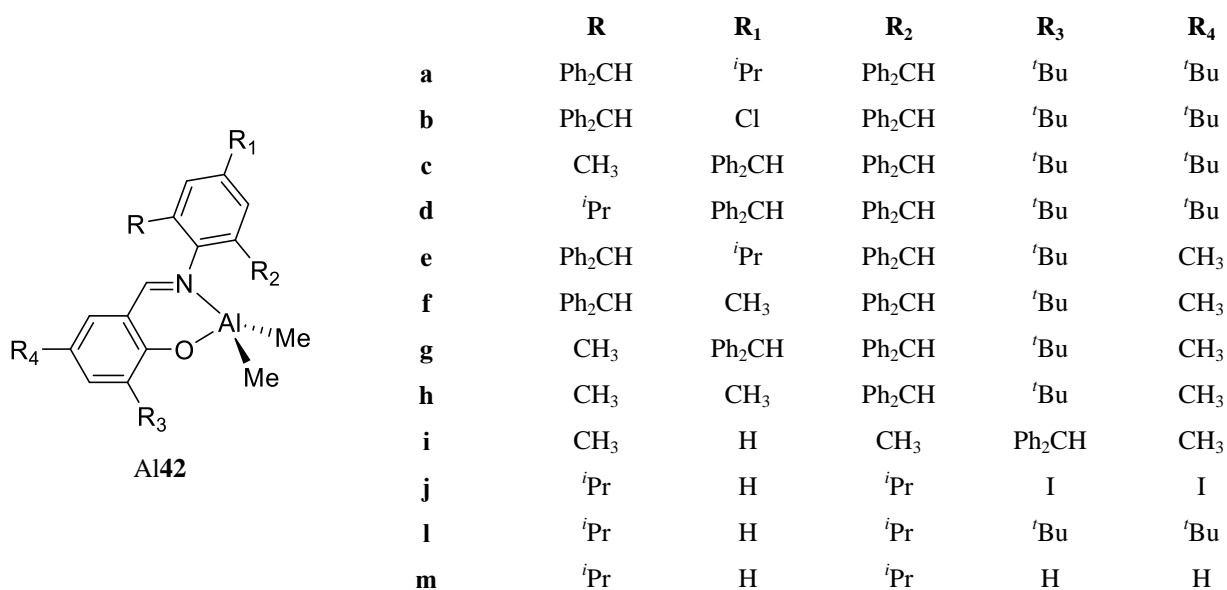


Figura 46. Catalisadores Al<sup>III</sup> bidentados derivados de ligante imina-fenolato por Zhang, Sun e Redshaw.<sup>54</sup>

Na polimerização do monômero *L*-lactídeo, valores similares de *Mn* e distribuição de massa molar foram obtidos ( $M_w/M_n = 1,10-1,25$ ), indicando a eficiência desses sistemas. Ainda, a solubilidade do catalisador foi relacionada ao aumento da atividade catalítica; Al42a (100%) > Al42b (95%), Al42d (98.1%) > Al42c (86.4%), Al42f (93.1%) > Al42g (79.2%), Al42l (83.9%) > Al42h (70.3%), bem como ao efeito eletrônico dos grupos em posição R e R<sub>1</sub> no substituinte ligado ao C=N: Al42e (R, R<sub>1</sub> = *t*Bu, 90.6%) > Al42m (R, R<sub>1</sub> = H; 88.9%) > Al42j (R, R<sub>1</sub> = I, 83.9%).

Quando aplicados em reações com *rac*-lactídeo, polímeros com ampla distribuição de massa molar foram formados ( $M_w/M_n = 1,32-1,69$ ). Os compostos Al42a, Al42b, Al42f e Al42g (ligantes derivados de 2,6-dibenzidrilanilinas) apresentaram maior atividade em relação aos compostos Al42d (96%) > Al42h (87%) > Al42c (78%) > Al42i (68%). Também, nenhuma seletividade significativa foi observada com o emprego de todos esses sistemas binários.

O emprego na PAA de lactídeos de catalisadores Al<sup>III</sup> bidentados baseados em ligante imina-fenolato e a influência que diferentes substituintes no nitrogênio da imina exercem na atividade catalítica também foi demonstrada pelos grupos de pesquisas de Nomura<sup>117</sup> e Papparlardo<sup>118</sup> (Al(Me)<sub>2</sub>43a-h, Figura 47).

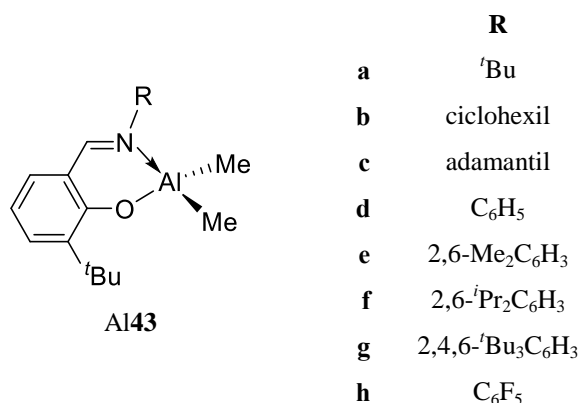
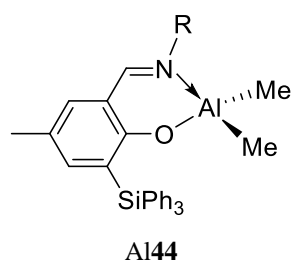


Figura 47. Catalisadores Al<sup>III</sup> bidentados baseados em ligante imina-fenolato por Nomura e Pappalardo.<sup>117,118</sup>

Quando esses catalisadores foram aplicados na polimerização do *rac*-lactídeo em tolueno a 80 °C na presença de <sup>n</sup>BuOH, o aumento da atividade catalítica foi na ordem: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> > 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> > ciclohexil > 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> > 2,6-<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> >> adamantil e <sup>t</sup>Bu. Utilizando Al43g-h na temperatura de 70°C a atividade catalítica foi ainda menor. A atividade também diminui para substituintes mais volumosos como <sup>t</sup>Bu e adamantil. Quando os catalisadores Al43d, Al43f e Al43h foram associados a 1 equivalente de metanol, em tolueno a 70 °C, conversões ≥ 86% foram obtidas após 3 dias de reação com ambos os monômeros (*L*- e *rac*-lactídeo). Todos esses sistemas binários formaram polímeros atáticos ou com tendência à isosseletividade (*Pm* = 0,60).

A dependência da microestrutura foi demonstrada por Carpentier, Kirillov e colaboradores.<sup>119</sup> Além de diferentes substituintes no nitrogênio da imina, a série de catalisadores de Al<sup>III</sup> bidentados baseados em ligante imina-fenolato foi sintetizada com a introdução de um grupo mais volumoso, como SiPh<sub>3</sub>, em posição *orto* no anel fenolato (Al44a-n, Figura 48). Enquanto os catalisadores Al44a, Al44l e Al44n formaram PLA com enriquecimento heterotático (*Pm* = 0,30-0,42), Al44c, Al44f, Al44h-j levaram à obtenção de polímeros isotáticos (*Pm* = 0,65-0,80). Nenhuma seletividade foi observada com os demais catalisadores (*Pm* = 0,47-0,56).



	<b>R</b>
<b>a</b>	8-quinolil
<b>b</b>	2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>c</b>	3,5-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>d</b>	2,6-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenil
<b>e</b>	2-morfolina-fenil
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>g</b>	CH <sub>2</sub> (2-piridil)
<b>h</b>	CH <sub>2</sub> -mesitil
<b>i</b>	CH <sub>2</sub> -3,4,5-trimetoxifenil
<b>j</b>	benzal
<b>l</b>	tritol
<b>m</b>	( <i>R</i> )-3,3-dimetil-2-butil
<b>n</b>	<i>N</i> -benzil-4-piperidinil

Figura 48. Catalisadores de Al<sup>III</sup> bidentados contendo ligantes imina-fenolato por Carpentier e Kirillov.<sup>119</sup>

Liu e colaboradores<sup>120</sup> investigaram o comportamento catalítico dos compostos de Al<sup>III</sup> derivados de ligantes β-cetoiminato, Al45a-c (Figura 49), na polimerização de 100 equivalentes de monômero *L*-lactídeo. Utilizando 1 equivalente de álcool isopropílico, em tolueno a 80 °C, a atividade catalítica aumenta na ordem de Al45a < Al45b < Al45c. A completa conversão ocorreu dentro de 4 h de reação, com valores de *Mn* de acordo e *Mw/Mn* = 1,12.

Para fins de comparação, os catalisadores Al46 (imina-fenolato) e Al47 (β-enaminocetonato) foram preparados e testados nas mesmas condições catalíticas que Al45a-c. Enquanto que o sistema catalítico Al46/<sup>i</sup>PrOH não formou polímero, 17% de conversão foi alcançado com Al47.

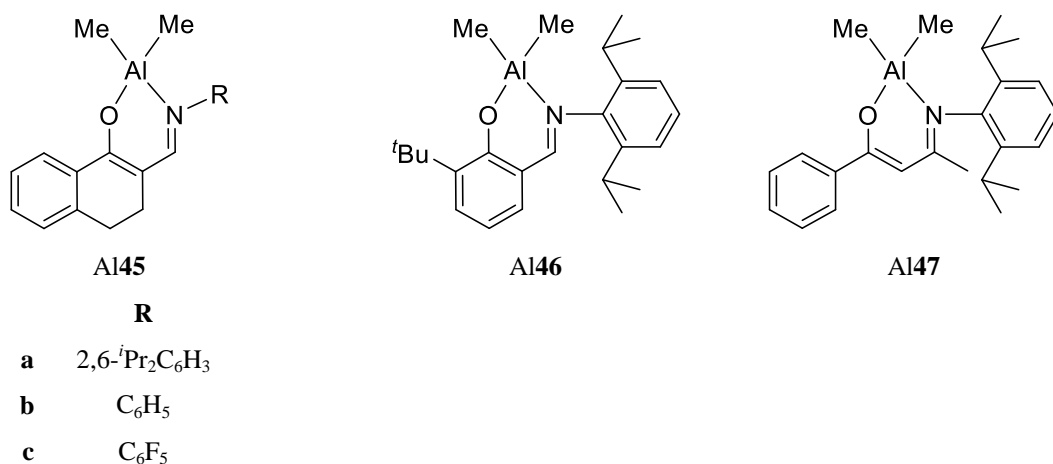


Figura 49. Catalisadores de Al<sup>III</sup> bidentados contendo ligantes β-cetiminato, imina-fenolato e β-enaminocetonato por Liu.<sup>120</sup>

#### 2.3.2.4 Catalisadores de Al<sup>III</sup> baseados em pirrol

Kong e Wang<sup>98</sup> reportaram o emprego do catalisador dinuclear de Al<sup>III</sup> baseado em ligante bis-iminapirrol (Al148, Figura 50) na polimerização de 200 equivalentes de *rac*-lactídeo tanto em tolueno quanto em THF. Utilizando o primeiro solvente, o aumento da temperatura de 50 °C, 70 °C até 90 °C levou ao aumento da conversão e diminuição do tempo reacional; 62% em 24 h, 88% em 5 h e 96% em 3 h, respectivamente. Em THF a 50 °C, obtendo-se 87% de conversão em 21,3 h (compare-se com o catalisador Zn22). O controle do processo de polimerização foi satisfatório e os valores de *Mn* indicam que os dois grupos OBn atuaram como iniciadores. Além disso, polímeros com tendência à heterotaticidade foram produzidos em ambos solventes (*Pr* = 0,59-0,62).

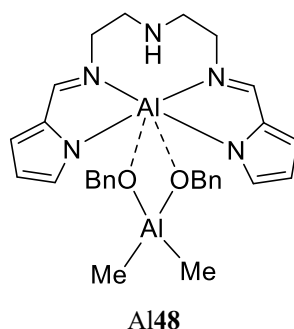


Figura 50. Catalisador dinuclear de Al<sup>III</sup> contendo ligante bis-iminapirrol por Wang.<sup>98</sup>

Phomphrai e colaboradores<sup>94b</sup> desenvolveram uma série de catalisadores de Al<sup>III</sup> baseada em ligantes imina-pirrol (Al149a-g, Figura 51). A estrutura dos ligantes foi desenhada

para se obter diferentes contribuições estéricas e eletrônicas. Todos esses compostos foram aplicados na polimerização de 50 equivalentes dos monômeros *rac*- e *L*-lactídeo, em tolueno a 70 °C. Álcool benzílico (1 equivalente) foi adicionado como coiniciador.

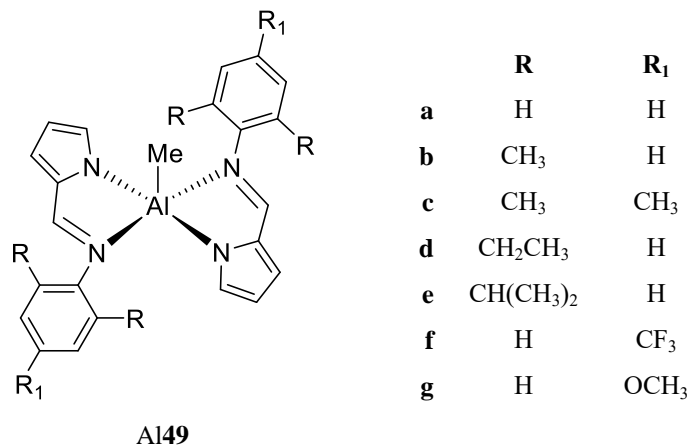


Figura 51. Catalisadores de Al<sup>III</sup> contendo ligantes imina-pirrol por Phomphrai.<sup>94b</sup>

Como esses catalisadores são quirais através da ligação *Al-Me* (eixo C<sub>2</sub>), a formação de polímeros estereosseletivos foi antecipada. Assim, foi observado que, utilizando *rac*-lactídeo, a tendência à isosseletividade aumentou conforme aumentou o impedimento estérico ( $P_m = 0,44-0,47$ ), embora esse efeito não tenha sido observado com Al49e. Com a substituição dos H por grupos CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, apenas ocorreu a diminuição da atividade catalítica (7 h *versus* 14 h).

Quando utilizado *L*-lactídeo, a completa conversão foi alcançada entre 6-13 h, dependendo do catalisador; a dependência do impedimento estérico foi na ordem de Al49e < Al49d < Al49c < Al49b < Al49a, enquanto que a contribuição eletrônica foi na ordem Al49f < Al49g < Al49a.

Hornmiron e colaboradores<sup>94c</sup> empregaram duas séries de catalisadores de Al<sup>III</sup> derivadas de ligantes imina-pirrol (Figura 52), *Al-Me* (Al50a-g) e *Al-Me*<sub>2</sub> (Al51a-g), na polimerização de 100 equivalentes de *rac*-lactídeo, em tolueno a 70 °C.

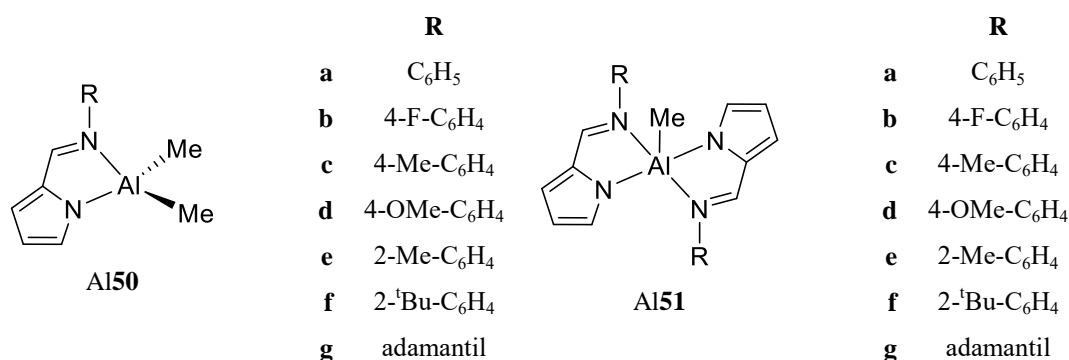


Figura 52. Catalisadores *Al-Me* e *Al-Me*<sub>2</sub> contendo ligantes imina-pirrol por Hormnirun.<sup>94c</sup>

Utilizando 1 equivalente de álcool benzílico, todos esses catalisadores foram ativos, apresentando bom controle em termos de *Mn* e distribuição de massa molar. As polimerizações procederam com 84-92% de conversão em 8 h de reação com os catalisadores **Al50a-e** e **Al51a-e** e 58% e 65% para **Al50f** e **Al51f**, respectivamente. Com **Al50g** e **Al51g** altas conversões ( $\geq 91\%$ ) foram alcançadas com 108 h de reação. Assim, a atividade diminui na ordem de: 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\approx$  4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\approx$  2-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > 4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\gg$  2-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > adamantil. Também, a atividade catalítica dos catalisadores *Al-Me* é ligeiramente maior em relação aos catalisadores *Al-Me*<sub>2</sub>, resultado que foi atribuído à maior eletrofilicidade do centro metálico devido à coordenação de dois ligantes imina-pirrol. Além disso, utilizando esses sistemas, diferentes microestruturas foram obtidas; polímeros atáticos foram formados com **Al50a-e** e **Al51a-e** (*Pm* = 0,50-0,56); polímeros com tendência à heterotaticidade foram obtidos com **Al50f** e **Al51f** (*Pr* = 0,58-0,60) e polímeros com tendência à isosseletividade foram produziram com **Al50g** e **Al51g** (*Pm* = 0,63-0,74). Dessa forma, esses estudos revelam que os efeitos estéricos e eletrônicos causados por diferentes substituintes no nitrogênio da imina influenciam na atividade catalítica e na microestrutura do polímero formado.

A correlação entre a estrutura do ligante com a atividade catalítica e a seletividade também foi demonstrada pelo emprego da série de catalisadores *Al-Me* imina-pirrol com diferentes pontes alquílicas (R) **Al52a-g** (Figura 53) na polimerização dos monômeros *rac*- e *L*-lactídeo.<sup>94e</sup>



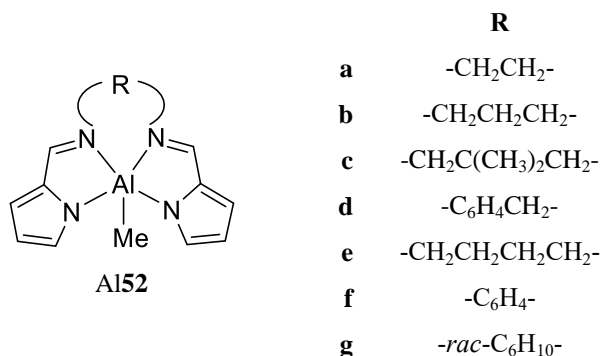


Figura 53. Catalisadores *Al-Me* derivados de ligantes imina-pirrol contendo diferentes pontes alquílicas (R) por Hormnirun.<sup>94e</sup>

Todas as reações foram realizadas em tolueno, a temperatura de 70 °C, na razão [LA]:[Al]:[BnOH] = 100:1:1. Independentemente do monômero, os valores de *Mn* foram próximos entre si e com distribuição de massa molar estreita, onde a atividade catalítica diminui na ordem de: -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- >> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- > -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- > -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- > -*rac*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>- > -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- >> -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-. A análise da microestrutura dos polímeros obtidos com *rac*-lactídeo revela que nenhuma seletividade foi observada para Al52g (*Pm* = 0,52), enquanto que um enriquecimento isotático (*Pm* = 0,61-0,80) foi observado com Al52a-d, Al52f-g. Por exemplo, quando se comparam os sistemas Al52c e Al52d, *Pm* = 0,80 foi obtida com o primeiro catalisador, enquanto que *Pm* = 0,74 o foi para o segundo. Dessa forma, quanto mais flexível for a cadeia alquílica, maior a seletividade.

Catalisadores quirais de Al<sup>III</sup> baseados em pirrol foram aplicados por Jia, Wei, Liu e colaboradores<sup>100</sup> (Al53 e Al54, Figura 54) na polimerização do *rac*-lactídeo. As reações foram realizadas em tolueno, variando-se a razão molar [LA]0:[Al]0 (1:100 ou 1:200) e a temperatura (25 °C ou 70 °C). Os resultados demonstraram que, utilizando 100 equivalentes de monômero, ambos foram mais ativos a 70 °C (conversão ≥ 96% em 3 h de reação). A temperatura ambiente, após 8 h de reação, a conversão foi entre 24-37%. Nas reações com 200 equivalentes de monômero, em 3 h a 70 °C, as conversões foram em torno de 81%. Ainda, os autores consideraram que as polimerizações foram moderadamente controladas, devido à ampla distribuição de massa molar (*Mw/Mn* = 1,23-1,37). Polímeros com tendência à isosseletividade foram produzidos (*Pm* = 0,69-0,71). Esses resultados são similares aos obtidos com Zn26 e Zn27.

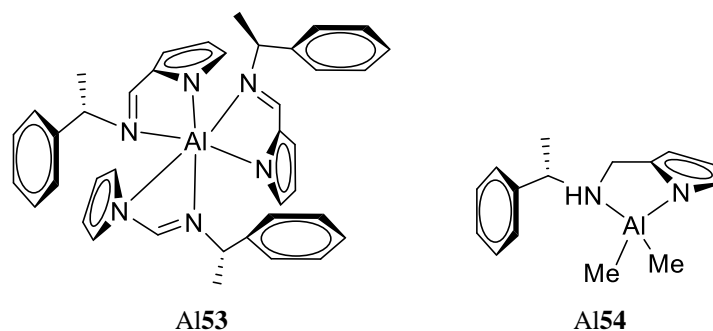


Figura 54. Catalisadores de Al<sup>III</sup> baseados em pirrol por Jia, Wei e Liu.<sup>100</sup>

Catalisadores tridentados de Al<sup>III</sup> derivados de ligante contendo unidade pirrol (Al155, Figura 55) sintetizados por Pellecchia e colaboradores<sup>121</sup> foram testados na PAA dos monômeros *L*-lactídeo e *rac*-lactídeo, em tolueno a 70 °C.

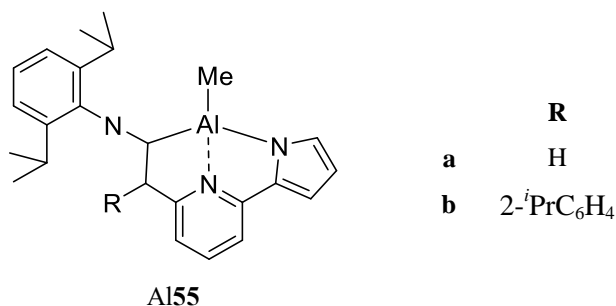


Figura 55. Catalisadores tridentados de Al<sup>III</sup> contendo ligante pirrol por Pellecchia.<sup>121</sup>

Na presença de 1 equivalente do coiniciador álcool isopropílico, polímeros com *Mn* definida e distribuição de massa molar de estreita a moderada foram formados (*Mw/Mn* = 1,09-1,33). Também, o composto Al155b demonstrou uma atividade relativamente menor em relação ao composto Al155a; na presença de 200 equivalentes de *rac*-lactídeo, conversão de 61% foi alcançada com Al155b em 4 dias de reação, enquanto que, no mesmo tempo de reação, Al155a levou à conversão de 82%. A mudança do coiniciador para álcool benzílico resultou em uma atividade ligeiramente menor (54% *versus* 61%). Com ambos os catalisadores, polímeros isotáticos foram obtidos (*Pm* = 0,68-0,76), principalmente com Al155b, que apresenta um maior impedimento estérico.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos catalisadores baseados em  $Zn^{II}$  e  $Al^{III}$ , a partir de ligantes tridentados imina-pirrol e imina-fenolato ligados ao centro metálico por átomos doadores de nitrogênio, oxigênio e enxofre, com posterior aplicação frente a reações de polimerização por abertura de anel de lactídeos.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores contendo centro metálico  $Zn^{II}$  e  $Al^{III}$ , a partir de ligantes tridentados imina-pirrol contendo átomos doadores de nitrogênio, oxigênio e enxofre;
- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores contendo centro metálico  $Zn^{II}$  e  $Al^{III}$ , a partir de ligantes tridentados imina-fenolato contendo átomos doadores de nitrogênio e oxigênio;
- Avaliar a habilidade catalítica desses compostos em promover a polimerização por abertura de anel dos monômeros *rac*- e *L*-lactídeo;
- Caracterizar os polímeros obtidos por diferentes técnicas;
- Investigar a influência que diferentes razões  $[LA]_0/[álcool]_0$  exercem sobre a massa molar e a distribuição de massa molar dos polímeros;
- Entender os efeitos estéricos/eletrônicos que os ligantes tridentados utilizados, quando coordenados ao centro metálico, exercem sobre a atividade e estereosseletividade.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MÉTODO GERAL

Todas as manipulações sensíveis ao ar e/ou umidade foram realizadas sob atmosfera de argônio purificada utilizando linha de vácuo, técnicas de Schlenk ou câmara de luvas LabMaster MBraun. As vidrarias utilizadas para reações foram previamente secas em estufa a 120 °C por aproximadamente 20 h e resfriadas sob vácuo.

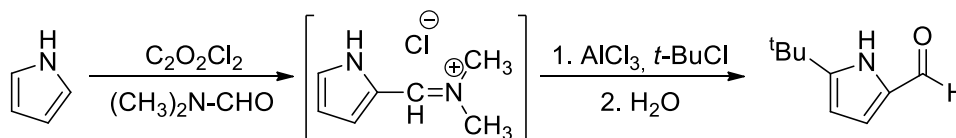
### 4.2 SOLVENTES E REAGENTES

Em atmosfera inerte, os solventes, tolueno, pentano e éter etílico, todos da Tedia, foram destilados na presença de sódio metálico e benzofenona; diclorometano (Tedia) foi destilado na presença de hidreto de cálcio (CaH<sub>2</sub>); dimetilformamida (Aldrich) foi seca com CaH<sub>2</sub> e por meio do sistema trap-a-trap; álcool benzílico (99% - Dinâmica) foi seco com CaH<sub>2</sub>, destilado por meio do sistema trap-a-trap e armazenado com peneira molecular de 4 Å (Sigma-Aldrich)<sup>122</sup>; álcool isopropílico foi destilado na presença de magnésio metálico (Mg<sup>o</sup>) ativado por iodo (I<sub>2</sub>) e armazenado com peneira molecular de 4 Å (Sigma-Aldrich); metanol foi destilado na presença de Mg<sup>o</sup> ativado por I<sub>2</sub>; etanol e acetonitrila, ambos da Tedia, foram usados como recebidos.

Os reagentes comerciais utilizados para a síntese dos pré-ligantes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação. Dietilzinco (ZnEt<sub>2</sub>), solução 1,0 M em hexano, e trimetilalumínio (AlMe<sub>3</sub>), solução 2,0 M em tolueno, ambos da Sigma-Aldrich, foram usados como recebidos. Benzeno deuterado, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, (99,96% de átomo D contendo 0,03% (v/v) de tetrametilsilano, Aldrich) foi seco com amálgama de sódio/potássio em atmosfera inerte e destilado mediante o sistema trap-a-trap ou usado sem tratamento prévio. Clorofórmio deuterado, CDCl<sub>3</sub>, (Cambridge Isotope Laboratories) foi seco com CaH<sub>2</sub> em atmosfera inerte e destilado mediante o sistema trap-a-trap ou usado sem tratamento prévio. *rac*-lactídeo (Sigma-Aldrich) e *L*-lactídeo (Alfa Aesar) foram purificados mediante uma recristalização em álcool isopropílico (80 °C), seguido por duas recristalizações em tolueno (100 °C). Após esses monômeros foram secos e armazenados em baixa temperatura na câmara de luvas.

### 4.3 SÍNTESE DOS REAGENTES DE PARTIDA

#### 4.3.1 5-*tert*-butil-pirrol-2-carboxaldeído

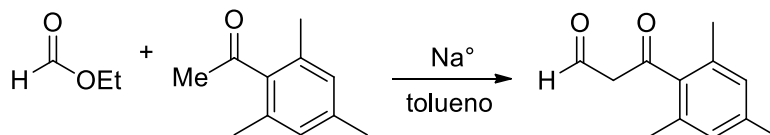


Esquema 1. Síntese do reagente de partida 5-*tert*-butil-pirrol-2-carboxaldeído.<sup>123</sup>

O reagente de partida 5-*tert*-butil-2-pirrolcarboxaldeído foi preparado conforme Esquema 1. A uma solução de dimetilformamida (3,32 g, 45,40 mmol) em 90 mL de 1,2-dicloroetano, sob agitação e resfriada utilizando-se um banho de gelo e sal, foi adicionada uma solução de cloreto de oxalila (5,76 g, 45,40 mmol) em 90 mL de 1,2-dicloroetano em aproximadamente 5 min. Após 15 min em temperatura ambiente, a suspensão foi resfriada em banho de gelo e uma solução de pirrol (3,04 g, 45,5 mmol) em 90 mL de 1,2-dicloroetano foi rapidamente adicionada. A solução foi deixada por 15 min com agitação em temperatura ambiente. Em seguida, cloreto de alumínio (13,33 g, 0,100 mol) foi adicionado, seguido rapidamente por 2-cloro-2-metilpropano (4,20 g, 45,50 mol). Após 2 h agitando em temperatura ambiente, a mistura foi colocada em um banho de gelo, e água foi adicionada (450 mL), seguido rapidamente por uma solução aquosa de hidróxido de sódio 50% (10 mL). A mistura reacional foi deixada por 10 min em agitação. A solução final foi acidificada com ácido clorídrico concentrado, as camadas, separadas e a fase aquosa extraída com éter etílico. As camadas orgânicas foram secas com sulfato de magnésio e o solvente removido sob pressão reduzida, formando um sólido marrom-escuro (4,20 g, 60%). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  1,34 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 6,11 (t,  $^3J_{HH} = 2,0$  Hz, 1H, 4-pirrol), 6,89 (t,  $^3J_{HH} = 2,4$  Hz, 1H, 3-pirrol), 9,39 (s, 1H, NH), 9,95 (sl, 1H, HC=O).

### 4.3.2 3-mesitil-pirazol

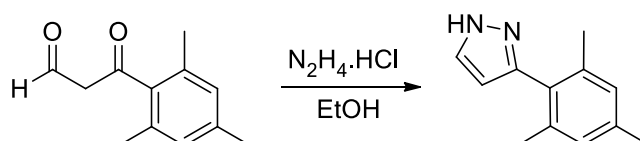
#### 4.3.2.1 Preparação do composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal



Esquema 2. Síntese do composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal.<sup>124</sup>

O composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal foi preparado conforme o Esquema 2. Em 235 mL de tolueno seco, foram adicionados aproximadamente 4,87 g de sódio metálico (211,74 mmol) limpo e cortado em finas lascas. Essa suspensão foi resfriada em banho de gelo onde, em seguida, foi adicionada lentamente 2,4,6-trimetilacetofenona (17,16 mL, 105,77 mmol). O sistema foi mantido sob agitação a 0 °C por 30 min, seguidos por mais 30 min em temperatura ambiente, obtendo-se uma solução de cor laranja. Após, foi adicionado formato de etila gota a gota (28,92 mL, 359,63 mmol), observando-se a formação de um precipitado claro. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por mais 18 h. Decorrido o tempo de reação, o sódio foi desativado pela adição cuidadosa de pequenos volumes de água a 0 °C. Em seguida, foram adicionados 200 mL de água destilada, mantendo-se o sistema sob agitação por 1 h. Após, a mistura resultante foi transferida para um funil de separação onde a fase aquosa foi lavada com hexano (3 x 100 mL), acidificada com solução de ácido clorídrico 10% e extraída com diclorometano (3 x 20 mL). As fases orgânicas foram combinadas e a mistura foi seca com sulfato de sódio, filtrada e concentrada, resultando em um óleo de cor amarelo-escuro, o qual foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional (13,0 g, 65%).

#### 4.3.2.2 Síntese do composto 3-mesil-pirazol



Esquema 3. Síntese do composto 3-mesitil-pirazol.<sup>125</sup>

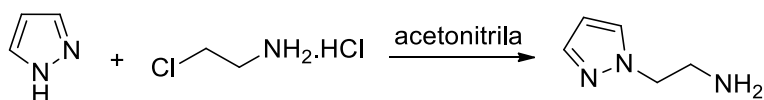
A síntese do composto 3-mesitil-pirazol foi realizada conforme o Esquema 3. A uma solução do composto dicarbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal (13,0 g, 68,35 mmol), obtido na etapa anterior, em 320 mL de etanol, foi adicionado cloridrato de hidrazina (7,02 g; 102,47 mmol), submetendo-se a mistura resultante à temperatura de refluxo por 2 h. Após, a mistura reacional foi resfriada, concentrada até aproximadamente 100 mL e transferida para um funil de separação, onde foram adicionados 100 mL de solução 2,0 M de hidróxido de sódio e 150 mL de acetato de etila. As fases foram separadas, sendo que a aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 100 mL). As fases orgânicas foram combinadas e a mistura final, lavada com solução saturada de cloreto de sódio, filtrada e concentrada, fornecendo um resíduo amarelo pastoso que em seguida foi dissolvido em torno de 20 mL de tolueno a quente. O resfriamento dessa solução levou à precipitação de um sólido amarelo-claro, que foi lavado com tolueno a frio (3 x 30 mL) e seco sob vácuo (7,35 g, 58%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2,07 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2,31 (s, 3H, *p*- $(\text{CH}_3)_2$ ), 6,20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, 1H, 4-pirazol), 6,92 (s, 2H, Haro), 7,62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, 1H, 5-pirazol).

### 4.3.3 Síntese das aminas

#### 4.3.3.1 Procedimento geral para a preparação da cloroetanoamina livre

A uma solução de cloridrato de cloroetanoamina (3,07 g, 26,48 mmol) em 38 mL de acetonitrila foi adicionada gota a gota trietilamina (3,70 mL, 26,48 mmol) sob agitação constante e a 0 °C. Ao término da adição, a mistura reacional foi mantida a 0 °C por mais 1 hora, sendo em seguida filtrada para remoção do cloreto de amônio formado. O sólido obtido foi lavado com aproximadamente 10 mL de acetonitrila e a solução final obtida foi reservada para ser usada na etapa de alquilação do pirazol de interesse.

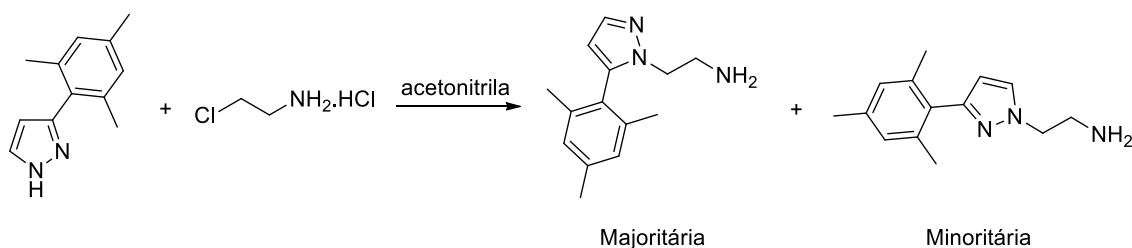
### 3.3.2 N-alquil-pirazol



Esquema 4. Síntese da amina *N*-alquil-pirazol.

A alquilação do pirazol foi realizada conforme o Esquema 4. Em uma solução de pirazol (1,36 g, 19,97 mmol) em 6,7 mL de acetonitrila foi adicionado hidróxido de sódio (2,40 g, 59,91 mmol) e a mistura reacional foi submetida a constante agitação durante 15 min a 75 °C. Em seguida, cloroetanoamina livre foi adicionada lentamente pelas paredes do balão. Ao término da adição a mistura resultante foi mantida sob agitação a 75 °C durante 5 h, sendo resfriada à temperatura ambiente, filtrada e concentrada. O produto obtido, na forma de um óleo de cor amarela, foi usado sem purificação adicional (2,01 g, 91%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 1,99 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 04-pirazol), 7,41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 5-pirazol), 7,52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 Hz, 1H, 3-pirazol).

### 4.3.3.3 N-alquil-5-mesitil-pirazol e N-alquil-3-mesitil-pirazol



Esquema 5. Síntese das aminas *N*-alquil-5-mesitil-pirazol e *N*-alquil-3-mesitil-pirazol.<sup>30</sup>

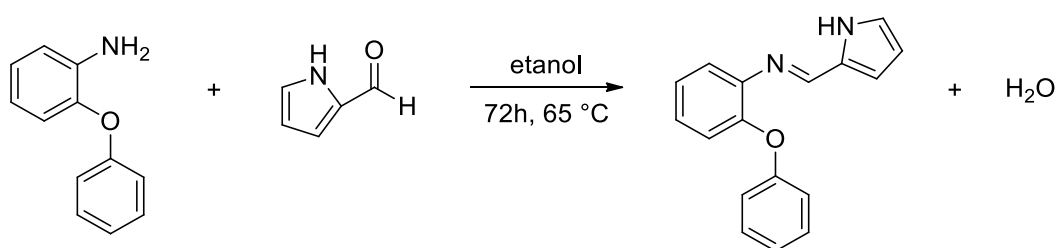
A alquilação do composto 3-mesitilpirazol foi realizada conforme o Esquema 5, usando um procedimento similar ao descrito para *N*-alquil-pirazol, iniciando com 3-mesitilpirazol (3,94 g, 21,15 mmol) em 21 mL de acetonitrila e hidróxido de sódio (2,54 g, 63,45 mmol). O produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel utilizando uma mistura 1:9 metanol:acetato de etila dopada com 1% de trietilamina como eluente, obtendo-se 64% do regioisômero majoritário (3,09 g), e 28% do regioisômero minoritário (1,38 g). RMN <sup>1</sup>H majoritário (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):



$\delta$  1,73 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1,98 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,30 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2,98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,78 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz, 1H, 4-pirazol), 6,92 (s, 2H, Haro), 7,56 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,8 Hz, 1H, 3-pirazol). RMN <sup>1</sup>H minoritário (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  2,09 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,29 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2,78 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,20 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,23 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, 4-pirazol), 6,90 (s, 2H, Haro), 7,47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, 5-pirazol).

#### 4.4 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-PIRROL

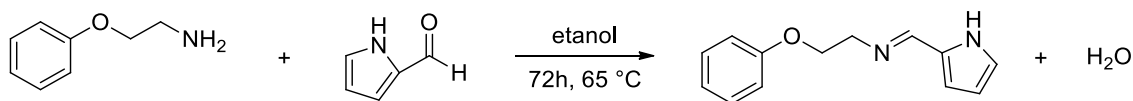
##### 4.4.1 2-(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N-2'-CH=N)Ph-2-OPh - L1(H)



Esquema 6. Síntese do pré-ligante L1(H).<sup>29b</sup>

O pré-ligante L1(H) foi preparado conforme Esquema 6. Em um balão Schlenk contendo 2-fenoxianilina (0,487 g, 2,63 mmol) em 75 mL de etanol foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 2,63 mmol). A mistura reacional foi mantida em agitação constante por 72 h a 65 °C. Após o solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o sólido lavado com pentano (3 x 2 mL) e seco por 24 h no vácuo resultando em um sólido marrom escuro (0,531 g, 77 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  6,08 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,26 (s, 1H, 3-pirrol), 6,41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, 5-pirrol), 6,78 (m, 1H, Haro), 6,90 (m, 3H, Haro), 6,98 (m, 5H, Haro), 7,99 (s, 1H, CH=N), 9,60 (sl, 1H, NH-pirrol). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  110,34 (1C, 4-pirrol), 117,09 (1C, 5-pirrol), 118,16 (2C, CHaro), 121,18 (1C, CHaro), 121,44 (1C, CHaro), 122,67 (1C, CHaro), 123,59 (1C, 3-pirrol), 124,90 (1C, CHaro), 126,29 (1C, CHaro), 129,87 (2C, CHaro), 131,23 (1C, 2-pirrol), 144,79 (1C, Caro), 149,82 (1C, Caro), 151,07 (1C, CH=N), 158,81 (1C, Caro). Análise elementar calculada para C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: C, 77,84; H, 5,38; N, 10,68. Experimental: C, 77,26; H, 5,09; N, 10,69.

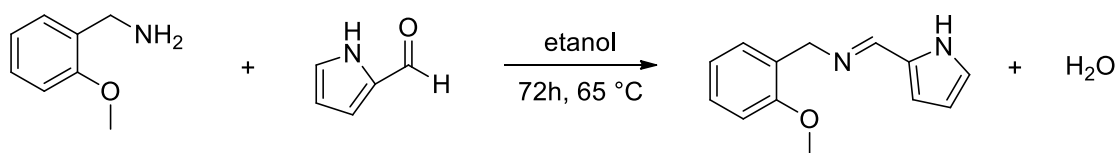
#### 4.4.2 2-(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OPh - L2(H)



Esquema 7. Síntese do pré-ligante L2(H).<sup>29a</sup>

O pré-ligante L2(H) foi preparado conforme Esquema 7, usando um procedimento similar ao descrito para L1(H), iniciando com 2-fenoxietilamina (0,360 g, 2,63 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 2,63 mmol), resultando em um sólido marrom claro (0,416 g, 87 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 3,55 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 e 1,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 e 2,8 Hz, 1H, 5-pirrol), 6,43 (m, 2H, 3-pirrol + 4-pirrol), 6,81 (m, 3H, Haro), 7,10 (m, 2H, Haro), 7,76 (s, 1H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 59,64 (1C, CH<sub>2</sub>), 67,74 (1C, CH<sub>2</sub>), 109,92 (1C, 5-pirrol), 114,98 (2C, CHaro), 115,30 (1C, 4-pirrol), 121,03 (1C, CHaro), 122,49 (1C, 3-pirrol), 129,75 (2C, CHaro), 130,48 (1C, 2-pirrol), 153,94 (1C, CH=N), 159,42 (1C, Caro). Análise elementar calculada para C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Experimental: C, 72,55; H, 7,02; N, 13,06.

#### 4.4.3 2-(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N-2'-CH=N)CH<sub>2</sub>Ph-2-OMe - L3(H)

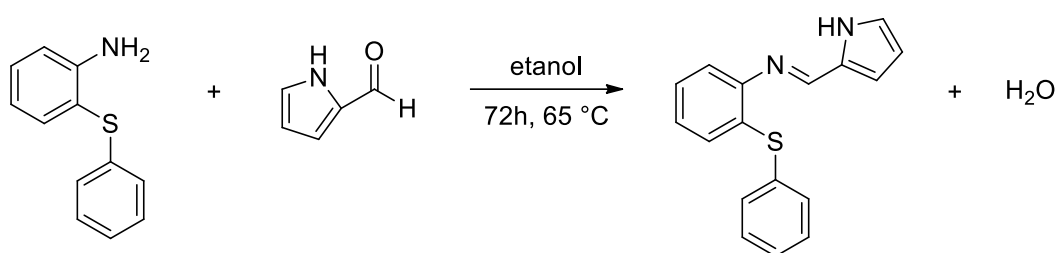


Esquema 8. Síntese do pré-ligante L3(H).<sup>29b</sup>

O pré-ligante L3(H) foi preparado conforme Esquema 8, usando um procedimento similar ao descrito para L1(H), iniciando com metoxibenzilamina (0,360 g, 2,63 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 2,63 mmol), resultando em um sólido marrom escuro (0,439 g, 78 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 3,28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,16 (m, 1H, 4-pirrol), 6,37 (s, 1H, 3-pirrol), 6,40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 e 1,6 Hz, 1H, 5-pirrol), 6,55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1H, Haro), 6,88 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, 1H, Haro), 7,11 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz, 1H, Haro), 7,30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz, 1H, Haro), 7,91 (s, 1H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 54,81 (1C, CH<sub>3</sub>), 59,04 (1C, CH<sub>2</sub>),

109,68 (1C, 4-pirrol), 110,41 (1C, CHaro), 115,07 (1C, 5-pirrol), 120,88 (1C, CHaro), 122,48 (1C, 3-pirrol), 128,06 (1C, CHaro + C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 128,62 (1C, Caro), 129,75 (1C, CHaro), 130,75 (1C, 2-pirrol), 153,36 (1C, CH=N), 157,57 (1C, Caro). Análise elementar calculada para C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Experimental: C, 72,81; H, 6,68; N, 13,20.

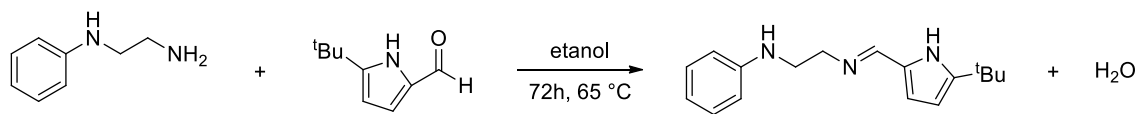
#### 4.4.4 2-(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N-2'-CH=N)Ph-2-SPh - L4(H)



Esquema 9. Síntese do pré-ligante L4(H).<sup>29b</sup>

O pré-ligante L4(H) foi preparado conforme Esquema 9, usando um procedimento similar ao descrito para L1(H), iniciando com 2-feniltioanilina (0,529 g, 2,63 mmol) e pirrol-2-carboxialdeído (0,250 g, 2,63 mmol), resultando em um sólido marrom claro (0,389 g, 53 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 6,12 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,0 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,30 (s, 1H, 3-pirrol), 6,44 (m, 1H, 5-pirrol), 6,71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 e 1,2 Hz, 1H, Haro), 6,82 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 e 1,4 Hz, 1H, Haro), 6,96 (m, 4H, Haro), 7,12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 e 1,2 Hz, 1H, Haro), 7,41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 e 1,2 Hz, 2H, Haro), 7,80 (s, 1H, CH=N), 9,82 (sl, 1H, NH-pirrol). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 110,46 (1C, 4-pirrol), 117,35 (1C, 5-pirrol), 119,01 (1C, CHaro), 123,90 (1C, 3-pirrol), 125,96 (1C, CHaro), 127,33 (1C, CHaro), 127,78 (1C, CHaro), 129,55 (3C, CHaro), 131,13 (1C, 2-pirrol), 132,95 (1C, Caro), 133,60 (2C, CHaro), 135,12 (1C, Caro), 150,40 (1C, CH=N), 150,78 (1C, Caro). Análise elementar calculada para C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S: C, 73,35; H, 5,07; N, 10,06. Experimental: C, 73,05; H, 5,06; N, 10,02.

#### 4.4.5 5-*tert*-butil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH)Ph - L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>)

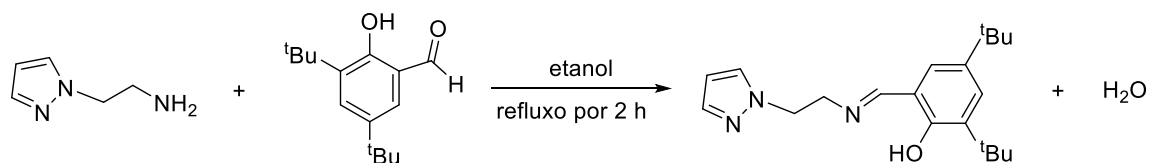


Esquema 10. Síntese do pré-ligante L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>).<sup>29a</sup>

O pré-ligante L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>) foi preparado conforme Esquema 10, usando um procedimento similar ao descrito para L1(H), iniciando com *N*-feniletildiamina (0,225 g, 1,65 mmol) e 5-*tert*-butil-pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 1,65 mmol), resultando em um sólido marrom claro (0,312 g, 70 %). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 1,12 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,16 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,38 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,06 (s, 1H, PhNH), 6,04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,46-6,49 (m, 2H, Haro), 6,74 (tt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 e 7,4 Hz, 1H, Haro), 7,11-7,14 (m, 2H, Haro), 7,61 (s, 2H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 30,25 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,83 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 44,83 (1C, CH<sub>2</sub>), 59,11 (1C, CH<sub>2</sub>), 105,49 (1C, 4-pirrol), 113,39 (2C, CHaro), 116,80 (1C, 3-pirrol), 117,72 (1C, CHaro), 128,95 (2C, CHaro), 129,59 (1C, 5-pirrol), 147,94 (1C, 2-pirrol), 148,47 (1C, Caro), 153,73 (1C, C=N). Análise elementar calculada para C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>: C, 75,80; H, 8,61; N, 15,60. Experimental: C, 75,66; H, 8,30; N, 15,22

### 4.5 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATO

#### 4.5.1 3,5-*di-tert*-butil-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-1-pirazol - L6(H)

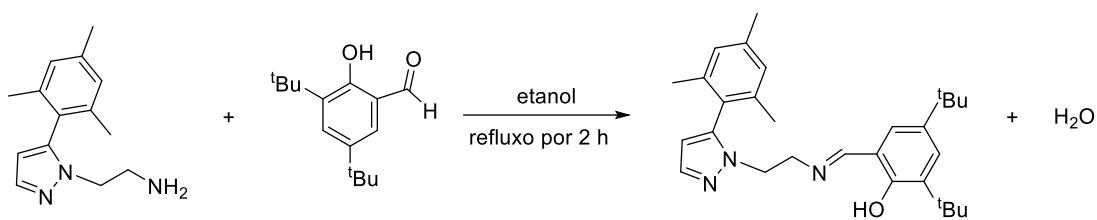


Esquema 11. Síntese do pré-ligante L6(H).<sup>126</sup>

O pré-ligante L6(H) foi preparado conforme Esquema 12. Em um balão Schlenk contendo *N*-alquil-pirazol (0,118 g; 1,06 mmol) em 25 mL de tolueno foi adicionado 3,5-*di-tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,250 g; 1,06 mmol). A mistura reacional foi

mantida em agitação constante por 2 h a temperatura de refluxo. Após o solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o óleo amarelo escuro obtido foi recristalizado em pentano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resultando em um sólido amarelo claro (0,279 g, 80%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1,27 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,64 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3,44 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5,4\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,78 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5,8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,90 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2,0\text{ Hz}$ , 1H, 4-pirazol), 6,81 (dd,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 7,2\text{ e } 5,2\text{ Hz}$ , 2H, Haro), 7,48 (s, 1H, 5-pirazol), 7,52 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$ , 1H, 3-pirazol), 7,54 (d,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,4$ , 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 13,79 (s, 1H, OH). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  29,78 (3C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,69 (3C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34,25 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35,42 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 52,20 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 59,11 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 105,33 (1C, 4-pirazol), 118,43 (1C, Caro), 126,60 (1C,  $\text{CHaro}$ ), 127,26 (1C, 3-pirazol), 129,78 (1C,  $\text{CHaro}$ ), 137,01 (1C, Caro), 139,96 (1C, 5-pirazol), 140,26 (1C, Caro), 158,70 (1C, C-OH), 168,34 (1C, C=N).

#### 4.5.2 3,5-di-*terc*-butil-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)$ -5-mesitil-1-pirazol - L7(H)

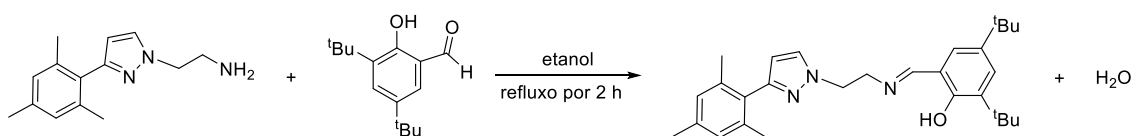


Esquema 12. Síntese do pré-ligante L7(H).<sup>30</sup>

O pré-ligante L7(H) foi preparado conforme o Esquema 13, usando um procedimento similar ao descrito para L6(H), iniciando com *N*-alquil-5-mesitil-pirazol (0,244 g; 1,06 mmol) e 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,250 g; 1,06 mmol), resultando em um sólido amarelo claro (0,355 g, 73%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1,25 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,64 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,91 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2,12 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3,72-3,78 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 5,89 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$ , 1H, 4-pirazol), 6,79 (s, 2H, Haro), 6,85 (d,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,8\text{ Hz}$ , 1H, Haro), 7,54 (d,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,4\text{ Hz}$ , 1H, Haro), 7,66 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$ , 1H, 3-pirazol), 7,87 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 13,65 (s, 1H, OH). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  20,28 (2C, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21,16 (1C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 29,77 (3C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,68 (3C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34,24 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35,40 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 48,81 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 58,49 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 105,96 (1C, 4-pirazol), 118,47 (1C, Caro), 126,63 (1C,  $\text{CHaro}$ ), 127,09 (1C,  $\text{CHaro}$ ), 127,61 (1C, Caro), 128,60 (2C,  $\text{CHaro}$ ), 136,87 (1C, Caro), 138,31

(2C, Caro), 138,68 (1C, Caro), 139,50 (1C, 3-pirazol), 140,09 (1C, Caro), 141,80 (1C, 5-pirazol), 158,65 (1C, C-OH), 168,52 (1C, C=N). Análise elementar calculada para  $C_{29}H_{39}N_3O$ : C, 78,16; H, 8,82; N, 9,43. Experimental: C, 77,92; H, 8,93; N, 9,46.

#### 4.5.3 3,5-di-*terc*-butil-2-(OH) $C_6H_2$ (CH=N- $C_2H_4$ )-3-mesitil-1-pirazol - L8(H)

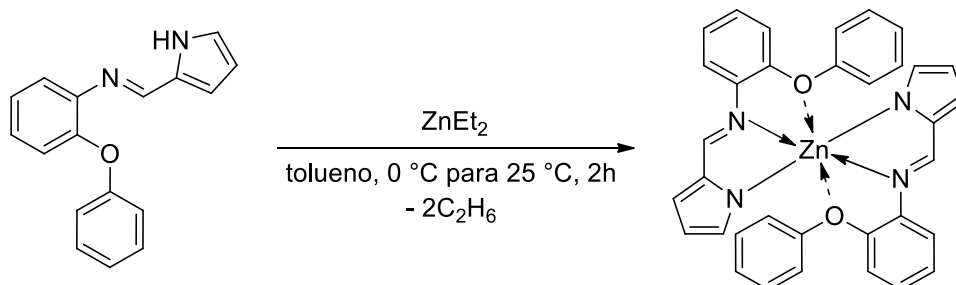


Esquema 13. Síntese do pré-ligante L8(H).<sup>30</sup>

O pré-ligante L8(H) foi preparado conforme o Esquema 14, usando um procedimento similar ao descrito para L6(H), iniciando com *N*-alquil-3-mesitil-pirazol (0,244 g; 1,06 mmol) e 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,250 g; 1,06 mmol), resultando em um sólido amarelo claro (0,311 g, 64%). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  1,31 (s, 9H,  $CH_3$ ), 1,65 (s, 9H,  $CH_3$ ), 2,19 (s, 3H, *p*- $CH_3$ ), 2,26 (s, 6H, *o*- $CH_3$ ), 3,52 (t,  $^3J_{HH} = 5,4$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 3,74 (t,  $^3J_{HH} = 5,6$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 5,82 (d,  $^3J_{HH} = 2,0$  Hz, 1H, 4-pirazol), 6,82 (d,  $^3J_{HH} = 2,0$  Hz, 1H, 5-pirazol), 6,87 (s, 2H, Haro), 6,89 (d,  $^4J_{HH} = 2,8$  Hz, 1H, Haro), 7,56 (d,  $^4J_{HH} = 2,4$  Hz, 1H, Haro), 7,60 (s, 1H, CH=N), 13,82 (s, 1H, OH). RMN  $^{13}C$  (101 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  21,10 (2C, *o*- $CH_3$ ), 21,20 (1C, *p*- $CH_3$ ), 29,80 (3C,  $C(CH_3)_3$ ), 31,72 (3C,  $C(CH_3)_3$ ), 34,28 (1C,  $C(CH_3)_3$ ), 35,45 (1C,  $C(CH_3)_3$ ), 52,11 (1C,  $CH_2$ ), 58,96 (1C,  $CH_2$ ), 106,23 (1C, 4-pirazol), 118,46 (1C, Caro), 126,58 (1C, CHaro), 127,25 (1C, CHaro), 128,57 (2C, Caro), 130,67 (1C, 5-pirazol), 132,35 (1C, Caro), 137,08 (2C, Caro), 137,52 (2C, Caro), 140,26 (1C, Caro), 151,66 (1C, 3-pirazol), 158,79 (1C, C-OH), 168,45 (1C, C=N). Análise elementar calculada para  $C_{29}H_{39}N_3O$ : C, 78,16; H, 8,82; N, 9,43. Experimental: C, 77,24; H, 9,07; N, 9,17.

## 4.6 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Zn<sup>II</sup> BIS-IMINA-PIRROL

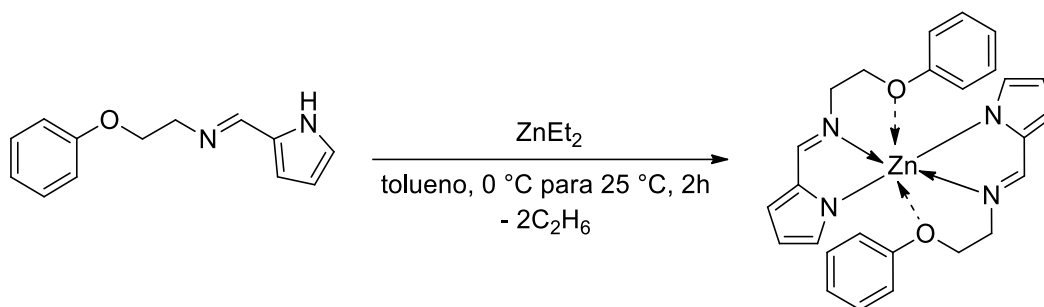
### 4.6.1 [bis{2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)Ph-2-OPh}Zn] - Zn1



Esquema 14. Síntese do catalisador **Zn1**.

O catalisador **Zn1** foi preparado conforme Esquema 15. A uma solução do pré-ligante L1(H) (0,200 g, 1,5 mmol) em tolueno (10 mL), sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionado ZnEt<sub>2</sub> gota a gota (0,76 mL de uma solução 1,0 M em hexano, 0,76 mmol). Ao término da adição, a temperatura da solução foi elevada à temperatura ambiente e mantida em agitação constante por 2 h. Após o solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o sólido lavado com pentano (3 x 2 mL) e seco por 24 h no vácuo resultando em um sólido amarelo (0,233 g, 52%). Monocristais aptos para difração de raios X em monocristal foram obtidos através da evaporação lenta do solvente de uma solução saturada de **Zn1** em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 6,46-6,51 (m, 8H, Haro + 4-pirrol), 6,62 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,67 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, Haro), 6,76-6,81 (m, 6H, Haro + 5-pirrol), 6,87 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, 4H, Haro), 7,13 (s, 2H, 3-pirrol), 7,82 (s, 2H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 115,03 (2C, 4-pirrol), 117,12 (2C, CHaro), 118,70 (2C, CHaro), 121,03 (4C, CHaro), 121,22 (2C, 5-pirrol), 122,92 (2C, CHaro), 124,05 (2C, CHaro), 125,34 (2C, CHaro), 129,49 (4C, CHaro), 137,16 (2C, Caro), 138,09 (2C, 2-pirrol), 138,71 (2C, 3-pirrol), 151,41 (2C, Caro), 152,77 (2C, CH=N), 155,61(2C, Caro). Análise elementar calculada para C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: C, 69,45; H, 4,46; N, 9,53. Experimental: C, 69,05; H, 4,35; N, 9,30.

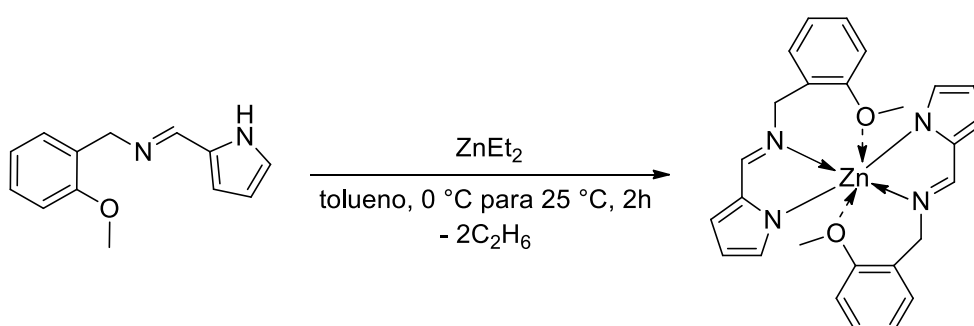
#### 4.6.2 [bis{2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OPh}Zn] - Zn2



Esquema 15. Síntese do catalisador **Zn2**.

O catalisador **Zn2** foi preparado conforme Esquema 16, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L2(H) (0,200 g, 1,8 mmol) e  $\text{ZnEt}_2$  (0,93 mL de uma solução 1,0 M em hexano, 0,93 mmol), resultando em um sólido marrom claro (0,390 g, 85%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  3,14 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,56 (s, 2H, 4-pirrol), 6,61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz, 4H, Haro), 6,82 (m, 4H, Haro + 5-pirrol), 7,01 (s, 2H, 3-pirrol), 7,08 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz, 4H, Haro), 7,39 (s, 2H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  55,23 (2C, CH<sub>2</sub>), 66,91 (2C, CH<sub>2</sub>), 113,75 (2C, 4-pirrol), 114,79 (4C, CHaro), 118,27 (2C, 5-pirrol), 121,17 (2C, CHaro), 129,67 (4C, CHaro), 136,09 (2C, 3-pirrol), 136,71 (2C, 2-pirrol), 158,86 (2C, Caro), 161,02 (2C, CH=N). Análise elementar calculada para C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: C, 63,49; H, 5,33; N, 11,39. Experimental: C, 63,11; H, 5,07; N, 11,01. ESI-HRMS (CH<sub>3</sub>OH, m/z): 491.1377 [M-H]<sup>+</sup> (Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: 491.1425).

#### 4.6.3 [bis{2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)CH<sub>2</sub>Ph-2-OMe}Zn] - Zn3

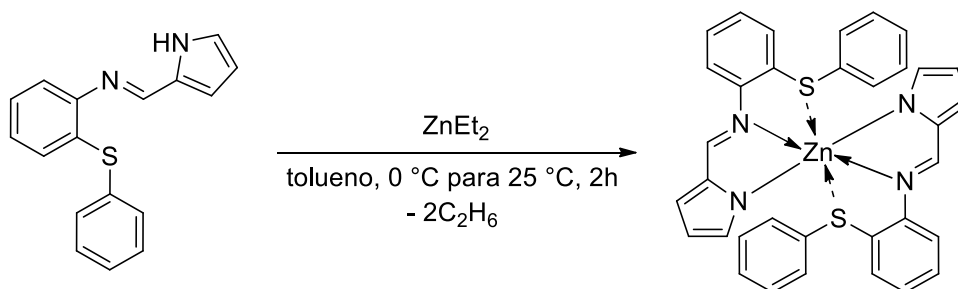


Esquema 16. Síntese do catalisador **Zn3**.



O catalisador **Zn3** foi preparado conforme Esquema 17, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L3(H) (0,200 g, 1,8 mmol) e ZnEt<sub>2</sub> (0,93 mL de uma solução 1,0 M em hexano, 0,93 mmol), resultando em um sólido marrom (0,362 g, 79%). Monocristais aptos para difração de raios X em monocristal foram obtidos através da evaporação lenta do solvente de uma solução saturada de **Zn3** em Et<sub>2</sub>O a temperatura ambiente. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 3,07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4,12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz, 2H, Haro), 6,51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, 4-pirrol), 6,71 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, Haro), 6,79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, 5-pirrol), 6,83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,86 (s, 2H, 3-pirrol), 7,02 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 7,60 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,2 Hz, 2H, CH=N). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 54,43 (2C, CH<sub>3</sub>), 55,49 (2C, CH<sub>2</sub>), 110,43 (2C, CHaro), 112,99 (2C, 4-pirrol), 117,26 (2C, 5-pirrol), 120,66 (2C, CHaro), 126,77 (2C, Caro), 129,15 (2C, CHaro), 130,61 (2C, CHaro), 135,75 (2C, 3-pirrol), 136,63 (2C, 2-pirrol), 157,75 (2C, Caro), 159,39 (2C, CH=N). Análise elementar calculada para C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: C, 63,49; H, 5,33; N, 11,39. Experimental: C, 63,40; H, 5,02; N, 11,28.

#### 4.6.4 [bis{2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)Ph-2-SPh}Zn] - Zn4



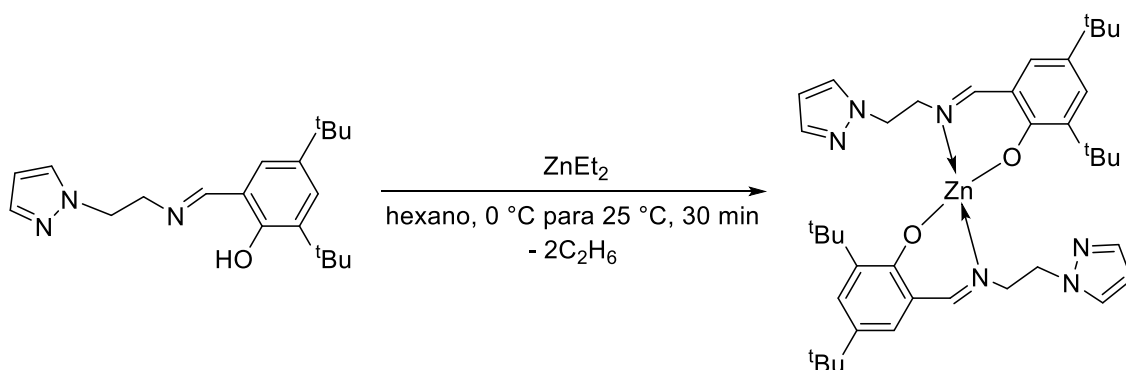
Esquema 17. Síntese do catalisador **Zn4**.

O catalisador **Zn4** foi preparado conforme Esquema 18, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L4(H) (0,200 g, 1,4 mmol) e ZnEt<sub>2</sub> (0,71 mL de uma solução 1,0 M em hexano, 0,71 mmol.), resultando em um sólido verde escuro (0,267 g, 60%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 6,45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, 4-pirrol), 6,63-6,69 (m, 4H, Haro), 6,81 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz e 0,8 Hz, 2H, 5-pirrol), 6,87-6,91 (m, 10H, Haro), 7,01-7,03 (m, 2H, 3-pirrol), 7,06

(dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz e  $1,6$  Hz, 2H, Haro), 7,72 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1,2$  Hz, 2H, CH=N). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  115,06 (2C, 4-pirrol), 120,35 (2C, CHaro), 121,30 (2C, 5-pirrol), 125,67 (2C, CHaro), 127,15 (2C, CHaro), 128,06 (2C, CHaro +  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 129,20 (4C, CHaro), 130,38 (2C, Caro), 131,65 (4C, CHaro), 132,74 (2C, CHaro), 135,95 (2C, Caro), 137,81 (2C, 2-pirrol), 138,41 (2C, 3-pirrol), 147,51 (2C, Caro), 155,06 (2C, CH=N). Análise elementar calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{Zn}$ : C, 65,85; H, 4,23; N, 9,04. Experimental: C, 65,32; H, 3,97; N, 8,81.

## 4.7 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE $\text{Zn}^{\text{II}}$ BIS-IMINA-FENOLATO

### 4.7.1 3,5-di-*terc*-butil-2-(O) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)$ -1-pirazol - Zn6

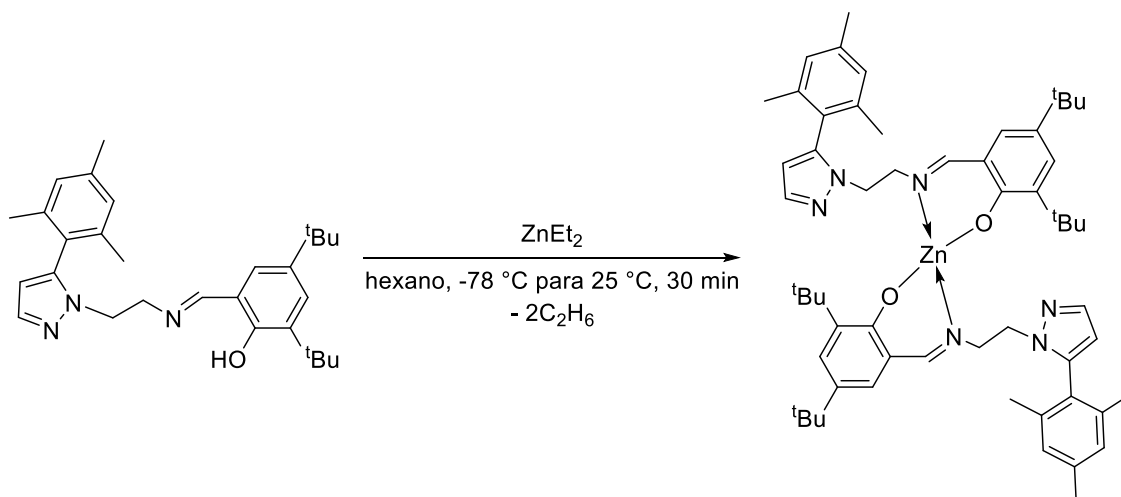


Esquema 18. Síntese do catalisador **Zn6**.

O catalisador **Zn6** foi preparado conforme o Esquema 19. A uma solução do pré-ligante L6(H) (0,200 g, 0,61 mmol) em hexano (10 mL), sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionado  $\text{ZnEt}_2$  gota-a-gota (0,30 mL de uma solução 1,0 M em hexano, 0,30 mmol). Ao término da adição, a temperatura da solução foi elevada à temperatura ambiente com a rápida formação de um precipitado. A mistura reacional foi mantida em agitação por 30 min. Após o sólido foi isolado por filtragem com cânula da solução, lavado com pentano (3 x 2 mL) e seco por 24 h no vácuo resultando em um sólido amarelo claro (0,281 g, 64%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  1,34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,67 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3,53 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,93 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5,84 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, 2H, 4-pirazol), 6,71 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2,4$  Hz, 2H, Haro), 6,88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, 2H, 5-pirazol), 7,34 (s, 2H, CH=N), 7,49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1,6$  Hz, 2H, 3-pirazol), 7,68 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2,8$  Hz, 2H, Haro). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  29,97 (6C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),

31,67 (6C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34,03 (2C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,97 (2C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51,60 (2C, CH<sub>2</sub>), 59,98 (2C, CH<sub>2</sub>), 105,71 (2C, 4-pirazol), 117,89 (2C, Caro), 130,17 (2C, 5-pirazol), 130,39 (4C, CHaro), 135,83 (2C, Caro), 140,18 (2C, 3-pirazol), 141,66 (2C, Caro), 169,40 (2C, CO), 174,05 (2C, C=N). ESI-HRMS (CH<sub>3</sub>OH, m/z): 717,3862 [M-H]<sup>+</sup> (Calculado para C<sub>40</sub>H<sub>57</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Zn: 717,3829).

#### 4.7.2 [bis{3,5-di-*tert*-butil-2-(O)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-5-mesitil-1-pirazol}Zn] - Zn7



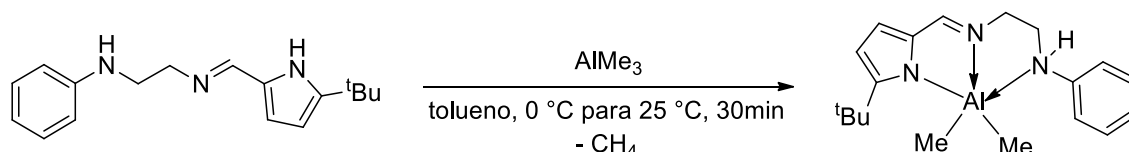
Esquema 19. Síntese do catalisador **Zn7**.

O catalisador **Zn7** foi preparado conforme Esquema 20. A uma solução do pré-ligante L7(H) (0,200 g, 0,44 mmol) em tolueno (5 mL), sob agitação constante e a -78 °C, foi adicionado uma solução de ZnEt<sub>2</sub> gota a gota (0,22 mL de uma solução 1,0 M em hexano em 5 mL de tolueno, 0,22 mmol,). Ao término da adição, adotou-se o mesmo procedimento descrito para o **Zn6**, resultando em um sólido amarelo claro (0,223 g, 52%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 1,40 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,57 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,71 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1,85 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,14 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3,63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,91 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5,85 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 2H, 4-pirazol), 6,64 (s, 4H, Haro), 6,72 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 2H, Haro), 7,49 (s, 2H, CH=N), 7,61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 2H, Haro), 7,65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 2H, 3-pirazol). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 20,26 (4C, *o*-CH<sub>3</sub>), 21,30 (2C, *p*-CH<sub>3</sub>), 29,70 (6C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,79 (6C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34,06 (2C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,83 (2C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49,03 (4C, CH<sub>2</sub>), 60,14 (4C, CH<sub>2</sub>), 106,29 (2C, 4-pirazol), 117,42 (2C, Caro), 127,24 (2C, Caro), 128,06 (4C, CHaro + C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 129,95 (2C, CHaro), 130,31 (2C, CHaro), 134,84 (2C, 5-pirazol), 138,47 (2C, Caro),

139,85 (2C, 3-pirazol), 141,31 (2C, Caro), 141,80 (2C, Caro), 169,75 (2C, CO), 173,67 (2C, C=N).

## 4.8 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Al<sup>III</sup> IMINA-PIRROL

### 4.8.1 [{5-*tert*-butil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH)Ph}AlMe<sub>2</sub>] - A15

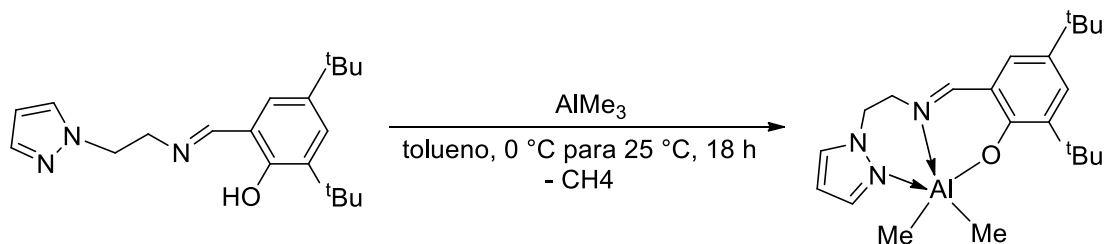


Esquema 20. Síntese do catalisador **A15**.

O catalisador **A15** foi preparado conforme Esquema 21. A uma solução do pré-ligante L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>) (0,200 g, 0,74 mmol) em tolueno (10 mL), sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionado AlMe<sub>3</sub> gota a gota (0,37 mL de uma solução 2,0 M em tolueno, 0,74 mmol). Ao término da adição, a temperatura da solução foi elevada à temperatura ambiente e mantida em agitação constante por 30 min. Após o solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o sólido lavado com pentano (3 x 2 mL) e seco por 24 h no vácuo resultando em um sólido marrom escuro (0,207 g, 86%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -0,28 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,37 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,90 (t, <sup>3</sup>J = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,15 (sl, 1H, PhNH), 6,29-6,31 (m, 2H, Haro), 6,32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,6 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,75 (tt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,2 e 7,6 Hz, 1H, Haro), 6,90 (s, 1H, CH=N), 7,11-7,14 (m, 2H, Haro). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -8,73 (2C, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31,16 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33,54 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43,79 (1C, CH<sub>2</sub>), 51,64 (1C, CH<sub>2</sub>), 111,44 (1C, 4-pirrol), 113,31 (2C, CHaro), 118,31 (1C, CHaro), 120,94 (1C, 3-pirrol), 129,69 (2C, CHaro), 134,54 (1C, 2-pirrol), 147,34 (1C, Caro), 159,73 (1C, C=N), 161,64 (1C, Caro).

## 4.9 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Al<sup>III</sup> IMINA-FENOLATO

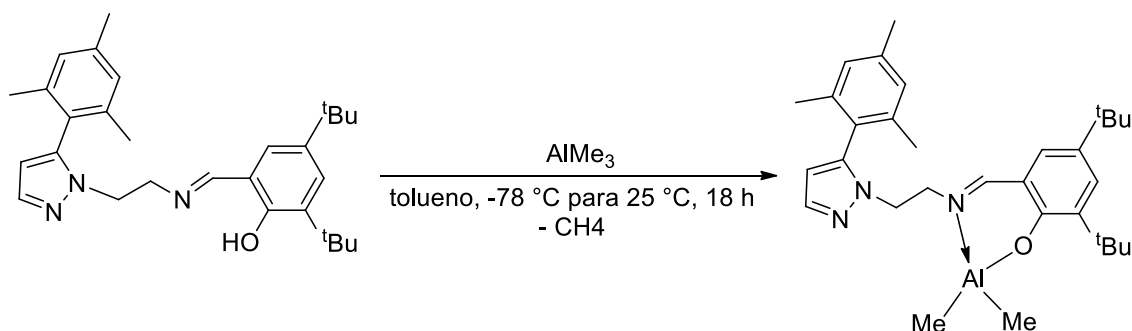
### 4.9.1 [{3,5-di-*tert*-butil-2-(O)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-1-pirazol}AlMe<sub>2</sub>] - Al6



Esquema 21. Síntese do catalisador **Al6**.

O catalisador **Al6** foi preparado conforme Esquema 23. A uma solução do pré-ligante L6(H) (0,200 g, 0,62 mmol) em tolueno (10 mL), sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionado AlMe<sub>3</sub> gota a gota (0,31 mL de uma solução 2,0 M em tolueno, 0,62 mmol). Ao término da adição, a temperatura da solução foi elevada à temperatura ambiente e mantida em agitação constante por 18 h. Após o solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o sólido lavado com pentano (3 x 2 mL) e seco por 24 h no vácuo resultando em um sólido amarelo claro (0,197 g, 84%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -0,32 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,23 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,55 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,71 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 4-pirazol), 6,50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, Haro), 6,62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 5-pirazol), 6,72 (s, 1H, CH=N), 7,47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 Hz, 1H, 3-pirazol), 7,61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, Haro). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -8,84 (2C, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29,61 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,47 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34,05 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,56 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51,12 (1C, CH<sub>2</sub>), 55,58 (1C, CH<sub>2</sub>), 105,60 (1C, 4-pirazol), 118,86 (1C, Caro), 129,25 (1C, CHaro), 130,92 (1C, 5-pirazol), 132,10 (1C, CHaro), 139,06 (1C, Caro), 140,47 (1C, 3-pirazol), 140,63 (1C, Caro), 161,90 (1C, CO), 174,02 (1C, C=N).

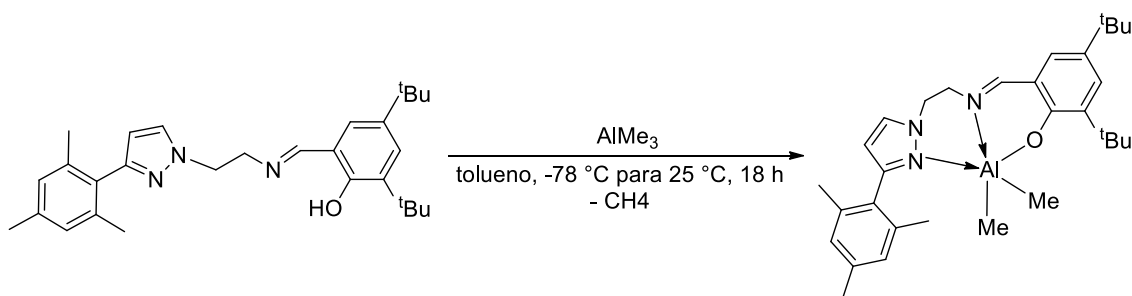
#### 4.9.2 [{3,5-*di-terc*-butil-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-5-mesitil-1-pirazol}AlMe<sub>2</sub>] - **A17**



Esquema 22. Síntese do catalisador **A17**.

O catalisador **A17** foi preparado conforme Esquema 24. A uma solução do pré-ligante L7(H) (0,200 g, 0,44 mmol) em tolueno (5 mL), sob agitação constante e a -78 °C, foi adicionado uma solução de AlMe<sub>3</sub> gota a gota (0,22 mL de uma solução 2,0 M em tolueno em 5 mL de tolueno, 0,44 mmol). Ao término da adição, a temperatura da solução foi elevada à temperatura ambiente e mantida em agitação constante por 18 h. Ao término do tempo reacional, adotou-se o mesmo procedimento descrito para o **A16**, resultando em um sólido amarelo claro (0,178 g, 79%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -0,58 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,25 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,56 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,86 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,11 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3,63 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,74 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,6 Hz, 1H, 4-pirazol), 6,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, Haro), 6,78 (s, 2H, Haro), 7,40 (s, 1H, CH=N), 7,63 (m, 2H, Haro + 3-pirazol). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -9,59 (2C, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20,07 (2C, *o*-CH<sub>3</sub>), 21,10 (1C, *p*-CH<sub>3</sub>), 29,59 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,50 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34,10 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,54 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48,07 (1C, CH<sub>2</sub>), 54,90 (1C, CH<sub>2</sub>), 106,50 (1C, 4-pirazol), 119,00 (1C, Caro), 126,76 (1C, Caro), 128,87 (2C, CHaro), 129,22 (1C, CHaro), 131,97 (1C, CHaro), 137,95 (2C, Caro), 138,97 (1C, Caro), 139,23 (1C, Caro), 139,66 (1C, 3-pirazol), 140,66 (1C, Caro), 142,42 (1C, 5-pirazol), 162,09 (1C, CO), 174,01 (1C, C=N).

#### 4.9.3 [{3,5-di-*tert*-butil-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-3-mesitil-1-pirazol}AlMe<sub>2</sub>] - **A18**



Esquema 23. Síntese do catalisador **A18**.

O catalisador **A18** foi preparado conforme Esquema 25, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **A17**, iniciando com L8(H) (0,200 g, 0,44 mmol) e AlMe<sub>3</sub> (0,22 mL de uma solução 2,0 M em tolueno, 0,44 mmol.), resultando em um sólido amarelo claro (0,182 g, 81%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -0,28 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,26 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,57 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,21 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2,25 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 3,43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,77 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 4-pirazol), 6,63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, Haro), 6,72 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,0 Hz, 1H, 5-pirazol), 6,89 (s, 2H, Haro), 7,02 (s, 1H, CH=N), 7,63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,4 Hz, 1H, Haro). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ -8,73 (2C, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21,18 (2C, *o*-CH<sub>3</sub>), 21,26 (1C, *p*-CH<sub>3</sub>), 29,61 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,50 (3C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34,13 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35,60 (1C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51,19 (1C, CH<sub>2</sub>), 55,94 (1C, CH<sub>2</sub>), 106,57 (1C, 4-pirazol), 118,76 (1C, Caro), 128,64 (2C, CHaro), 129,24 (1C, CHaro), 131,55 (1C, 5-pirazol), 132,00 (1C, Caro), 132,20 (1C, CHaro), 137,32 (2C, Caro), 137,40 (1C, Caro), 139,09 (1C, Caro), 140,78 (1C, Caro), 152,30 (1C, 3-pirazol), 162,06 (1C, CO), 1743,97 (1C, C=N).

#### 4.10 PROCESSO TÍPICO DE POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEOS

Em uma reação típica de polimerização em solução, (Tabela VII, entrada 2), **Zn1** (0,010 g, 17 μmol) foi adicionado a um Schlenk na câmara de luvas. Após tolueno (1,7 mL, [LA] = 1 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionado. Álcool benzílico (17 μL de uma solução 1,0 M em tolueno, 17 μmol) e *rac*-lactídeo (0,245 g, 1,7 mmol) foram rapidamente adicionados e o Schlenk foi fechado e imerso em banho de óleo pré-aquecido à temperatura de 80 °C. A mistura reacional foi agitada por tempo apropriado para a formação do polímero (96 h: note-se que os tempos reacionais não foram sistematicamente otimizados). A reação foi terminada com a adição de um excesso de

H<sub>2</sub>O (aproximadamente 0,2 mL de uma solução 10% em peso de H<sub>2</sub>O em THF). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN <sup>1</sup>H do produto bruto. Por fim, o polímero bruto foi dissolvido no mínimo de diclorometano e purificado por precipitação em 20 mL de pentano. Após um tempo apropriado de agitação, este polímero foi filtrado e seco sob vácuo a 40 °C e analisado por RMN e SEC.

O processo de polimerização em massa foi realizado de forma similar ao descrito acima, exceto pela ausência de solvente. A mistura reacional foi imersa em banho de óleo a 130 °C e agitada por tempo apropriado para a formação do polímero, ou seja, a adição de um excesso de H<sub>2</sub>O foi realizada quando o meio reacional se tornou viscoso ou quando o tempo de reação desejado foi alcançado.

## **4.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.11.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, HSQC e HMBC) foram adquiridos em espectrômetro Varian Inova 300 MHz ou Bruker 400 MHz, em tubos de RMN com válvula de Teflon a 25 °C. A Tabela II apresenta um resumo sobre as técnicas de RMN bidimensionais utilizadas.<sup>127</sup> Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos prótons residuais de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta = 7,16$  ppm e 128,06 ppm para <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, respectivamente) ou CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7,26$  ppm para <sup>1</sup>H). As constantes de acoplamento (J) foram medidas em Hertz e as multiplicidades expressas abreviadamente (simpleto, s; simpleto largo, sl; duplete, d; duplo duplete, dd; duplo duplete de dupletos, ddd; tripleto, t; tripleto de dupletos, td e multiplete, m).



Tabela II. Técnicas de RMN em duas dimensões.<sup>127</sup>

Técnica	Núcleos Envolvidos	Principais Características
COSY	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H	Acoplamento escalar (J) entre hidrogênios separados por duas ou três ligações.
HSQC	<sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C	Acoplamento heteronuclear através de spin separados por uma ligação (J = 120-215 Hz). Utiliza transferência de magnetização do núcleo de H ao núcleo de C.
HMBC	<sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C	Acoplamento heteronuclear entre múltiplas ligações, tipicamente duas, podendo ser observado até quatro. Permite a detecção de faixas específicas de constantes de acoplamento (J = 2-15 Hz).

#### 4.11.2 Análise Elementar – CHN

As análises elementares (dada em porcentagem de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio - CHN) foram realizadas em duas determinações independentes, no equipamento CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química - UFRGS.

#### 4.11.3 Difração de raios X em Monocristal

A coleta de dados de difração de raios X em monocristal dos catalisadores **Zn1** e **Zn3** foi realizada no difratômetro Bruker X8 Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector) com um monocromador de grafite (pertencente ao Serviço de Radiocristalografia do Institut de Chimie de Strasbourg) e no Bruker D8 Venture Photon 100 (pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria), respectivamente. Os dados foram coletados utilizando a radiação de Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), e combinações  $\varphi$ - e  $\omega$ -scans foram realizadas para obter pelo menos um único conjunto de dados. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS.<sup>128</sup> Os refinamentos foram realizados com o pacote do programa SHELXL<sup>128</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F2, com os parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenados. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotopicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos.

#### 4.11.4 Espectrometria de Massas de Alta Resolução

Os espectros de Massas de Alta Resolução por Ionização Eletrospray (ESI-HRMS: espectrometria de massas de alta resolução por ionização *eletrospray*) foram adquiridos a partir de um espectrômetro Micromass Waters® Q-TOF, operando em modo na presença de metanol seco como solvente.

#### 4.11.5 Cromatografia de Exclusão de Tamanho

A massa molar ( $M_n$ , apresentada em  $\text{g mol}^{-1}$ ) e a distribuição da massa molar ( $M_w/M_n$ ) dos polímeros foram determinadas através da técnica de Cromatografia de Exclusão de Tamanho Viscotek (SEC - *Size Exclusion Chromatography*) constituído de um módulo de GPCmax VE-2001 (bomba, desgaseificador e auto-sampler), dotado de um conjunto de quatro colunas dispostas em sequência (Waters, HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2) e sistema de multidetectores TDA-302 (UV, RI, viscosímetro e a dispersão de luz) pertencente à Central Analítica do Instituto de Química - UFRGS. As amostras foram solubilizadas em THF, filtradas em filtros de com diâmetro de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  e analisadas à  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando THF como eluente e uma vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Todas as curvas de eluição foram calibradas com padrão de poliestireno (PS).

#### 4.11.6 Espectroscopia de massa por tempo de voo com dessorção-ionização a laser assistida por matriz

A análises foram realizadas em um espectrômetro de massa PerSeptive Biosystems Voyager-DE STR MALDI-TOF-MS (*Espectrometria de massa por tempo de voo com dessorção-ionização a laser assistida por matriz*), equipado com um laser de nitrogênio (LSI, 337nm, 3ns de comprimento de pulso) e um detector. Os íons foram acelerados por um potencial de 20 kV. Todas as medidas foram registradas no modo de reflexão, usando como matriz *trans*-2-[3-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-2-propenilidenomalononitrilo] (DCTB) e como sal trifluoroacetato de potássio (KTFA). A amostra de polímero foi dissolvida em THF ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ), o qual foi adicionado à matriz e o sal na razão de 4:1:4.

#### 4.11.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) foram realizadas em um equipamento Q20 da TA Instruments. Foram utilizados aproximadamente 10,0 mg de produto para cada amostra. As análises foram aquecidas de -10 °C até 220 °C, resfriadas até -10 °C e novamente aquecidas até 220 °C à taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foram determinadas a partir dos dados do segundo aquecimento. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitrados em cada caso.

#### 4.11.8 Cálculos de conversão, massa molar teórica ( $M_n, teo$ ), massa molar RMN ( $M_n, RMN$ ) e seletividade (Pr e Pm)

##### 4.11.8.1 Conversão

Antes da precipitação do polímero, foi retirada uma alíquota para análise e determinação da conversão por espectroscopia de RMN de  $^1H$ . A conversão do monômero a polímero foi determinada pela relação do hidrogênio presente no monômero ( $H_m$ )  $\delta$  5,01-5,06 ppm, com o hidrogênio presente no polímero ( $H_p$ )  $\delta$  5,11-5,26 ppm, mediante a seguinte fórmula:

$$\% = \frac{H_p}{H_p + H_m} \times 100$$

##### 4.11.8.2 Massa molar teórica ( $M_n, teo$ )

A partir do valor da conversão foram encontrados os valores para a massa molar teórica ( $M_n, teo$ ) com  $M_nLA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_nBnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_niPrOH = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$  a partir da fórmula descrita abaixo:

$$M_n, teo = \frac{[LA]}{[OH]} \times \text{conversão} \times M_nLA + M_nOH$$

#### 4.11.8.3 Massa molar RMN ( $M_n$ , RMN)

Mediante a análise de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero purificado, se obteve o valor da  $M_n$ , RMN fazendo-se a relação da integral do hidrogênio referente à ligação  $\text{CH}_3$  do polímero (PLA) na região de  $\delta$  1,40-1,60 ppm, ou seja, da repetição da unidade monomérica, com a relação da integral referente ao grupo da terminação da cadeia em  $\delta$  7,34 ppm para os hidrogênios provenientes do anel do álcool benzílico, com  $M_n\text{LA} = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_n\text{BnOH} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ , ou com a relação da integral referente ao grupo da terminação da cadeia em  $\delta$  1,28 ppm referentes os hidrogênios provenientes do anel do álcool isopropílico, com ( $M_n\text{iPrOH} = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$ , por meio da seguinte fórmula:

$$M_n, \text{RMN} = \frac{\frac{\text{Int. PLA}}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}}{\frac{\text{Int. terminação da cadeia}}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}} \times M_n\text{LA} + M_n\text{OH}$$

#### 4.11.8.4 Seletividade ( $Pr$ e $Pm$ )<sup>52</sup>

As amostras de PLA obtidas com o monômero *rac*-lactídeo foram analisadas por RMN de  $^1\text{H}$  desacoplado na região dos grupos metilas para se verificar a probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta ( $Pr$ ) ou a probabilidade de ligação *meso* para dois centros quirais consecutivos ( $Pm$ ). A concentração da tétrade *rmr* foi determinada a partir da sua integral dividida pela soma da integral das tétrades ( $rmr + rmm/mmr + mmr/rmm + mmm + mrm$ ). Após o cálculo foi efetuado através das fórmulas abaixo:

$$Pr = \sqrt{2 \times [rmr]}$$

$$Pr + Pm = 1$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES

Os pré-ligantes do tipo imina-pirrol e imina-fenolato, representados na Figura 56, atraíram interesse devido à viabilidade e à vantajosa flexibilidade para se introduzirem características estéricas e eletrônicas, conforme necessário, para a obtenção de catalisadores eficientes em polimerização.<sup>129</sup>

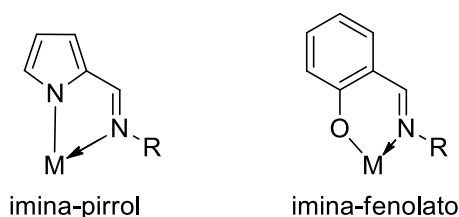


Figura 56. Representação de pré-ligantes do tipo imina-pirrol e imina-fenolato.<sup>129</sup>

Considerando a experiência do grupo no preparo e caracterização desses ligantes, imina-pirrol e imina-fenolato, aplicados no desenvolvimento de catalisadores de Cr<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup> e Zr<sup>IV</sup><sup>29,30</sup>, planejamos a síntese e a caracterização de novos catalisadores contendo centro metálico Zn<sup>II</sup> e Al<sup>III</sup>. Prevê-se que esses ligantes podem conferir estabilidade ao centro metálico, bem como a formação de catalisadores mononucleares, em vez de dímeros.

#### 5.1.1 Pré-ligantes imina-pirrol

A rota geral para a síntese dos pré-ligantes imina-pirrol L1H-L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>) está apresentada na Figura 57. Esses compostos foram sintetizados *via* reação de condensação da base de Schiff envolvendo a amina primária correspondente e pirrol-2-carboxialdeído ou 5-*tert*-butil-pirrol-2-carboxialdeído, em etanol a 65 °C por 72 h. A purificação mediante consecutivas lavagens com pentano a temperatura ambiente levou à obtenção dos produtos puros na forma de sólidos marrons e em rendimentos de moderado a bons (53-87%), e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno. Tais produtos foram caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e análise elementar.

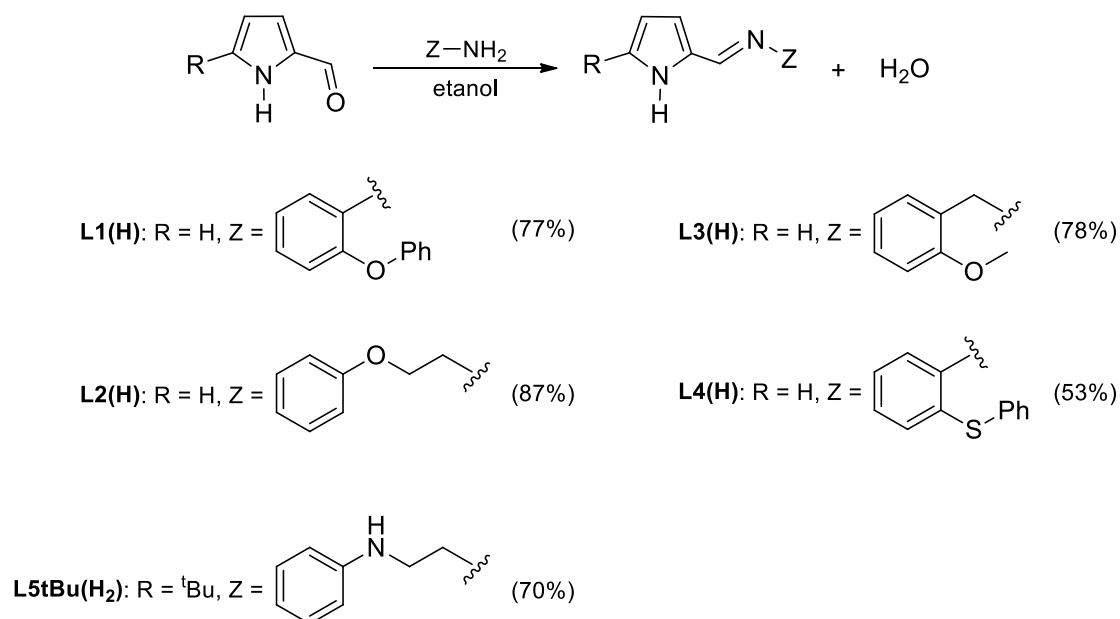


Figura 57. Rota geral de síntese dos pré-ligantes imina-pirrol L1H- L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>).<sup>29a,b</sup>

Em geral, os espectros de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) indicaram a formação dos produtos desejados, principalmente pelo aparecimento de um singlete na região de δ 7,61-7,99 ppm, atribuído ao H da ligação C=N. Os espectros de RMN <sup>13</sup>C apresentaram o pico decorrente da formação da ligação CH=N na região de δ 150,40-153,94 ppm. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos pré-ligantes encontram-se em *Anexos* (Figuras A1-A10).

Ainda, conforme observado na Tabela III, os resultados da análise elementar de C, H e N (%) para L1(H)-L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>) concordam com os valores teóricos calculados admitindo a eficiência das reações e a pureza dos produtos.

Tabela III. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L1H-L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>).

	Valor Teórico (%)			Valor Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>L1(H)</b>	77,84	5,38	10,68	77,26	5,09	10,69
<b>L2(H)</b>	72,87	6,59	13,07	72,55	7,02	13,06
<b>L3(H)</b>	72,87	6,59	13,07	72,81	6,68	13,20
<b>L4(H)</b>	73,35	5,07	10,06	73,05	5,06	10,02
<b>L5<sup>tBu</sup>(H<sub>2</sub>)</b>	75,80	8,61	15,60	75,66	8,30	15,22

### 5.1.2 Pré-ligantes imina-fenolato

A rota geral para a síntese dos pré-ligantes imina-fenolato L6(H)-L8(H) está apresentada na Figura 58. Esses compostos também foram sintetizados *via* reação de condensação da base de Schiff envolvendo a amina primária correspondente e 3,5-*di-tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído, em tolueno a temperatura de refluxo por 2 h. A recristalização em pentano a -20 °C levou à obtenção dos produtos puros na forma de sólidos amarelos e em bons rendimentos (64-80%), que são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno e em hexano. Esses pré-ligantes foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e análise elementar.

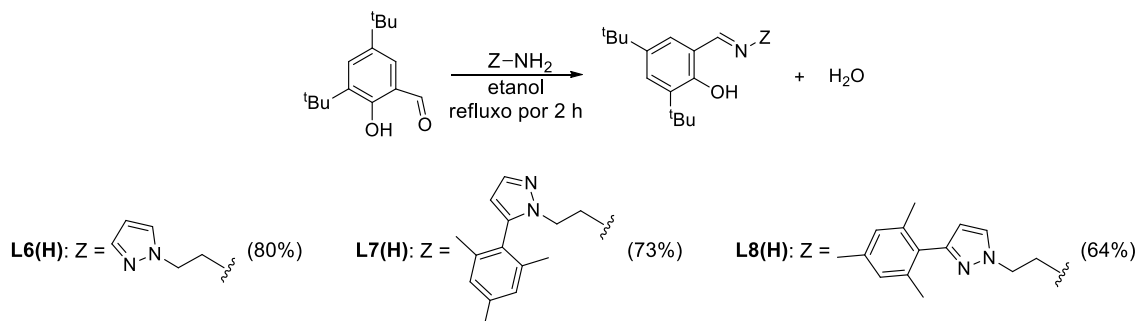


Figura 58. Rota geral de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato L6(H)-L8(H).<sup>30,126</sup>

De modo geral, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) exibiram um singlete na região de  $\delta$  7,54-7,87 ppm atribuído ao H da ligação C=N indicando a formação dos produtos desejados. Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , na região de  $\delta$  168,34-168,52 ppm fo observado o pico decorrente da formação da ligação CH=N. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos pré-ligantes encontram-se em *Anexos* (Figuras A11-A16).

Além disso, os resultados da análise elementar de C, H e N (%) para L7(H) e L8(H) concordam com os valores teóricos calculados ratificando a eficiência das reações e a pureza dos produtos Tabela IV.

Tabela IV. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L7(H)-L8(H).

	Valor Teórico (%)			Valor Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>L7(H)</b>	78,16	8,82	9,43	77,92	8,93	9,46
<b>L8(H)</b>	78,16	8,82	9,43	77,24	9,07	9,17

## 5.2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Zn<sup>II</sup> BIS-IMINA-PIRROL E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO *rac*-LACTÍDEO

### 5.2.1 Preparação dos catalisadores Zn1-Zn4

Na literatura, se observa que reações estequiométricas entre o pré-ligante de interesse e uma fonte do metal zinco (ZnMe<sub>2</sub> ou ZnEt<sub>2</sub>), agindo tanto como uma base quanto uma fonte de metal), em temperatura ambiente, levam à obtenção de catalisadores Zn-alquil.<sup>130,131</sup> Buscando obter esse tipo de composto, foram feitas diversas condições de síntese em razões estequiométricas entre o pré-ligante apropriado e ZnEt<sub>2</sub>, em tolueno a temperatura ambiente, porém, resultando sempre na formação de compostos de Zn<sup>II</sup> bis-ligante em baixo rendimento.

Buscando melhorar os rendimentos, as sínteses entre ZnEt<sub>2</sub> e 2 equivalentes do pré-ligante correspondente, L1(H)-L4(H), em tolueno a temperatura ambiente por 2 h, procederam com a eliminação de etano como subproduto e subsequente formação de catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante **Zn1-Zn4**<sup>‡</sup> em rendimentos de moderado a bons (52-85%) após a purificação em pentano. A rota geral de síntese para os novos catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-pirrol está apresentada na Figura 59. Esses foram isolados como sólidos que exibiram coloração variando entre amarelo (**Zn1**), marrom (**Zn2** e **Zn3**) e verde escuro (**Zn4**). Também mostraram ser solúveis em benzeno, tolueno e éter etílico; **Zn1** e **Zn4** são ligeiramente solúveis em solventes como pentano e hexano. Todos os compostos são altamente instáveis ao ar e a umidade, decompondo-se rapidamente quando expostos a essas condições. As estruturas foram deduzidas com

<sup>‡</sup>Os catalisadores foram referenciados por meio de um número arábico sempre correspondente àquele usado para referenciar o pré-ligante utilizado na respectiva síntese. Por exemplo, o catalisador Zn1 foi sintetizado a partir do pré-ligante L1(H).



base em análise elementar, espectroscopia de RMN, difração de raios X em monocristal (**Zn1** e **Zn3**) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (**Zn2**).

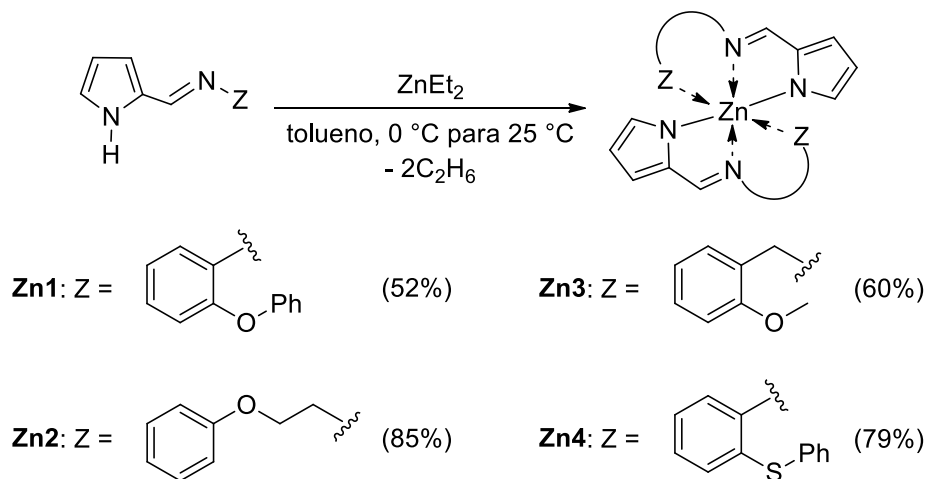


Figura 59. Rota geral de síntese dos catalisadores de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-imina-pirrol **Zn1-Zn4**.

### 5.2.2 Caracterização em solução por espectroscopia de RMN e análise elementar

A caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos catalisadores foi realizada em benzeno deuterado seco ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) a temperatura ambiente.

Inicialmente, os produtos sintetizados **Zn1-Zn4** foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$ . De forma geral, os espectros demonstraram a ausência dos picos referentes ao H do  $\text{NH}_{\text{pirrol}}$ , indicando sua desprotonação e subsequente ligação do átomo doador ao centro metálico. A ausência dos picos indicativos a  $2\text{CH}_3\text{CH}_2-$  ligados ao centro metálico de zinco, indica que as reações procederam *via* eliminação de 2 equivalentes de etano formando compostos bis-ligante. Também, o H da ligação  $\text{CH}=\text{N}$  foi significativamente deslocado para campo alto (entre  $\delta$  0,17-0,37 ppm) quando comparado à sua posição no ligante livre correspondente. Esse resultado é consistente com a coordenação do átomo  $\text{C}=\text{N}$  ao centro metálico.

Em particular, nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos **Zn2** e **Zn3**, o deslocamento dos hidrogênios em  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$  (**Zn2**) e  $\text{OCH}_3$  (**Zn3**) para campo alto em relação às suas posições no ligante livre (**Zn2**:  $\delta$  3,55 ppm e  $\delta$  3,86 ppm para  $\delta$  3,14 ppm e  $\delta$  3,46 ppm; **Zn3**:  $\delta$  3,28 ppm para  $\delta$  3,07 ppm) sugeriu fortemente que o átomo doador de oxigênio interagiu com o centro metálico de zinco. Nos catalisadores **Zn1** e **Zn4** ocorreram deslocamentos consideráveis dos hidrogênios aromáticos, indicando a

coordenação do terceiro átomo doador (O e S, respectivamente). Além disso, cada espectro de RMN exibiu um único conjunto de picos, implicando que as duas moléculas de ligante apresentaram o mesmo modo de coordenação. A partir dessas observações foram propostas as estruturas representadas na Figura 60. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de todos os catalisadores estão exibidos nas Figuras 61 (**Zn1**); 62 (**Zn2**); 63 (**Zn3**) e 64 (**Zn4**) com integrações correspondentes a 26 hidrogênios.

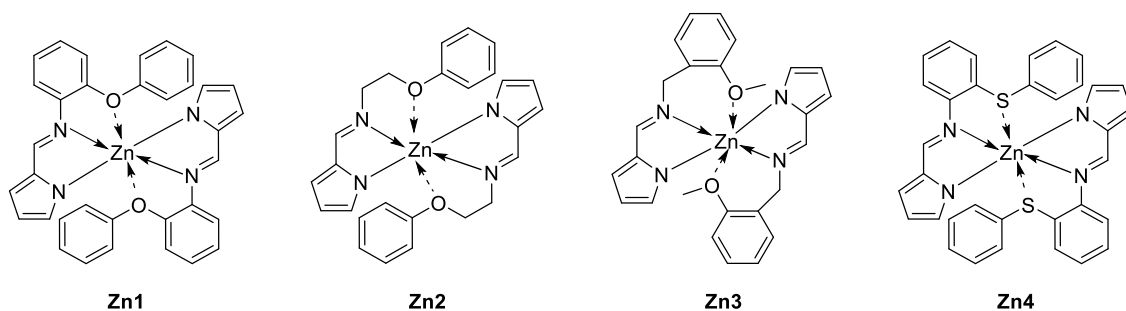


Figura 60. Estruturas propostas para os catalisadores de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-imina-pirrol **Zn1-Zn4**.

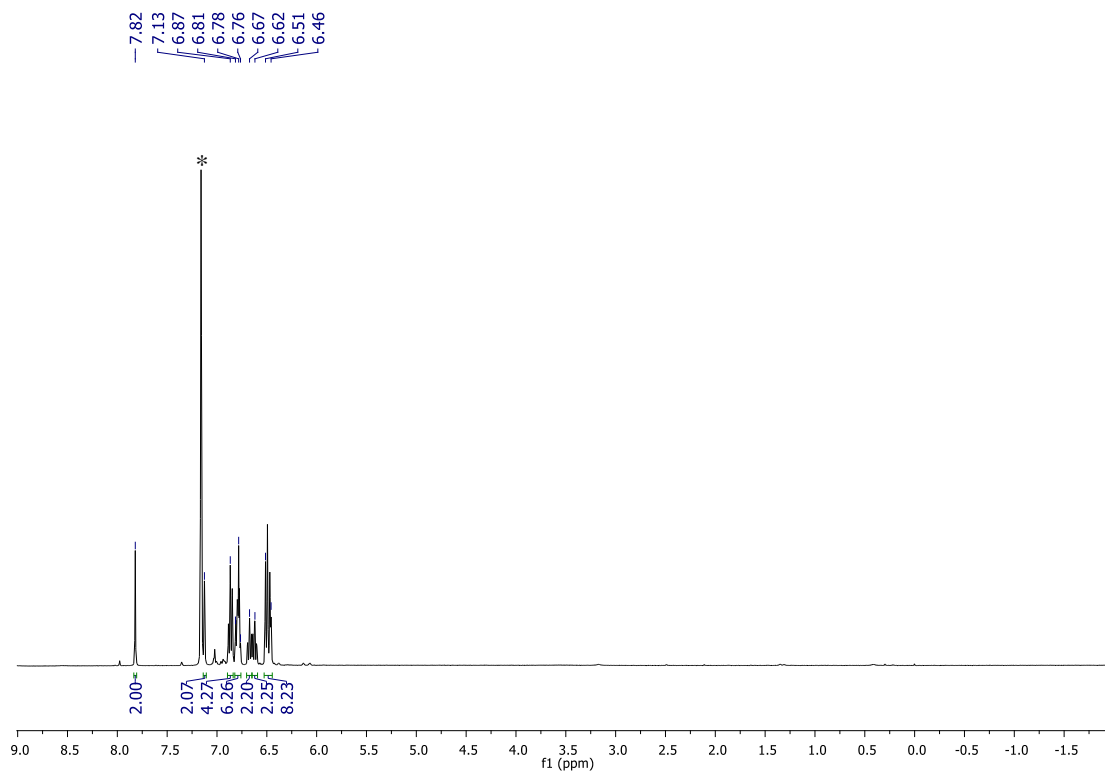


Figura 61. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **Zn1**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

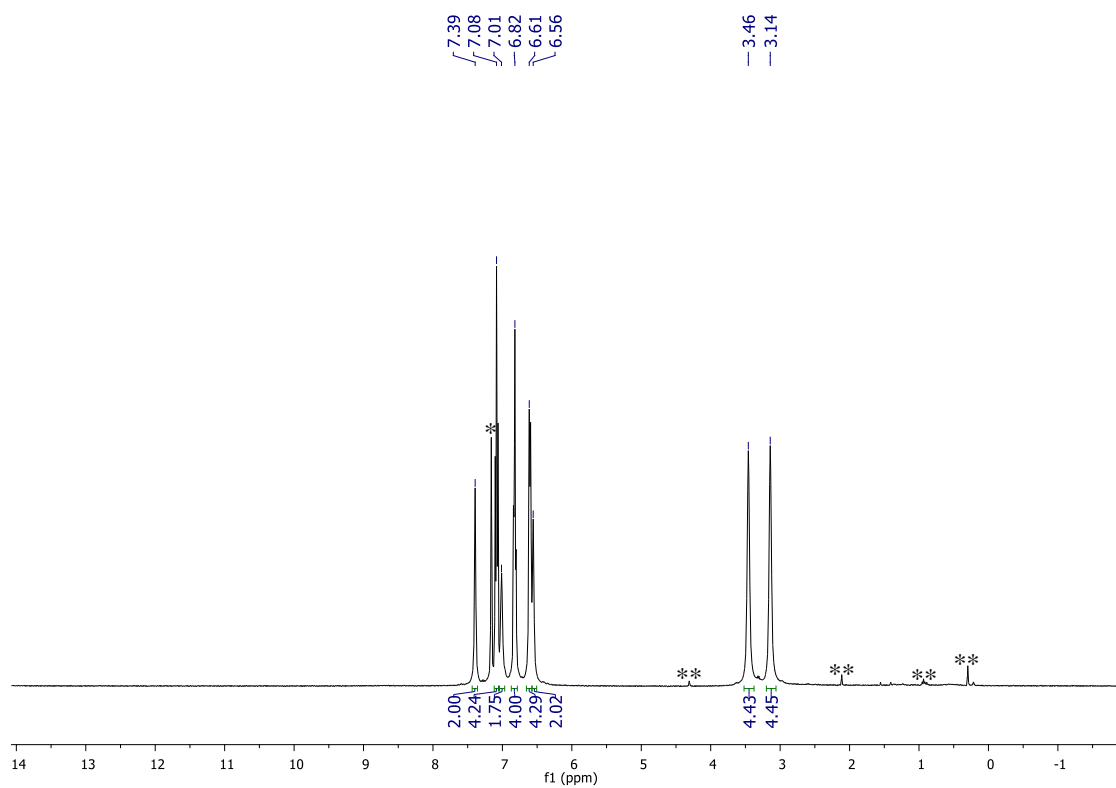


Figura 62. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **Zn2**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual. **\*\***Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn2** em solução, solvente e silicone residual.

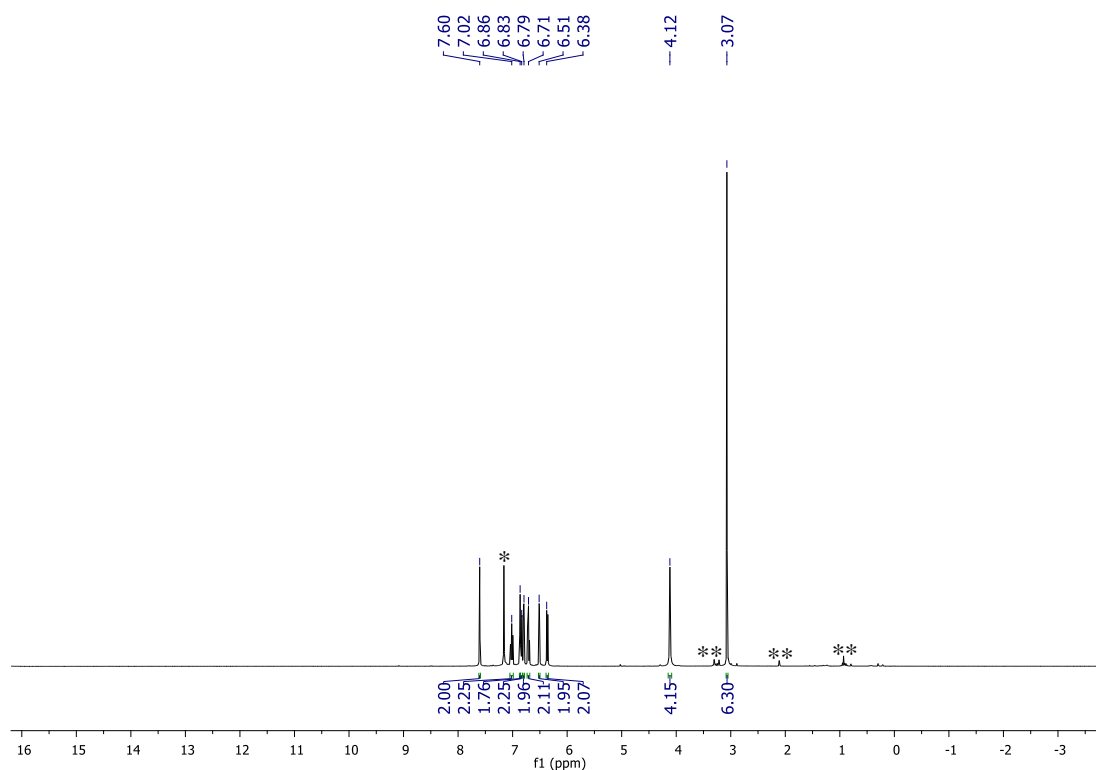


Figura 63. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn3**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn3** em solução, solvente e silicone residual.

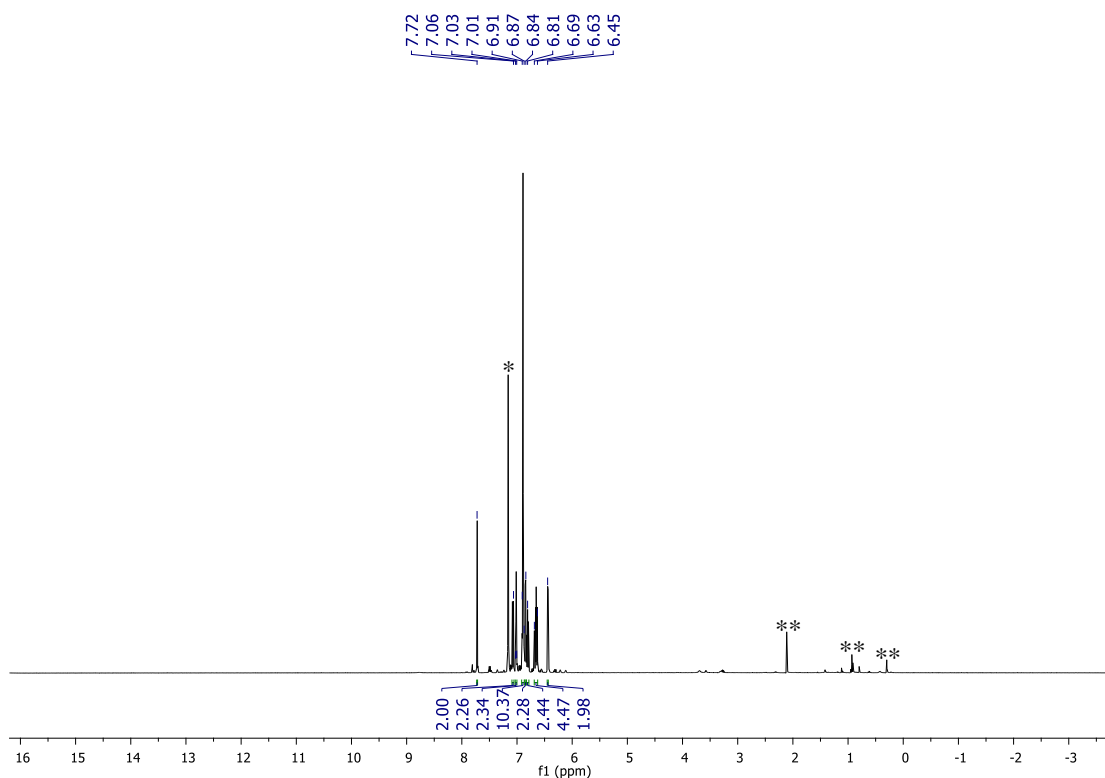


Figura 64. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn4**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual, \*\*solvente e silicone residual.

Experimentos em duas dimensões como COSY, HSQC e HMBC também foram realizados para ajudar na elucidação estrutural e na atribuição completa dos picos, bem como para avaliar o comportamento desses compostos em solução. A seguir, como exemplo demonstrativo será discutido em maiores detalhes os espectros bidimensionais de RMN COSY,  $^{13}\text{C}$ , HSQC e HMBC, nessa ordem, para o catalisador **Zn3**. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC e HMBC para os demais catalisadores encontram-se em *Anexos* (Figuras A17-A28).

As atribuições de RMN  $^1\text{H}$  realizadas para esse catalisador foram confirmadas através do espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figura 65), principalmente para os hidrogênios  $\text{H}^3$ (pirrol). Nesse experimento, constatou-se que os hidrogênios  $\text{H}^4$ (pirrol) em  $\delta$  6,51 ppm possuem acoplamento com os hidrogênios em  $\delta$  6,79 ppm, indicando que esse pico representa os hidrogênios  $\text{H}^5$ (pirrol). Como ocorreram acoplamentos entre os hidrogênios em  $\delta$  6,38 ppm,  $\delta$  6,71 ppm e  $\delta$  7,02 ppm, atribuídos ao grupo metoxibenzil ( $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{12}$  e  $\text{H}^{11}$ , respectivamente), concluiu-se que os hidrogênios  $\text{H}^3$ (pirrol) correspondem ao pico em  $\delta$  6,86 ppm.

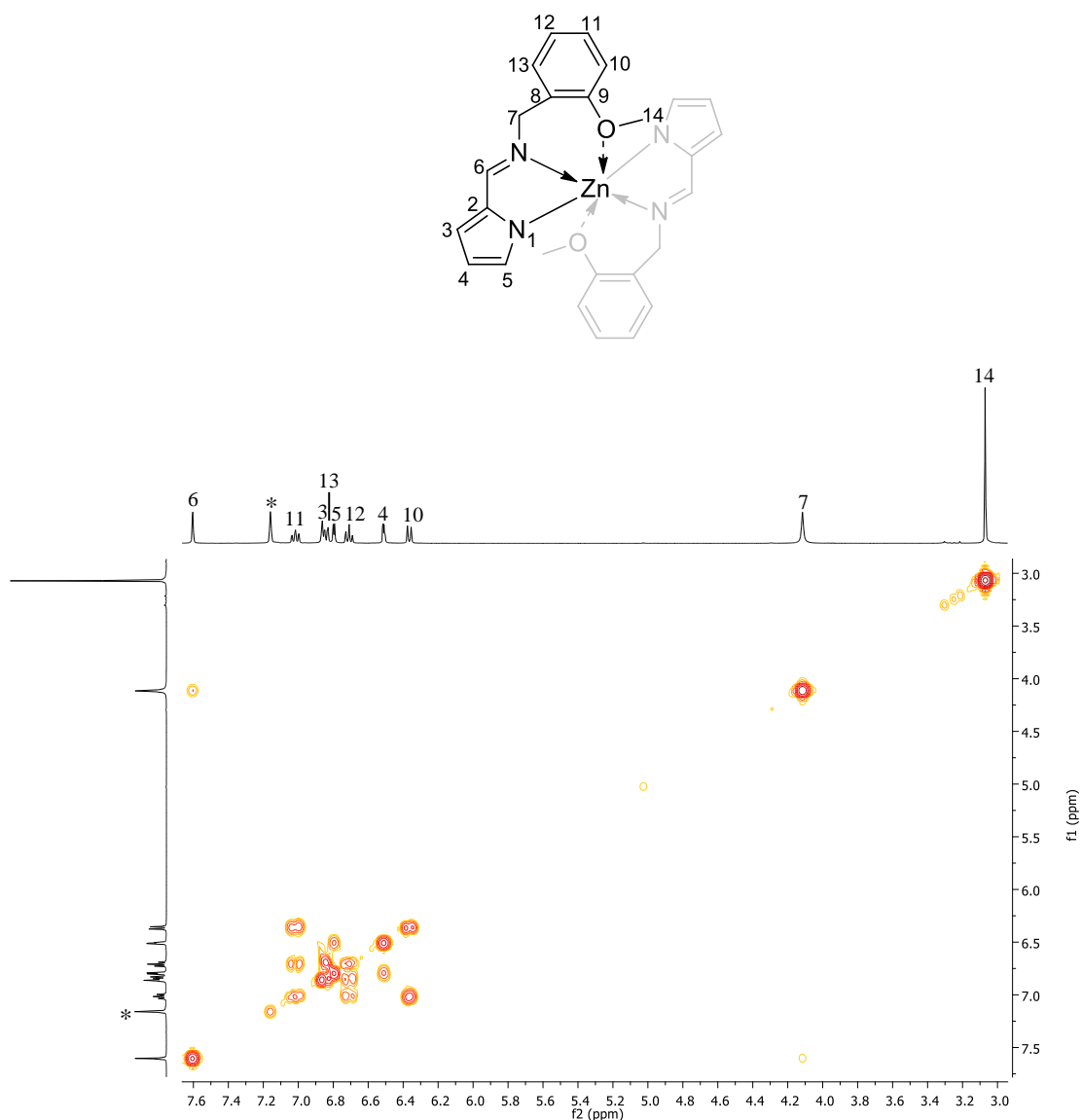


Figura 65. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn3**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 66) cabe destacar que os carbonos da ligação  $\text{H}_3\text{C-O}$  deslocaram para campo alto em relação à posição no ligante livre ( $\delta$  54,81 ppm *versus*  $\delta$  54,43 ppm; *ver Anexos*, Figura A6), sugerindo também a interação do átomo de oxigênio com o centro metálico. A atribuição dos demais carbonos, com os respectivos hidrogênios, bem como a identificação dos carbonos quaternários ( $\text{C}^*$ ) foram realizadas com o auxílio do espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 67).

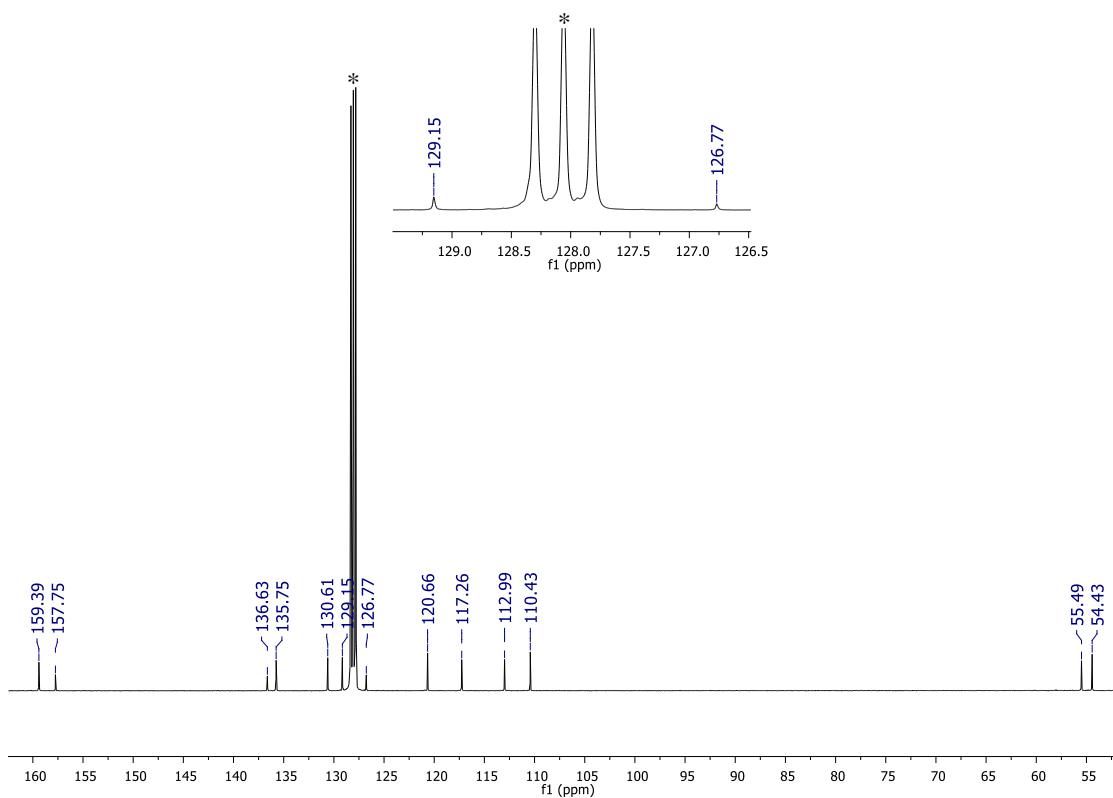


Figura 66. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn3**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

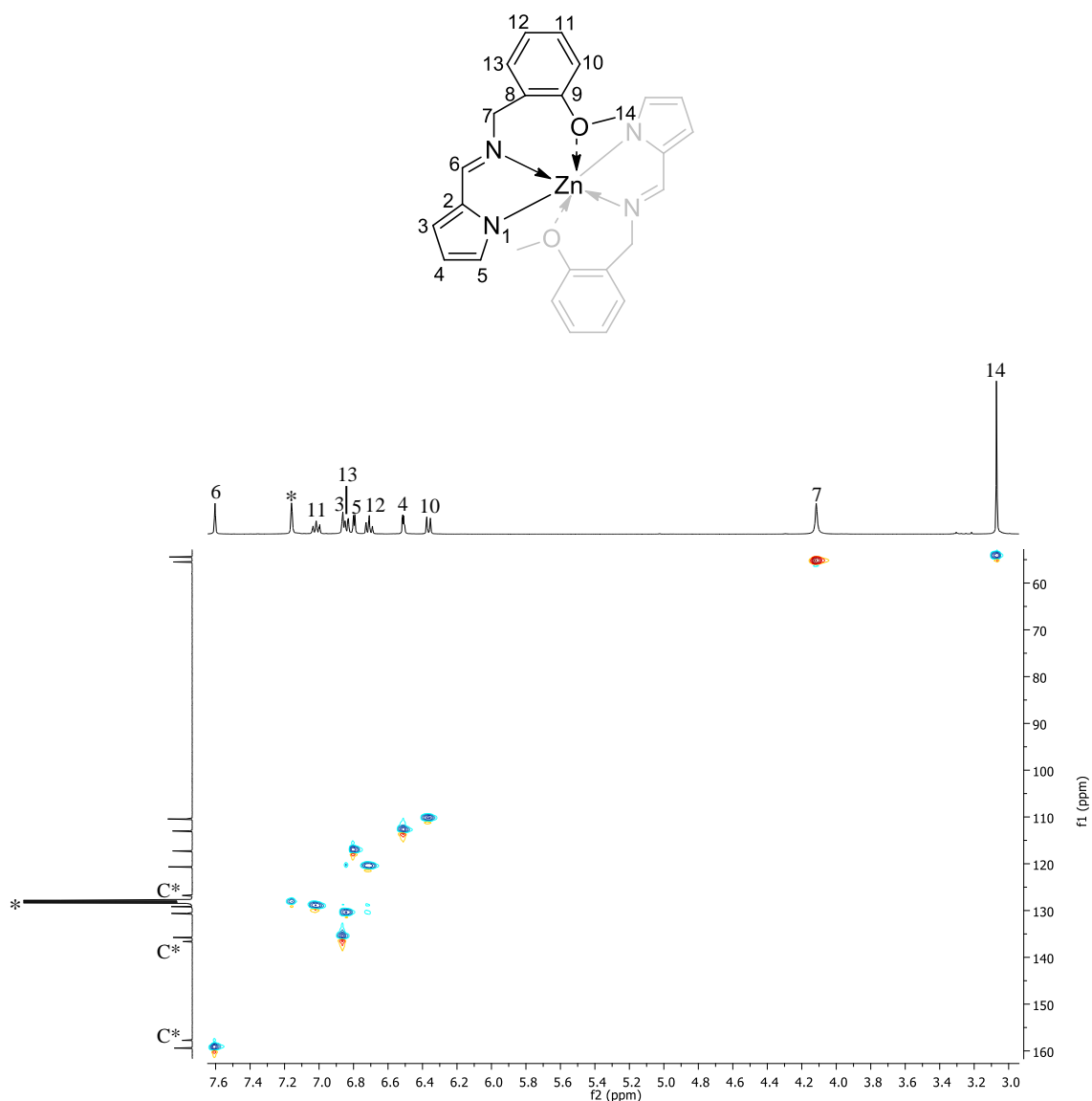


Figura 67. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 100 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn3**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

Para a atribuição dos carbonos quaternários recorreu-se aos dados obtidos a partir do espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 68). Foi possível verificar a correlação do pico em  $\delta$  136,63 ppm com os hidrogênios  $\text{H}^3$  ( $\delta$  6,86 ppm) do grupo pirrol e da ligação  $\text{CH}=\text{N}$  em  $\delta$  7,60 ppm, admitindo que esse corresponde aos carbonos quaternários  $\text{C}^2$ . O pico em  $\delta$  126,77 ppm demonstra correlação com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  4,12 ppm) e os aromáticos  $\text{H}^{10}$  e  $\text{H}^{12}$  ( $\delta$  6,38 ppm e  $\delta$  6,71 ppm, respectivamente), e assim, foi atribuído aos carbonos  $\text{C}^8$ . E por fim, a correlação do carbono em  $\delta$  157,75 ppm com os hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e com os aromáticos  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{13}$  ( $\delta$  6,83 ppm) e  $\text{H}^{11}$  ( $\delta$  7,02 ppm), confirma que esse representa os carbonos  $\text{C}^9$ .



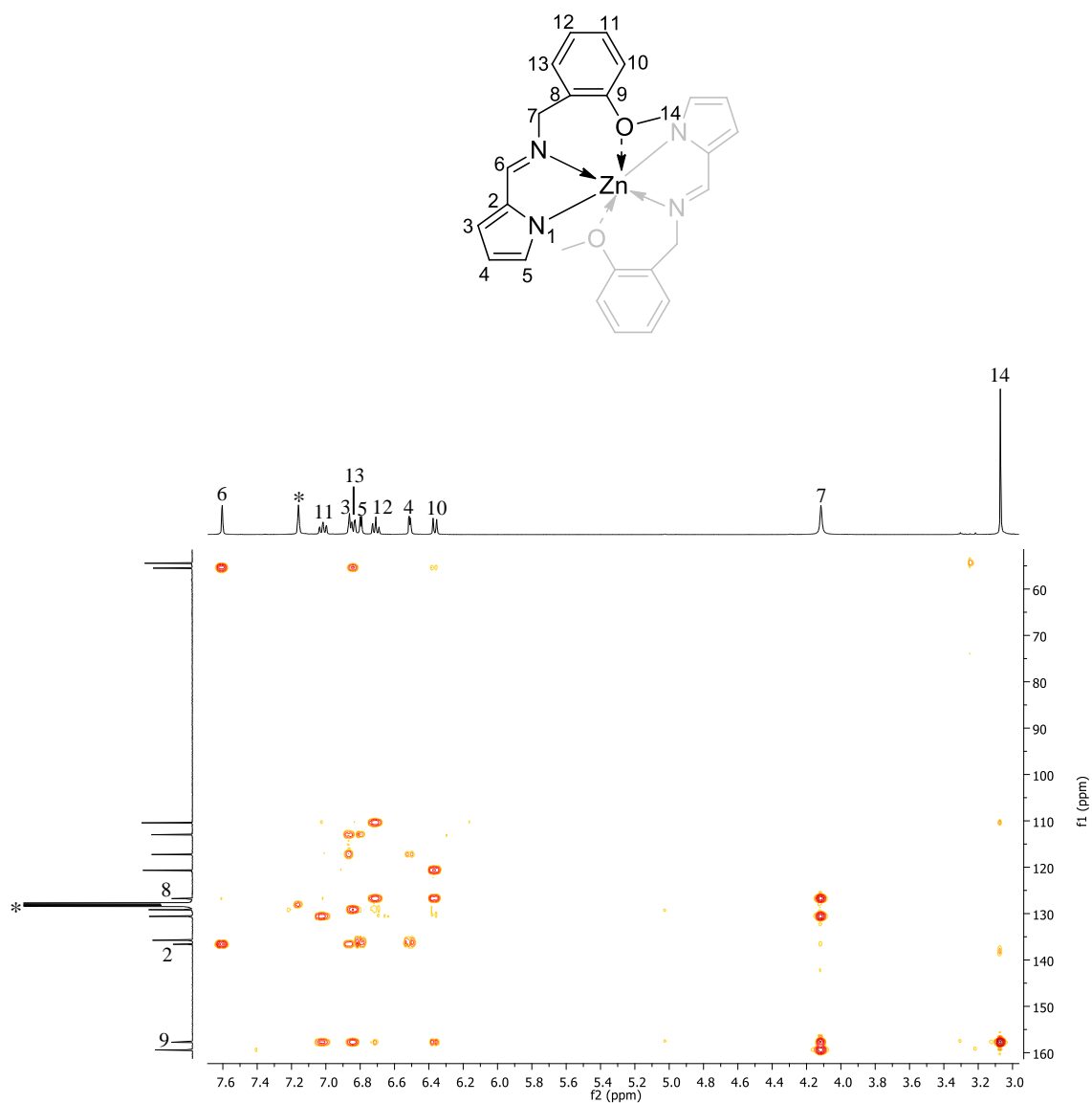


Figura 68. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 100 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn3**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

Ainda, conforme observado na Tabela V, os resultados da análise elementar de C, H e N (%) demonstram a eficiência do método de síntese e corroboram com os valores teóricos calculados para **Zn1-Zn4** com base nas estruturas propostas.

Tabela V. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos catalisadores **Zn1-Zn4**.

	Valor Teórico (%)			Valor Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>Zn1</b>	69,45	4,46	9,53	69,05	4,35	9,30
<b>Zn2</b>	63,49	5,33	11,39	63,11	5,07	11,01
<b>Zn3</b>	63,49	5,33	11,39	63,65	5,42	11,28
<b>Zn4</b>	65,85	4,23	9,04	65,32	3,97	8,81

### 5.2.3 Caracterização no estado sólido por difração de raios X em monocristal

A técnica de difração de raios X em monocristal de um catalisador fornece a geometria de coordenação dos átomos doadores ao redor do centro metálico, as distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações, tornando-se uma análise muito eficiente para se determinar a estrutura precisa da molécula de interesse.<sup>132</sup>

Para esta série de catalisadores de Zn<sup>II</sup>, a determinação da estrutura foi possível para os compostos **Zn1** e **Zn3**, onde monocristais aptos para a análise foram obtidos por meio da evaporação lenta do solvente a partir de uma solução saturada de diclorometano e éter etílico, respectivamente, a temperatura ambiente. As Figuras 69 e 70 apresentam a estrutura molecular, alguns dos principais comprimentos e ângulos de ligação para as moléculas **Zn1** e **Zn3**, nesta ordem. Os dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das duas estruturas cristalinas estão reportados na Tabela VI.

A análise da estrutura molecular do catalisador **Zn1** (Figura 69) demonstrou que o centro metálico de zinco adota uma geometria *pseudo*-octaédrica, se levarmos em conta as fracas interações entre os átomos de Z-O. Na esfera de coordenação, os átomos doadores C=N estão em posição *trans*, enquanto que os átomos dos grupos N<sub>pirrol</sub> e PhO estão em posição *cis*. As distâncias de ligação entre Zn-N(2)<sub>pirrol</sub> (2,0060(11) Å) e Zn-N(4)<sub>pirrol</sub> (2,0113(12) Å) e Zn-N(1)<sub>imina</sub> (2,0665(11) Å), Zn(1)-N(3)<sub>imina</sub> (2,0622(12) Å) foram menores que a soma do raio covalente e similares às distâncias reportadas anteriormente para outros catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-pirrol.<sup>94a,133</sup> No entanto, as distâncias de ligação entre Zn-O(1) e Zn-O(2), 2,5389(13) Å e 2,6434(12) Å, respectivamente, foram maiores que a soma do raio covalente (1,95 Å) e menores que a soma do raio de Van der Waals (2,91 Å) dos elementos, indicando a existência de uma fraca interação entre os átomos de oxigênio e o centro metálico. Além disso, essas

distâncias de ligação foram maiores do que as observadas em outros catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo ligantes  $\beta$ -cetiminato<sup>134</sup> e bis-salicilaldiminato.<sup>13,135</sup> Também, os ângulos de ligação entre os ligantes e o átomo metálico na esfera de coordenação (N(1)-Zn-N(3) 138,40(5)° e N(2)-Zn-N(4) 116,88(5)°), bem como outros ângulos e comprimento de ligação, confirmaram a geometria *pseudo*-octaédrica para o átomo central de zinco.

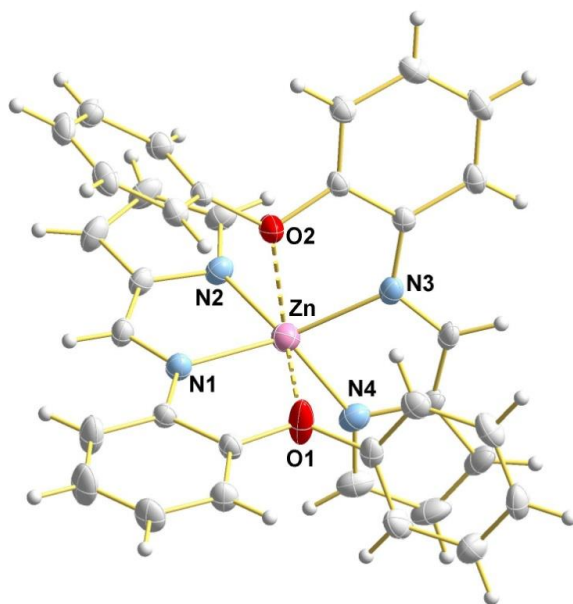


Figura 69. Estrutura molecular do catalisador **Zn1**. As elipsóides térmicas foram representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zn-N(1) = 2,0665(11); Zn-N(2) = 2,0060(11); Zn-N(3) = 2,0622(12); Zn-N(4) = 2,0113(12); Zn-O(1) = 2,5389(13); Zn-O(2) = 2,6434(12); N(1)-Zn-N(2) = 83,12(4); N(1)-Zn-N(4) = 121,75(5); N(1)-Zn-N(3) = 138,40(5); N(2)-Zn-N(3) = 116,80(5); N(2)-Zn-N(4) = 116,88(5); N(3)-Zn-N(4) = 83,27(5).

Para o catalisador **Zn3** (Figura 70), a análise de difração de raios X em monocristal revelou o centro metálico de zinco coordenado em quatro pontos por duas moléculas de ligante imina-pirrol, através dos átomos de N, exibindo uma geometria tetraédrica levemente distorcida. As distâncias de ligação entre Zn-N(2)<sub>pirrol</sub> (1,974(3) Å), Zn-N(3)<sub>pirrol</sub> (1,962(4) Å), Zn-N(1)<sub>imina</sub> (2,037(4) Å) e Zn-N(4)<sub>imina</sub> (2,043(3) Å) foram menores do que para o catalisador **Zn1** e estão em conformidade com as distâncias de ligação reportadas anteriormente para outros catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo ligante bis-imina-pirrol.<sup>136</sup> Além disso, os ângulos de ligação entre os ligantes e o átomo metálico na esfera de coordenação, 126,97(14)° para N(1)-Zn-N(4) e

127,58(15)° para N(2)-Zn-N(3), corroboram com a geometria tetraédrica levemente distorcida para o átomo central de zinco. Em contraste ao catalisador **Zn1**, as distâncias de ligação entre os átomos de Z-O nessa estrutura foram maiores do que a soma do raio covalente dos elementos (Zn-O1 3,5993(22) Å e Zn-O 25,8763(23) Å), indicando que os átomos de oxigênio do grupo metóxi não se ligaram ao átomo de zinco.

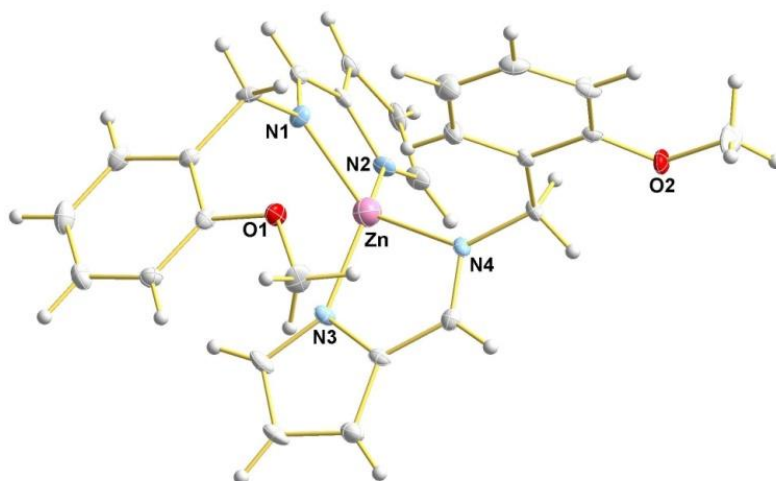


Figura 70. Estrutura molecular do catalisador **Zn3**. As elipsóides térmicas foram representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zn-N(1) = 2,037(4); Zn-N(2) = 1,974(3); Zn-N(3) = 1,962(4); Zn-N(4) = 2,043(3); N(1)-Zn-N(2) = 85,18(14); N(1)-Zn-N(3) = 118,76(12); N(1)-Zn-N(4) = 126,97(14); N(2)-Zn-N(3) = 127,58(15); N(2)-Zn-N(4) = 118,33(13); N(3)-Zn-N(4) = 85,24(14).

É importante ressaltar que, a análise de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) apontou o grupo  $\text{OCH}_3$  como um singleto em  $\delta$  3,07 ppm, deslocando-se ligeiramente para campo alto em relação ao ligante livre L3H ( $\delta$  3,28 ppm, em  $\text{C}_6\text{D}_6$  a temperatura ambiente), sugerindo a coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico de zinco quando em solução (*ver* Figuras 63 e A5).

Infelizmente, para os demais catalisadores, sucessivas tentativas de cristalização por evaporação do solvente, solvente/contrassolvente e resfriamento a baixa temperatura não foram bem-sucedidas. Na maioria das vezes havia formação de precipitado ou cristais que não difrataram o suficiente para uma coleta de dados. Contudo, os dados de RMN para **Zn2** e **Zn4** são consistentes com a formação das espécies propostas (*ver* Figura 60).

Tabela VI. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para **Zn1** e **Zn3**.

	<b>Zn1</b>	<b>Zn3</b>
Formula molecular	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	587,96	491,88
Temperatura (K)	173(2)	100(2)
Sistema cristalino	Triclinic	Orthorhombic
Grupo espacial	<i>P</i> (-1)	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	9,5615(4)	22,4911(14)
<i>b</i> (Å)	10,0382(4)	10,6781(6)
<i>c</i> (Å)	16,0379(9)	9,6480(6)
$\alpha$ (°)	94,6890(10)	90
$\beta$ (°)	93,0030(10)	90
$\gamma$ (°)	114,6120(10)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1388,43(11)	2317,1(2)
<i>Z</i>	2	4
Densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1,406	1,410
Coefficiente de abs. linear (mm <sup>-1</sup> )	0,923	0,581
<i>F</i> (000)	608	1024
Tamanho do cristal (mm)	0,25 x 0,20 x 0,15	0,31 x 0,12 x 0,05
Região de varredura angular (°)	2,246 - 35,985	2,075 - 24,414
Região de varredura dos índices ( <i>h, k, l</i> )	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Nº. de reflexões coletados	39575	46200
Nº. de reflexões independentes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12971(0.0393)	7732(0.0815)
Integralidade da medida (%)	100,0	99,7
Dados/restrições/parâmetros	12971 / 0 / 370	7732 / 1 / 301
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,669 and 0,747	0,839 and 0,969
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>a</sup>	0,0453	0,0451
w <i>R</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>a</sup>	0,0828	0,1268
<i>R</i> <sub>1</sub> (todos os dados) <sup>a</sup>	0,0961	0,0597
w <i>R</i> <sub>2</sub> (todos os dados) <sup>a</sup>	0,0948	0,1321
<i>S</i> on <i>F</i> <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1,000	1,016
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,566 and -0,561	0,619 and -0,948

<sup>a</sup> Conforme definido pelo programa SHELXL.<sup>128</sup>

## 5.2.4 Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray* (HRMS-ESI)

Em uma tentativa de se comprovar a formação das estruturas propostas para os catalisadores **Zn2** e **Zn4**, foram realizadas análises por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray* (HRMS-ESI).

Para o catalisador **Zn2**, a ionização foi acompanhada pela adição de um próton, formando o íon  $[(C_{13}H_{13}N_2O)_2Zn-H]^+$ . No espectro foi observado principalmente o pico molecular  $m/z = 491,1452$ , com fragmentos de massa e padrão isotópico correspondente (Figura 71, a). A massa foi determinada com uma variação na precisão de 5,0 ppm com relação ao padrão isotópico  $m/z = 491,1425$  (Figura 71, b). Outros picos também foram observados nos espectros, porém não foi possível identificar a fragmentação correspondente.

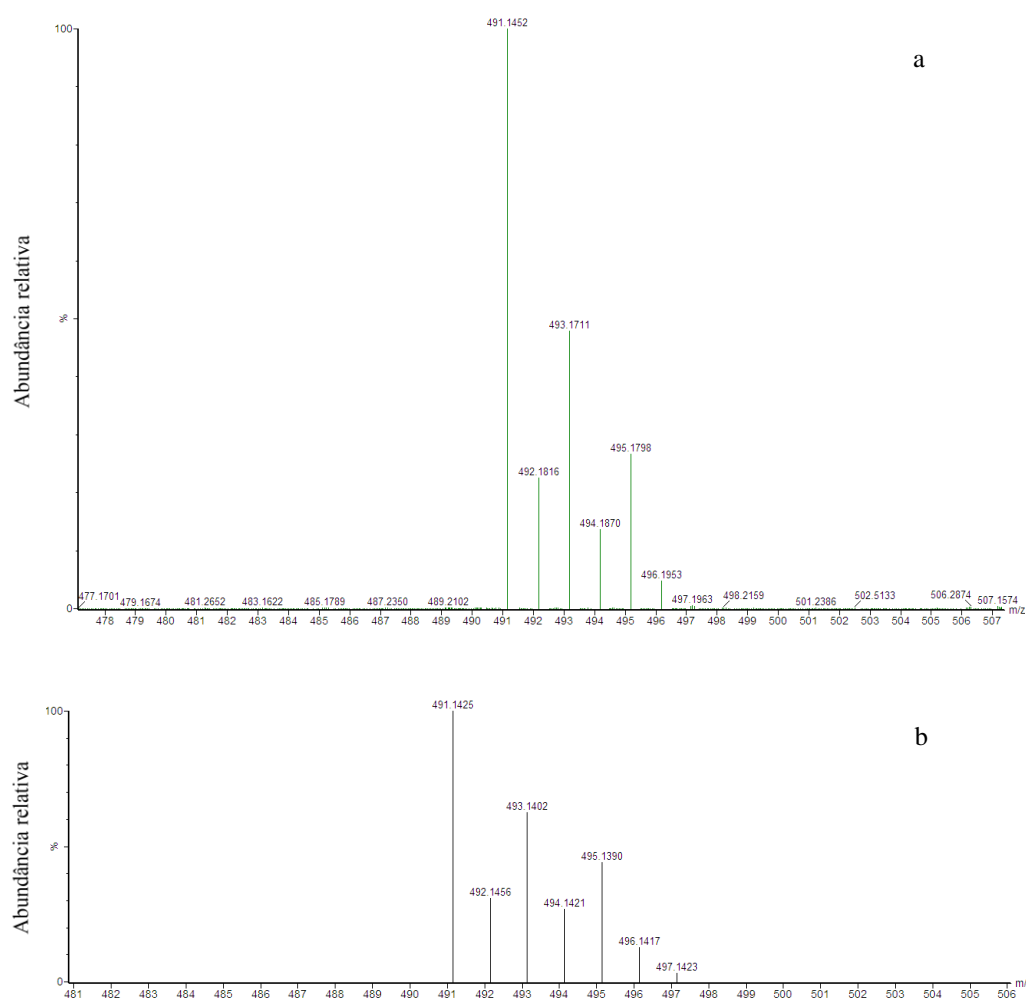


Figura 71. Espectro de massas de alta resolução do catalisador **Zn2** (a) e padrão isotópico (b). Condições: modo positivo em solução de metanol seco.

Diversas tentativas de análise por HRMS-ESI do catalisador **Zn4** em diferentes condições foram realizadas, mas não foi possível identificar o íon molecular de interesse ou qualquer outro pico correspondente a uma espécie contendo metal zinco.

### 5.2.5 Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo empregando **Zn1-Zn4**

A série de catalisadores **Zn1-Zn4** foi avaliada na PAA do monômero *rac*-lactídeo (Figura 72). As reações foram realizadas em solução de tolueno tanto a 80 °C quanto a 100 °C na presença de álcool benzílico como coiniciador/agente de transferência de cadeia. Além disso, foram realizadas reações em massa, ou seja, livres de solvente, a 130 °C. Todos os experimentos foram conduzidos na razão molar monômero:iniciador de [LA]0: [Zn]0 = 100:1, onde, em solução, as reações foram realizadas na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de *rac*-lactídeo. Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de <sup>1</sup>H e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela VII.

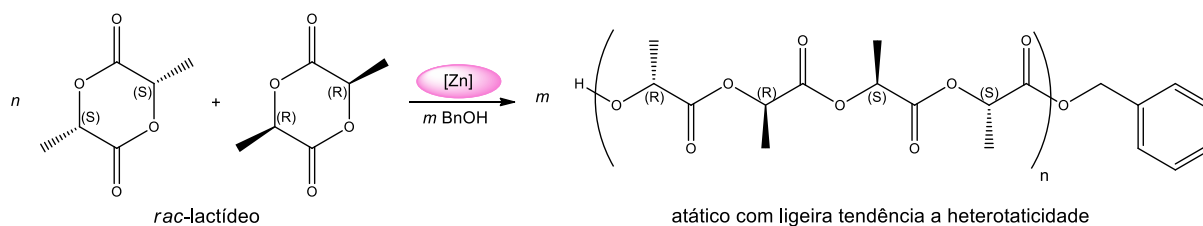


Figura 72. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelos catalisadores **Zn1-Zn4**.

Em estudos preliminares, o desempenho dos catalisadores **Zn1-Zn4** foi testado na ausência de álcool (entradas 1, 8, 13 e 18, Tabela VII). Quando a reação foi promovida pelo catalisador **Zn1**, a  $M_n, SEC$  (massa molar experimental determinada por SEC<sup>137</sup>) do PLA obtido foi maior do que  $M_n, teo$  (massa molar teórica calculada a partir da razão [LA]0: [Zn]0 e conversão), indicando uma iniciação lenta comparada a etapa de propagação.<sup>89,93,99</sup> Com os catalisadores **Zn2**, **Zn3** e **Zn4**, os valores de massa molar teórica e experimental corresponderam bem, apesar da ampla distribuição de massa molar observada com os catalisadores **Zn2** e **Zn3** ( $M_w/M_n > 2,0$ ), atribuído a uma iniciação ineficiente e/ou a reações secundárias (transesterificação inter e intramolecular).<sup>45</sup> Ainda, a conversão com **Zn4** foi menor do que com **Zn1** (34% versus 72%), sugerindo que o sistema catalítico pode ser influenciado pela natureza mole do átomo doador enxofre, comparado ao átomo de oxigênio,

que pode levar a estabilização do complexo de zinco, dificultando a coordenação do monômero, impedindo a formação da espécie ativa, monômero-**Zn4**, (entrada 18 *versus* 1, Tabela VII).

Tabela VII. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelos catalisadores **Zn1-Zn4**.<sup>a</sup>

entrada	catalisador	[LA]0: [M]0: [BnOH]0	T (°C)	t (h)	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>	Pr <sup>g</sup>
1	<b>Zn1</b>	100:1:0	80	96	72	10 490	24 900	nd	1,70	0,59
2	<b>Zn1</b>	100:1:1	80	96	>99	14 380	10 480	10 620	1,58	0,43
3	<b>Zn1</b>	100:1:5	80	48	69	2100	3470	2090	1,38	0,50
4	<b>Zn1</b>	100:1:10	80	24	68	1090	1740	1190	1,57	0,51
5	<b>Zn1</b>	100:1:1	100	24	46	6740	5290	5890	1,58	0,54
6	<b>Zn1</b>	100:1:1	100	48	65	9480	6230	6500	1,95	0,55
7 <sup>h</sup>	<b>Zn1</b>	100:1:1	130	1	69	10 060	15 110	9600	1,44	0,56
8	<b>Zn2</b>	100:1:0	80	48	85	12 360	11 080	nd	2,22	0,58
9	<b>Zn2</b>	100:1:1	80	48	97	14 090	10 590	13 040	1,92	0,59
10	<b>Zn2</b>	100:1:5	80	24	92	2760	2920	3240	1,67	0,55
11	<b>Zn2</b>	100:1:1	100	24	93	13520	9740	13 240	2,21	0,56
12 <sup>h</sup>	<b>Zn2</b>	100:1:1	130	1	94	13 660	16 630	19 390	1,92	0,58
13	<b>Zn3</b>	100:1:0	80	48	94	13 660	9300	nd	2,67	0,56
14	<b>Zn3</b>	100:1:1	80	48	92	13 370	9160	9750	1,65	0,59
15	<b>Zn3</b>	100:1:5	80	24	97	2910	3140	2970	1,46	0,57
16	<b>Zn3</b>	100:1:1	100	24	97	14 090	3320	13 370	5,81	0,50
17 <sup>h</sup>	<b>Zn3</b>	100:1:1	130	1	97	14 090	15 330	19 330	1,90	0,51
18	<b>Zn4</b>	100:1:0	80	96	34	5010	6100	nd	1,34	0,50
19	<b>Zn4</b>	100:1:1	80	96	64	9340	2400	9600	2,46	0,55
20	<b>Zn4</b>	100:1:5	80	48	68	2070	2060	2260	1,34	0,55
21	<b>Zn4</b>	100:1:10	80	48	42	720	740	760	1,38	0,50
22	<b>Zn4</b>	100:1:1	100	48	93	13 520	3690	12 880	2,42	0,55
23 <sup>h</sup>	<b>Zn4</b>	100:1:1	130	1	70	10 200	7290	9660	1,50	0,50

<sup>a</sup>Condições gerais: tolueno, [LA] = 1,0 mol L<sup>-1</sup> e Mn em g mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup>Mn teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn,teo = [LA]0/[OH]0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,LA + Mn,OH$ , com  $Mn,LA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$  e  $Mn,OH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . <sup>d</sup>Mn experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos)<sup>137</sup>. <sup>e</sup>Mn experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC. <sup>g</sup>Probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta, determinada por experimentos de RMN <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos metila. <sup>h</sup>Polimerização em massa.

Por outro lado, os resultados das reações promovidas pelos catalisadores **Zn1**, **Zn2** e **Zn3** associados com 1 equivalente de BnOH como coiniciador foram satisfatórios, ou seja, os valores de Mn experimentais ( $Mn,SEC$  e  $Mn,RMN$



determinada por RMN  $^1\text{H}$  levando-se em conta a terminação da cadeia) estão de acordo com os valores de  $Mn, teo$  (entradas 2, 9 e 14, Tabela VII). Ainda, a polimerização com **Zn1** ocorreu mais lentamente do que com **Zn2** e **Zn3**, requerendo 96 h a 80 °C para conversão quantitativa de 100 equivalentes do monômero *rac*-lactídeo. Portanto, esses resultados revelaram que a atividade de polimerização aumentou com a flexibilidade da estrutura do ligante, ou seja, a menor rigidez dos ligantes L2(H) e L3(H) deve favorecer a coordenação da molécula de lactídeo ao centro metálico e a formação da espécie ativa monômero- $\text{Zn}\{\text{ligante}\}$  necessária para que ocorra a reação. No entanto, quando a PAA foi promovida por **Zn4**, a conversão foi de 64% em 96 h de reação com  $Mn, SEC$ , significativamente menor do que o valor teórico, juntamente com ampla distribuição de massa molar ( $Mw/Mn = 2,46$ ; entrada 19, Tabela VII). Novamente, como observado para as reações na ausência de álcool, a conversão foi menor quando o átomo doador era o enxofre (entrada 2 *versus* 19, Tabela VII); a variação do átomo doador parece exercer uma forte influência no comportamento catalítico.

O aumento da temperatura de polimerização para 100 °C levou à alta conversão de monômero a polímero dentro de 24 h para **Zn2** e **Zn3** e de 48 h para **Zn4**, porém com substancial aumento das reações secundárias, como indicado pelos amplos valores de distribuição de massa molar. Contudo, os valores de  $Mn, SEC$  corresponderam bem aos valores de  $Mn, teo$  (entradas 11, 16 e 22, Tabela VII). Em comparação, o uso de **Zn1** com 1 equivalente de BnOH proporcionou um nível de controle similar da polimerização dentro de 24 h e de 48 h (entradas 5 e 6 *versus* 2, Tabela VII).

Para as polimerizações em massa (processo livre de solvente, 1 h a 130 °C), alta atividade catalítica foi alcançada em relação às polimerizações realizadas em solução. As reações utilizando **Zn1** e **Zn4** procederam com a mesma conversão (69% e 70%, entradas 7 e 23, respectivamente, Tabela VII). Também, essas polimerizações foram mais lentas comparadas àquelas com os iniciadores **Zn2** e **Zn3** (entradas 12 e 17, Tabela VII), que atingiram alta conversão com razoável distribuição de massa molar ( $Mw/Mn = 1,90-1,92$ ). Para essas reações, a maior atividade dos catalisadores **Zn2** e **Zn3** pode ser novamente atribuída a menor rigidez dos ligantes L2(H) e L3(H), em comparação a estereorrigidez dos ligantes nos catalisadores **Zn1** e **Zn4**.

Quando os compostos preparados foram avaliados na presença de um excesso de álcool benzílico (5 ou 10 equivalentes) como coiniciador/agente de transferência de cadeia, todos os sistemas binários foram mais eficientes em relação a atividade e controle do processo de polimerização. Em outras palavras, os valores de  $Mn, RMN$  dos

PLA permaneceram de acordo com os valores de  $Mn, teo$  (valor teórico determinado a partir da razão  $[La]_0: [OH]_0$  e conversão), assumindo que todas as moléculas de álcool atuaram no processo de polimerização como agentes de transferência de cadeia, com uma mudança rápida e reversível entre a cadeia polimérica em crescimento e a espécie inativa,  $HO-(PLA)_n-OR$ , (entradas 3, 4, 10, 15, 20 e 21, Tabela VII).<sup>38,42,138</sup> A diferença foi mais pronunciada quando o iniciador **Zn4** foi utilizado. Enquanto que na presença de 1 equivalente de álcool a distribuição de massa molar foi ampla (entrada 19, Tabela VII), a adição de um excesso de BnOH (5 ou 10 equivalentes) levou a um melhor controle de  $Mw/Mn$ , bem como dos valores de  $Mn$  teóricos e experimentais (entradas 20 e 21, Tabela VII). Embora o efeito do álcool mereça mais investigações, fica evidente que a combinação metal-ligante em **Zn4** ( $Zn-\{L4H\}$ ) também desempenhou um papel importante na formação da espécie ativa. Esses resultados demonstram que catalisadores baseados em ligantes contendo átomo doador de enxofre surgem como uma alternativa de pesquisa, já que são poucos os exemplos na literatura.<sup>101,102,139</sup>

As análises de RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C) dos polímeros obtidos em tais condições revelaram em  $\delta$  7,34 ppm a presença da extremidade da cadeia possuindo o grupo terminal  $C_6H_5CH_2O$ , proveniente do álcool benzílico introduzido (o pico referente aos hidrogênios da ligação  $C_6H_5CH_2O$  sai sobreposto ao pico do PLA na região de  $\delta$  5,11-5,26 ppm), e dos picos de baixa intensidade em  $\delta$  4,35 ppm referentes ao H em posição  $\alpha$  em relação à terminação OH ( $CH(OH)CH_3$ ), Figura 73.

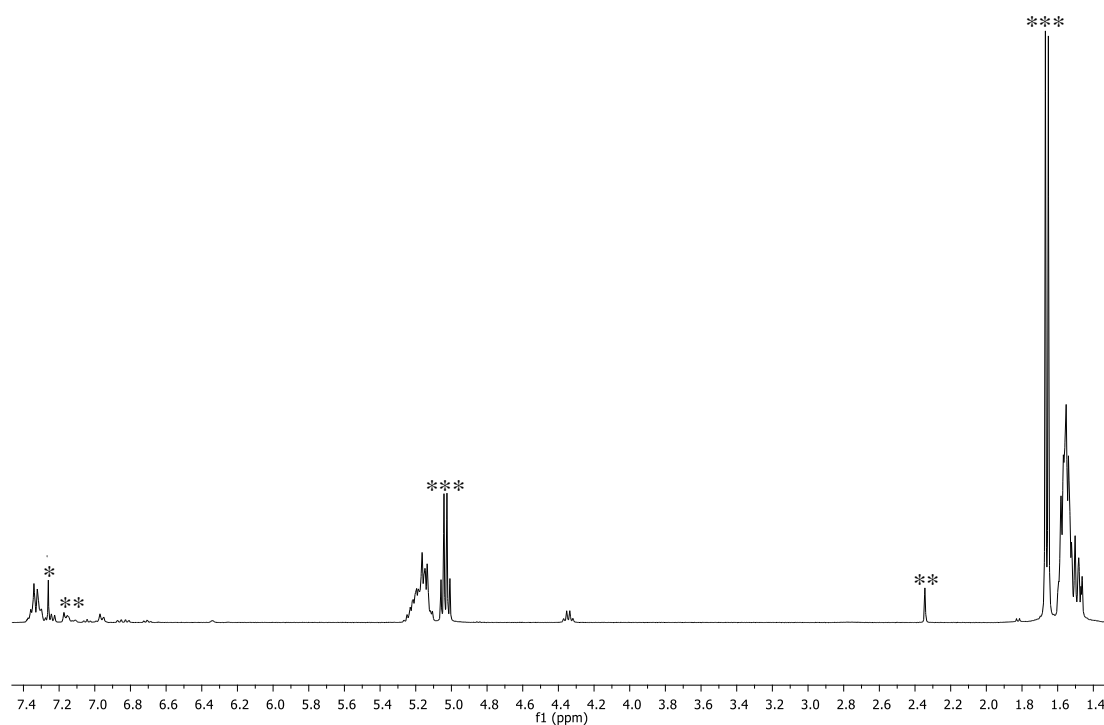


Figura 73. Reação RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador **Zn1** na presença de 10 equivalentes de BnOH a 80 °C em tolueno (entrada 4, Tabela VII). \* $\text{CDCl}_3$  residual, \*\*tolueno residual e \*\*\*monômero residual.

Apesar de numerosas tentativas, a formação esperada da terminação,  $\text{HO-(PLA)}_n\text{-OBn}$ , não pôde ser confirmada por MALDI-TOF MS devido à pobre qualidade dos dados. Em geral, os dados das polimerizações, juntamente com a ausência da reação entre Zn1 e 1 equivalente de BnOH (monitorado através de RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 2 h, 25 °C, Figura 74), sugeriram que a PAA ocorreu *via* mecanismo de “monômero ativado”. Assim, é proposto que os compostos de Zn atuaram como ácidos de Lewis ativando o monômero e o álcool benzílico como um nucleófilo externo: a PAA iniciou *via* ataque nucleofílico do BnOH em uma molécula  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -monômero ativado.<sup>42</sup>

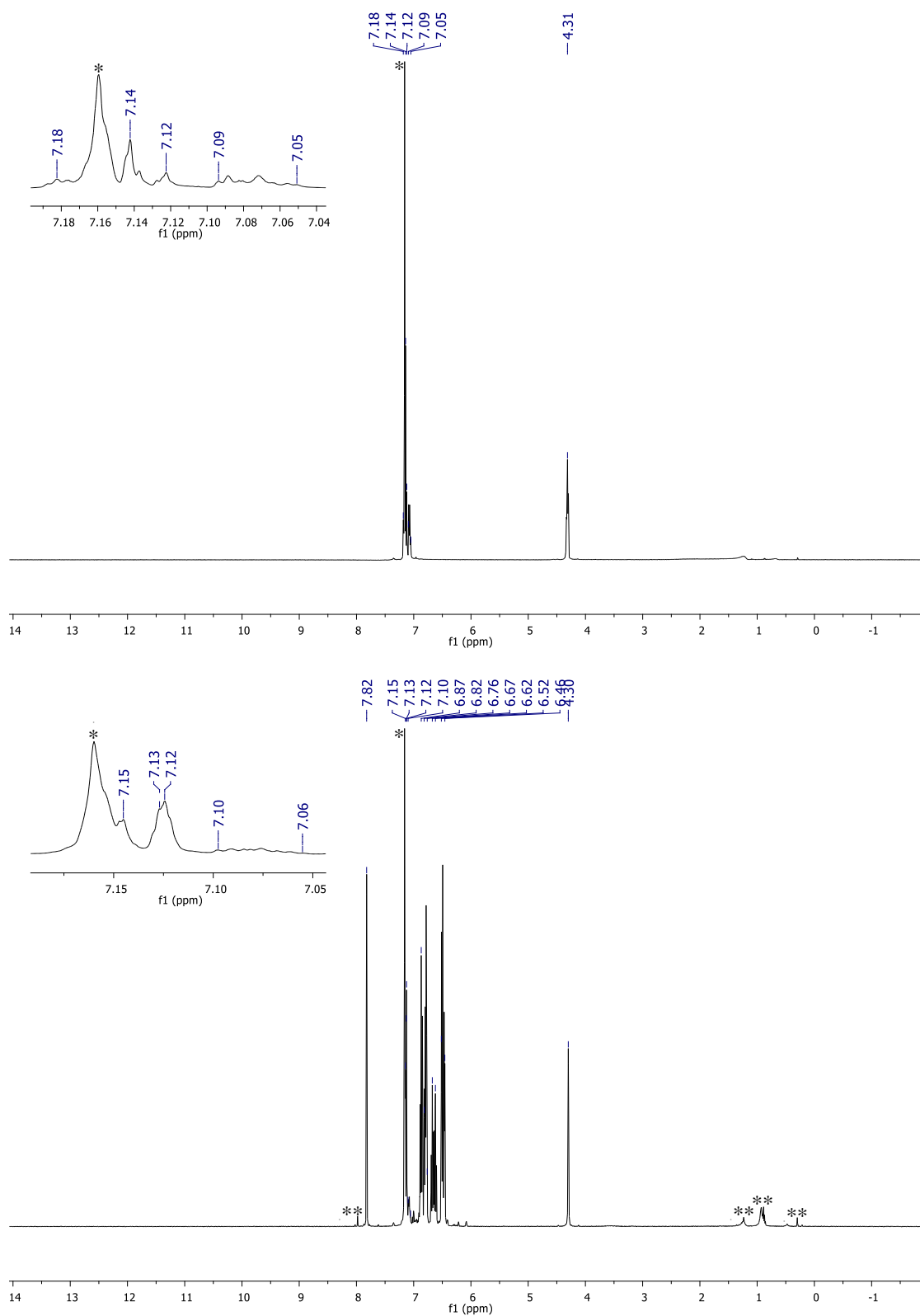


Figura 74. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) do BnOH (a) e do catalisador **Zn1** + 1 equivalente de BnOH (b). Condições: 2 h a temperatura ambiente. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn1** em solução e silicone residual.

Na ausência de BnOH, a etapa de iniciação na PAA do *rac*-lactídeo pode prosseguir *via* coordenação-inserção<sup>39</sup> do monômero na ligação metal-pirrol, ainda que nenhuma evidência experimental permita uma proposta clara.<sup>140</sup> Vale a pena notar que os polímeros resultantes das sínteses com os iniciadores **Zn2**, **Zn3** e **Zn4** possuem a *Mn* experimental de acordo com a *Mn* teórica. Além disso, as análises de RMN <sup>1</sup>H dos PLAs obtidos nessas condições confirmaram a ausência de qualquer grupo terminal, mesmo no polímero bruto (Figura 75). Isso pode indicar a formação de moléculas cíclicas de polímero, como descrito na literatura para os sistemas metal-fenolato<sup>140,141</sup>, embora sejam necessários mais estudos.

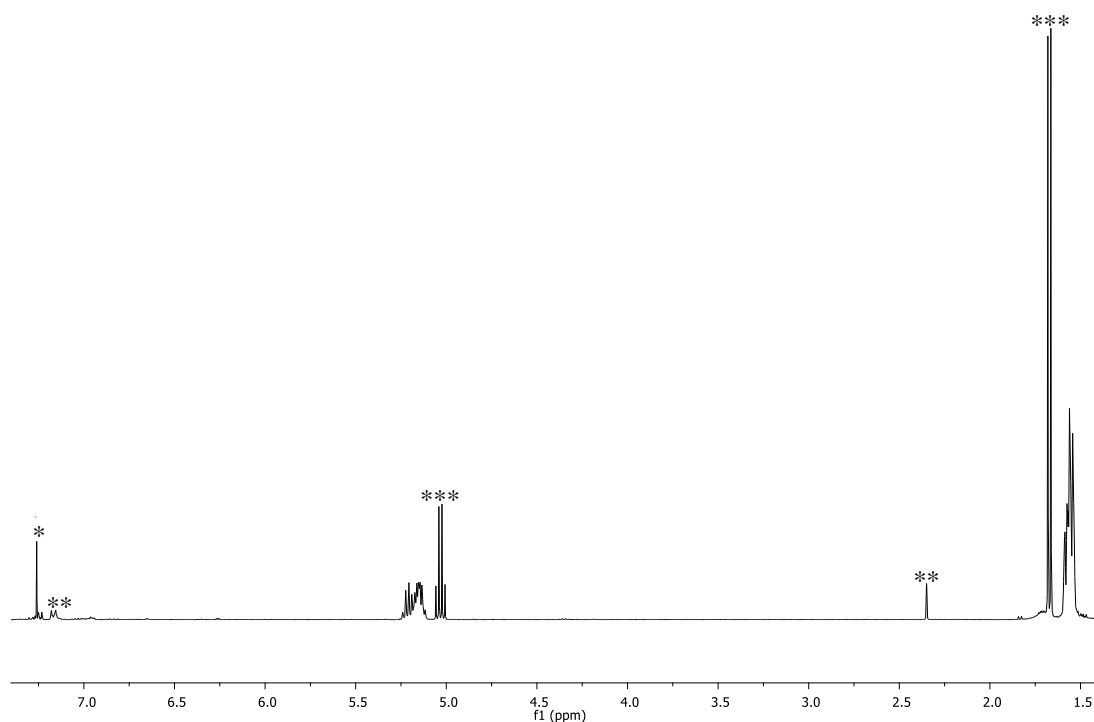


Figura 75. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador **Zn1** na ausência de BnOH a 80 °C, em tolueno (entrada 1, Tabela VII). \*CDCl<sub>3</sub> residual, \*\*tolueno residual e \*\*\*monômero residual.

As amostras de PLAs obtidas também foram analisadas por RMN de <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos CH<sub>3</sub> a fim de se verificar a microestrutura do polímero resultante (Figura 76). A partir dos valores calculados de *Pr*<sup>142</sup>, independentemente da condição utilizada (**Zn1-Zn4**/BnOH em tolueno a 80 °C ou em massa a 130 °C), observou-se a formação de cadeias com tendência à heterotaticidade (*Pr* = 0,50-0,59,

Tabela VII). Esses resultados estão em conformidade com os dados obtidos com catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo ligantes baseados em pirrol sintetizados por Zheng e Wang.<sup>99</sup> As baixas seletividades alcançadas com os catalisadores **Zn1-Zn4**, presumidamente refletem o menor impedimento estérico do centro metálico quando comparado a outros sistemas catalíticos.<sup>98</sup>

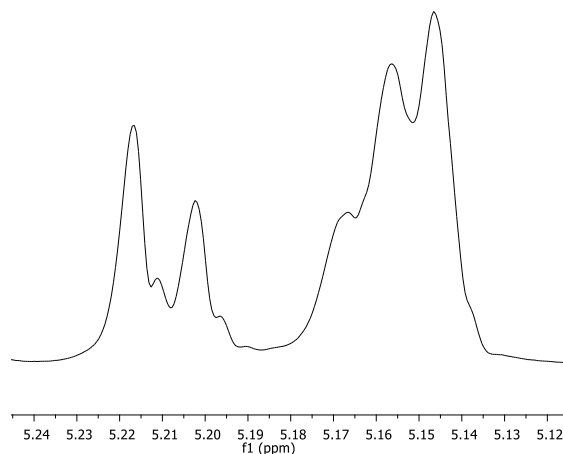


Figura 76. RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do PLA obtido com o catalisador **Zn3**, 94% de conversão,  $Pr = 0,56$ .

### 5.3 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE $Zn^{II}$ BIS-IMINA-FENOLATO E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO *rac*-LACTÍDEO

#### 5.3.1 Preparação dos catalisadores **Zn6** e **Zn7**

Na literatura, se observa que a partir de reações estequiométricas entre o pré-ligante de interesse e  $ZnEt_2$  levam à obtenção de catalisadores Zn-etil.<sup>82,84,90</sup> Assim, tentativas de sínteses foram realizadas com o objetivo de se alcançar resultados similares, porém, não se obteve êxito: sempre ocorreu a formação de composto de  $Zn^{II}$  bis-ligante em baixo rendimento, como observado para os catalisadores de  $Zn^{II}$  bis-imina-pirrol.

Buscando melhorar os rendimentos, rotas sintéticas para essa nova classe de catalisadores de  $Zn^{II}$  foram estudadas com os pré-ligantes imina-fenolato L6(H) e

L7(H). O acesso aos compostos **Zn6** e **Zn7**<sup>§</sup> foi alcançado através da reação entre ZnEt<sub>2</sub> e 2 equivalentes do pré-ligante correspondente, em hexano a temperatura ambiente por 30 min, que procedeu com a eliminação de etano (subproduto) e subsequente precipitação do produto de interesse (Figura 77).

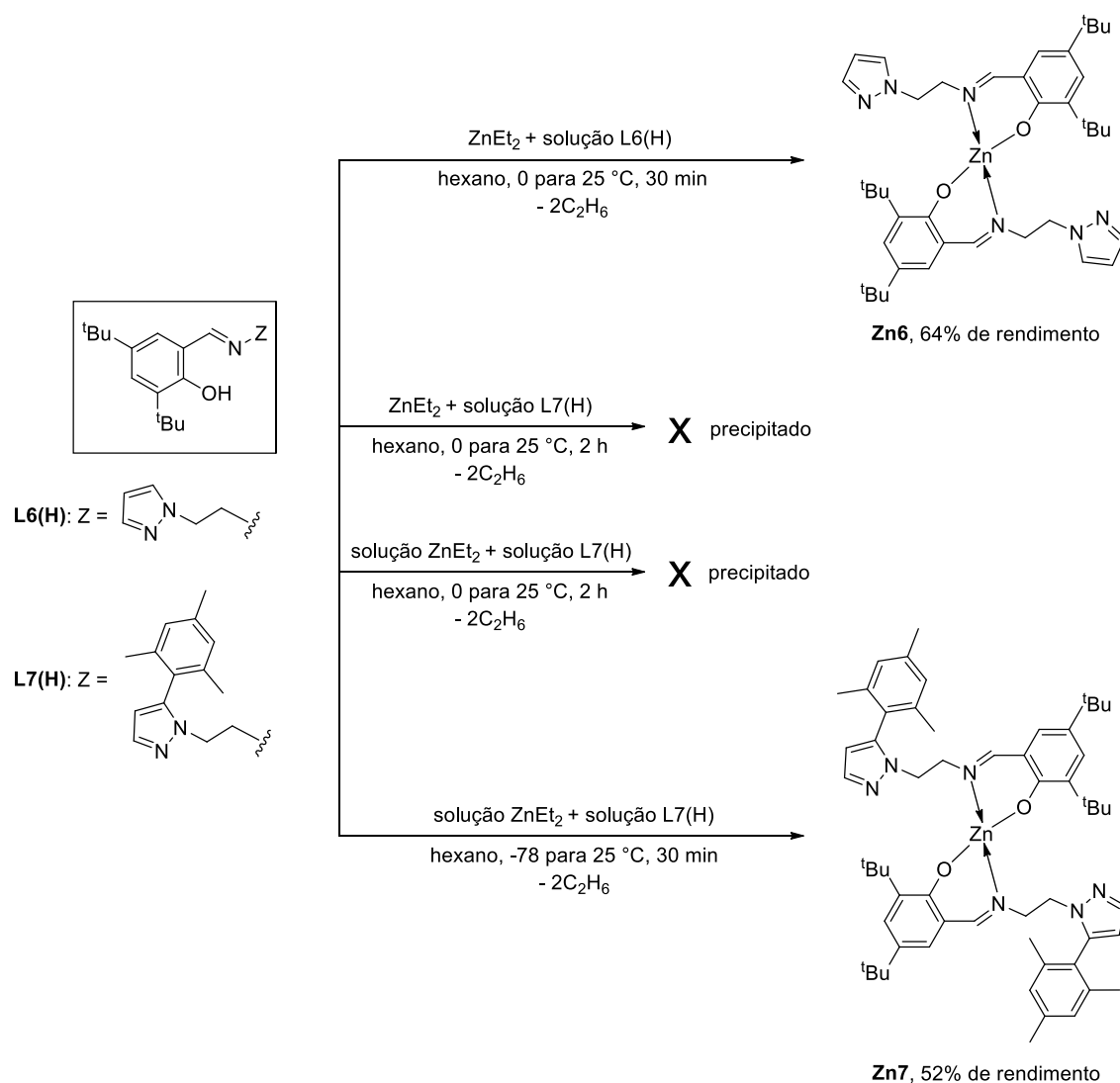


Figura 77. Rota geral de síntese dos catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-fenolato **Zn6-Zn7**.

Os catalisadores **Zn6** e **Zn7** foram isolados como sólidos de coloração amarelo claro, em rendimentos moderados (52-64%) após purificação em hexano do precipitado resultante. Ambos compostos são solúveis em benzeno, tolueno, diclorometano e

<sup>§</sup>Os catalisadores foram referenciados por meio de um número arábico sempre correspondente àquele usado para referenciar o pré-ligante utilizado na respectiva síntese. Por exemplo, o catalisador Zn6 foi sintetizado a partir do pré-ligante L6(H).

parcialmente solúvel em pentano e éter etílico; sendo também altamente instáveis ao ar e à umidade, o que provoca a decomposição dos mesmos. Essa última característica fez com que a porcentagem de C, H e N calculada ficasse divergente com relação aos valores obtidos experimentalmente. A alta instabilidade foi também observada na tentativa de realizar análise de infravermelho em ATR. Ainda, sucessivas tentativas de cristalização por evaporação do solvente, solvente/contrassolvente e resfriamento a baixa temperatura não foram bem-sucedidas; na maioria das vezes havia formação de precipitado. Sendo assim, as estruturas foram propostas somente em solução por meio das análises de espectroscopia de RMN e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (**Zn6**).

### 5.3.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN

A caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para ambos catalisadores foi realizada em benzeno deuterado seco ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) a temperatura ambiente. Para a elucidação estrutural e atribuição dos hidrogênios e carbonos, também foram realizados os experimentos em duas dimensões COSY, HSQC e HMBC.

Inicialmente, a análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos **Zn6** e **Zn7** evidenciaram a ausência do pico em campo baixo do H da ligação O-H ( $\delta$  13,65-13,79 ppm), e ausência dos picos referentes à  $2\text{CH}_3\text{CH}_2$ - ligados ao centro metálico de zinco, indicando que as reações procederam *via* eliminação de 2 equivalentes de etano, formando compostos bis-ligante. Além disso, o pico referente ao H da ligação CH=N foi significativamente deslocado para campo alto quando comparado a sua posição no ligante livre correspondente (**Zn6**:  $\delta$  7,54 ppm para  $\delta$  7,34 ppm; **Zn7**:  $\delta$  7,87 ppm para  $\delta$  7,49 ppm). Essa observação é consistente com a coordenação do átomo C=N ao centro metálico. Acredita-se que o terceiro átomo doador de N não esteja coordenado ao átomo de zinco em ambos os compostos devido ao pequeno deslocamento dos hidrogênios  $\text{H}^4$ (pirazol) (**Zn6**:  $\delta$  5,90 ppm para  $\delta$  5,84 ppm; **Zn7**:  $\delta$  5,89 ppm para  $\delta$  5,85 ppm).<sup>27,143</sup> Ainda, foi observado em cada espectro a existência de um único conjunto de picos, implicando que as duas moléculas de ligante apresentaram o mesmo modo de coordenação. A partir dessas observações foram propostas as estruturas apresentadas na Figura 78. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos catalisadores estão apresentados nas Figuras 79 (**Zn6**) e 80 (**Zn7**) com as integrações correspondentes a 56 e 76 hidrogênios, respectivamente.



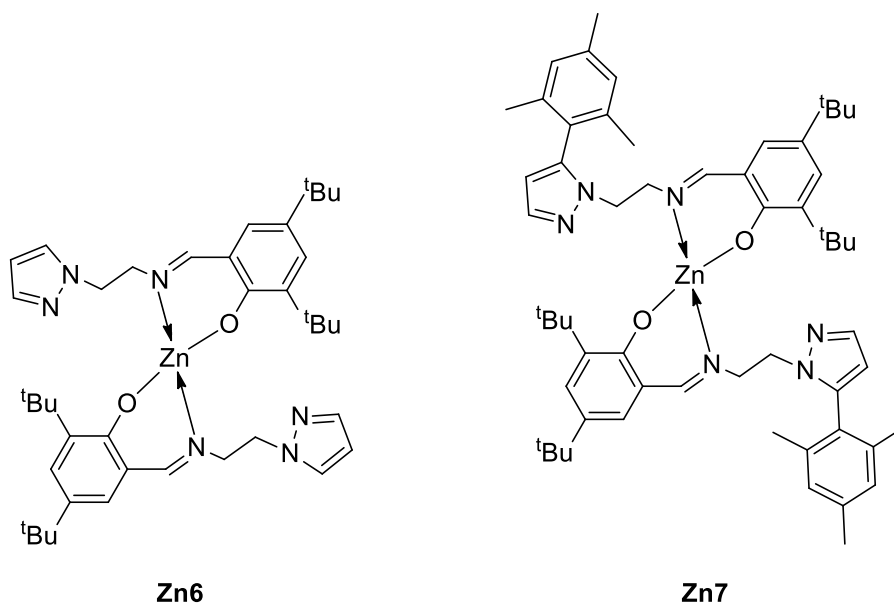


Figura 78. Estruturas propostas para os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-fenolato **Zn6**-**Zn7**.

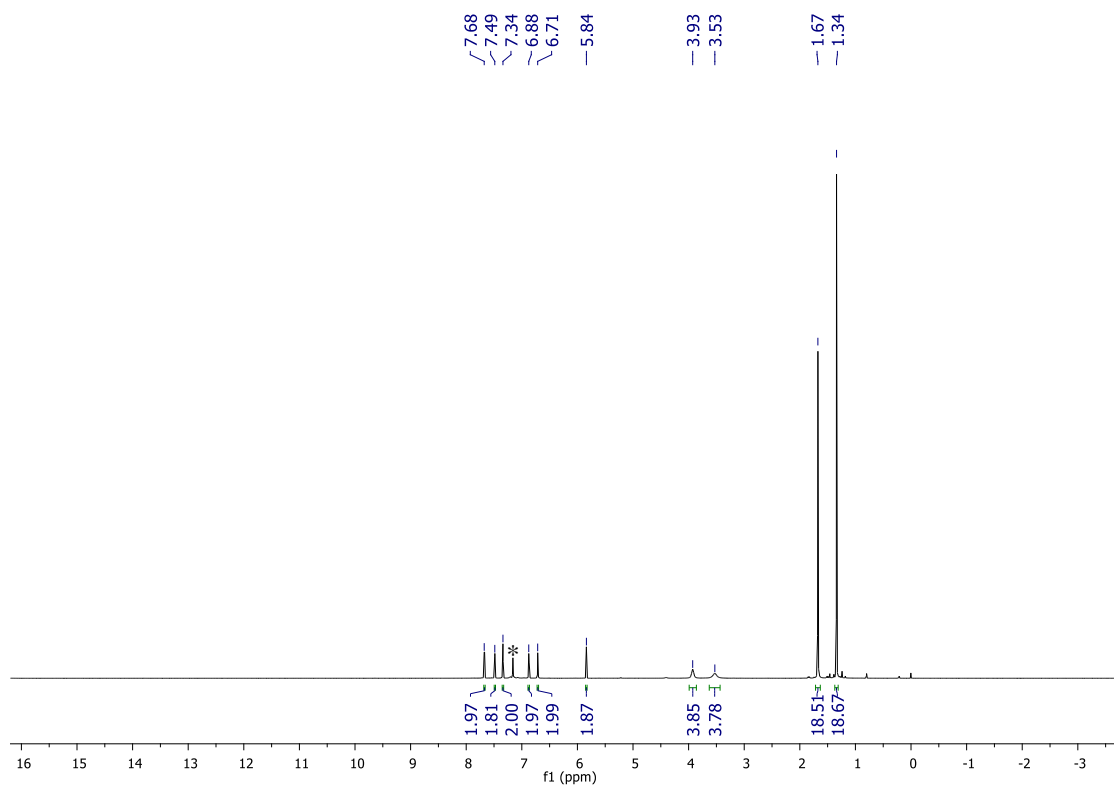


Figura 79. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) do catalisador **Zn6**. \*C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> residual.

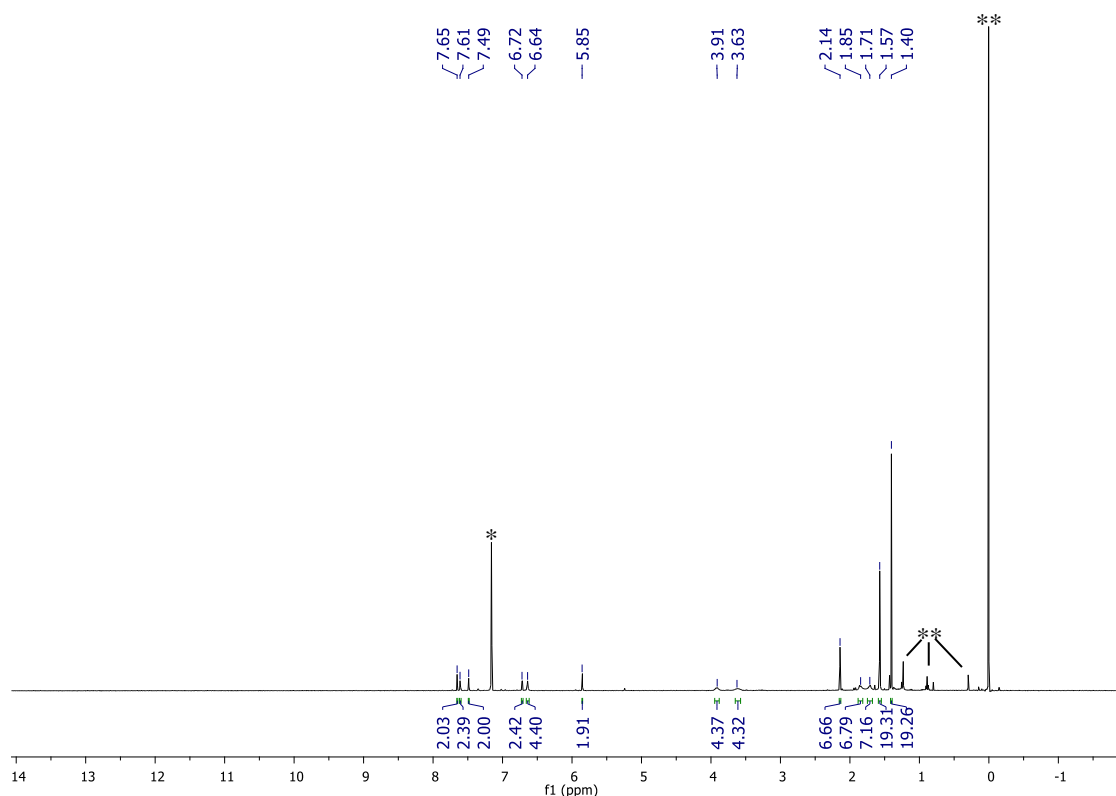


Figura 80. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **Zn7**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*tetrametilsilano residual. \*\*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn7** em solução, solvente e silicone residual.

Em seguida, como exemplo demonstrativo será discutido em maiores detalhes os espectros de RMN bidimensionais COSY, HSQC e HMBC para o catalisador **Zn6**. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Zn6**), COSY, HSQC e HMBC para **Zn7** encontram-se em *Anexos* (Figuras A29-A33).

A análise do espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figura 81) demonstrou o acoplamento dos hidrogênios  $\text{H}^4$  ( $\delta$  5,84 ppm) com os hidrogênios em  $\delta$  6,88 ppm e  $\delta$  7,49 ppm, indicando que esses correspondem aos hidrogênios  $\text{H}^5$  e  $\text{H}^3$  do pirrol, respectivamente. Também, pode-se examinar o acoplamento existente entre os H dos dois grupos  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  3,53 ppm e  $\delta$  3,93 ppm) e entre os hidrogênios atribuídos ao anel fenolato ( $\text{H}^{10}$  e  $\text{H}^{12}$ ,  $\delta$  6,71 ppm e  $\delta$  7,68 ppm, respectivamente).

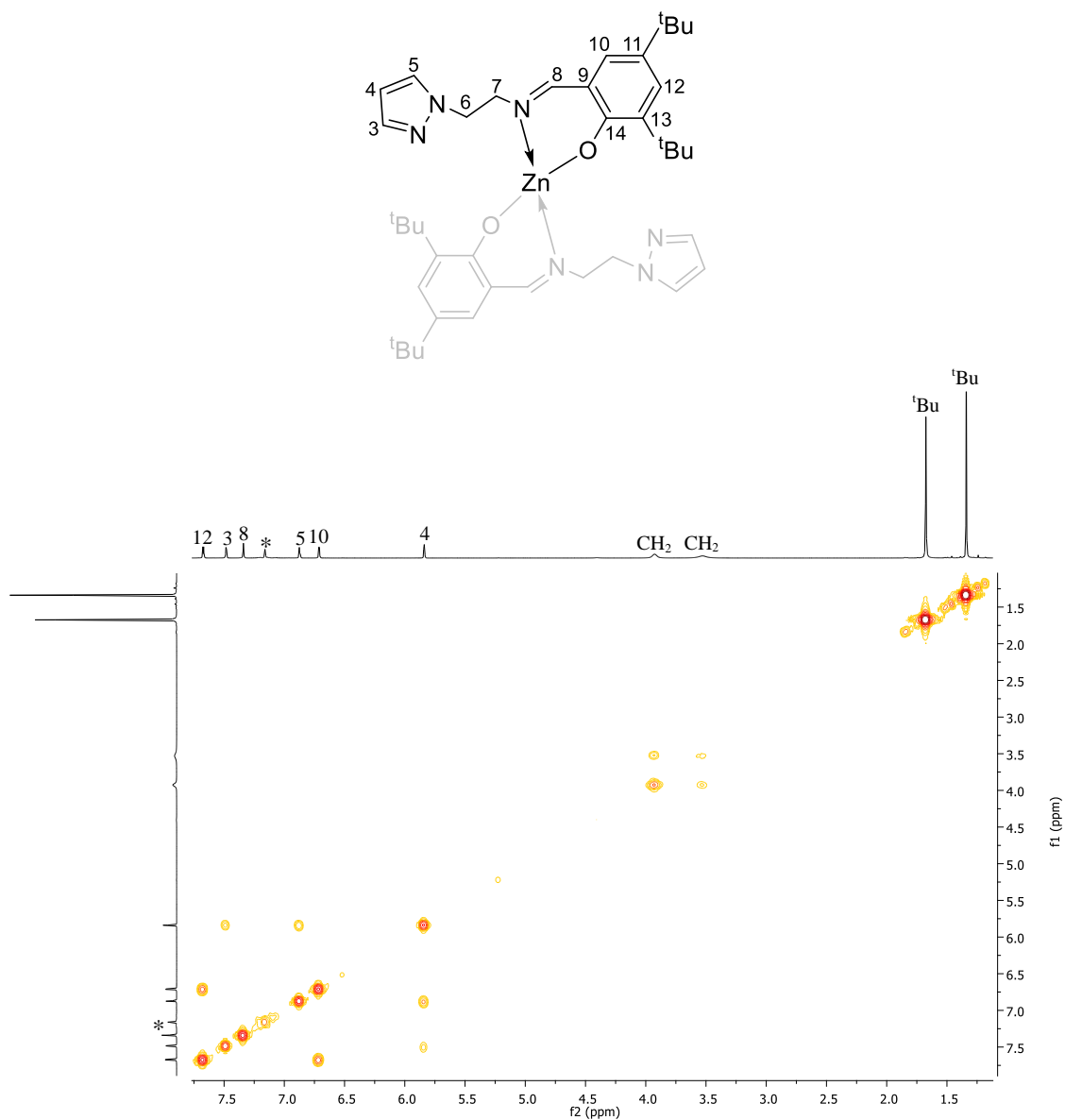


Figura 81. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **Zn6**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

Com o auxílio do espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 82) foi possível correlacionar os hidrogênios já identificados aos carbonos ligados diretamente e, adicionalmente, identificar os quaternários da molécula.

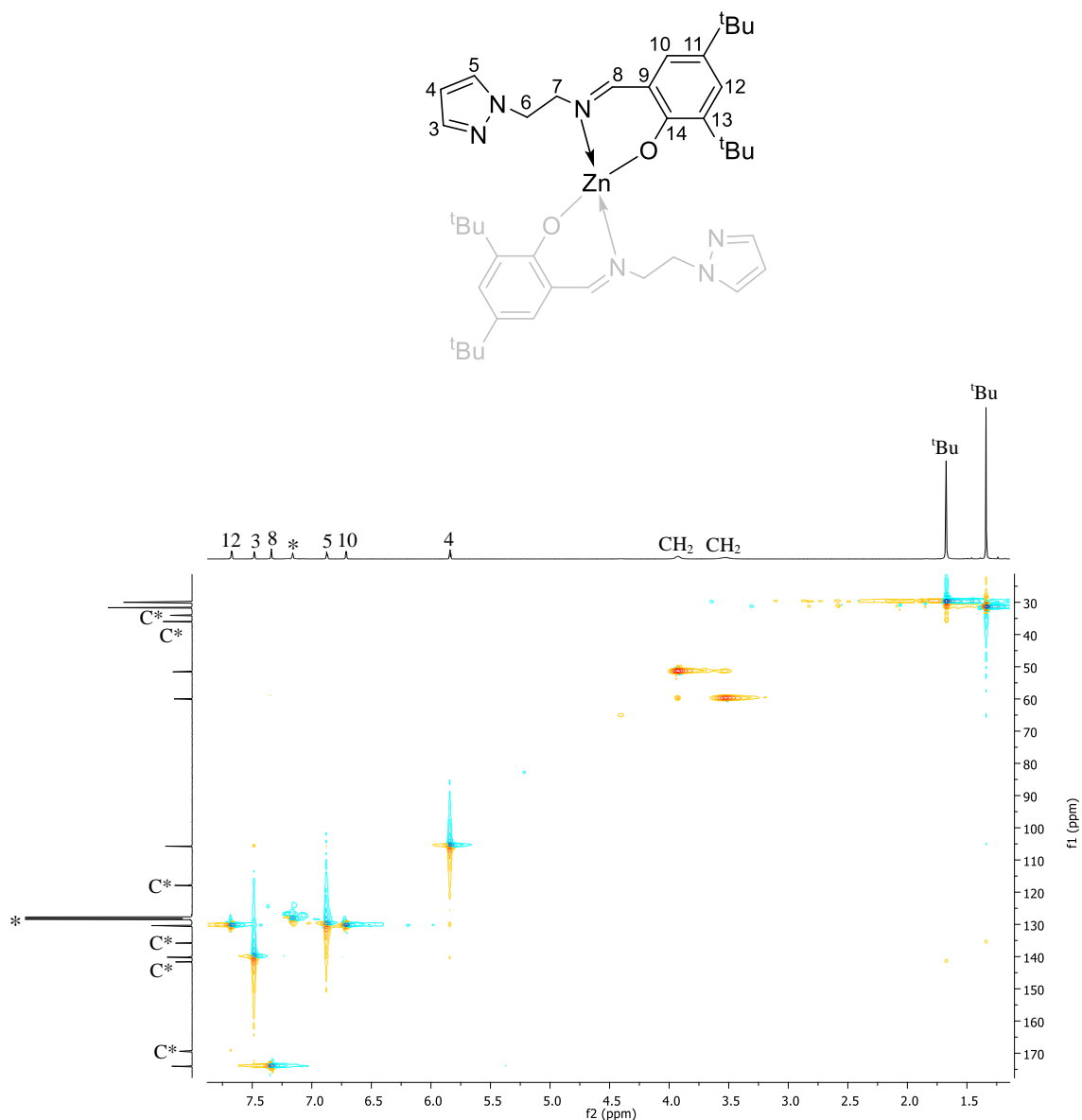


Figura 82. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 100 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn6**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

Para a atribuição dos carbonos quaternários recorreu-se aos dados obtidos a partir do espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 83). Nessa análise, foi possível verificar a correlação dos picos em  $\delta$  117,89 ppm e  $\delta$  169,40 ppm com os hidrogênios do anel fenolato (em  $\delta$  6,71 ppm e  $\delta$  7,68 ppm) e da ligação CH=N em  $\delta$  7,34 ppm, admitindo que esses correspondem aos carbonos quaternários  $\text{C}^9$  e  $\text{C}^{14}$ , respectivamente. Os picos em  $\delta$  135,83 ppm e  $\delta$  141,66 ppm correspondem aos carbonos  $\text{C}^{11}$  e  $\text{C}^{13}$  por apresentarem correlação com os hidrogênios do grupo *terc*-butila em  $\delta$  1,34 ppm e  $\delta$  1,67 ppm.

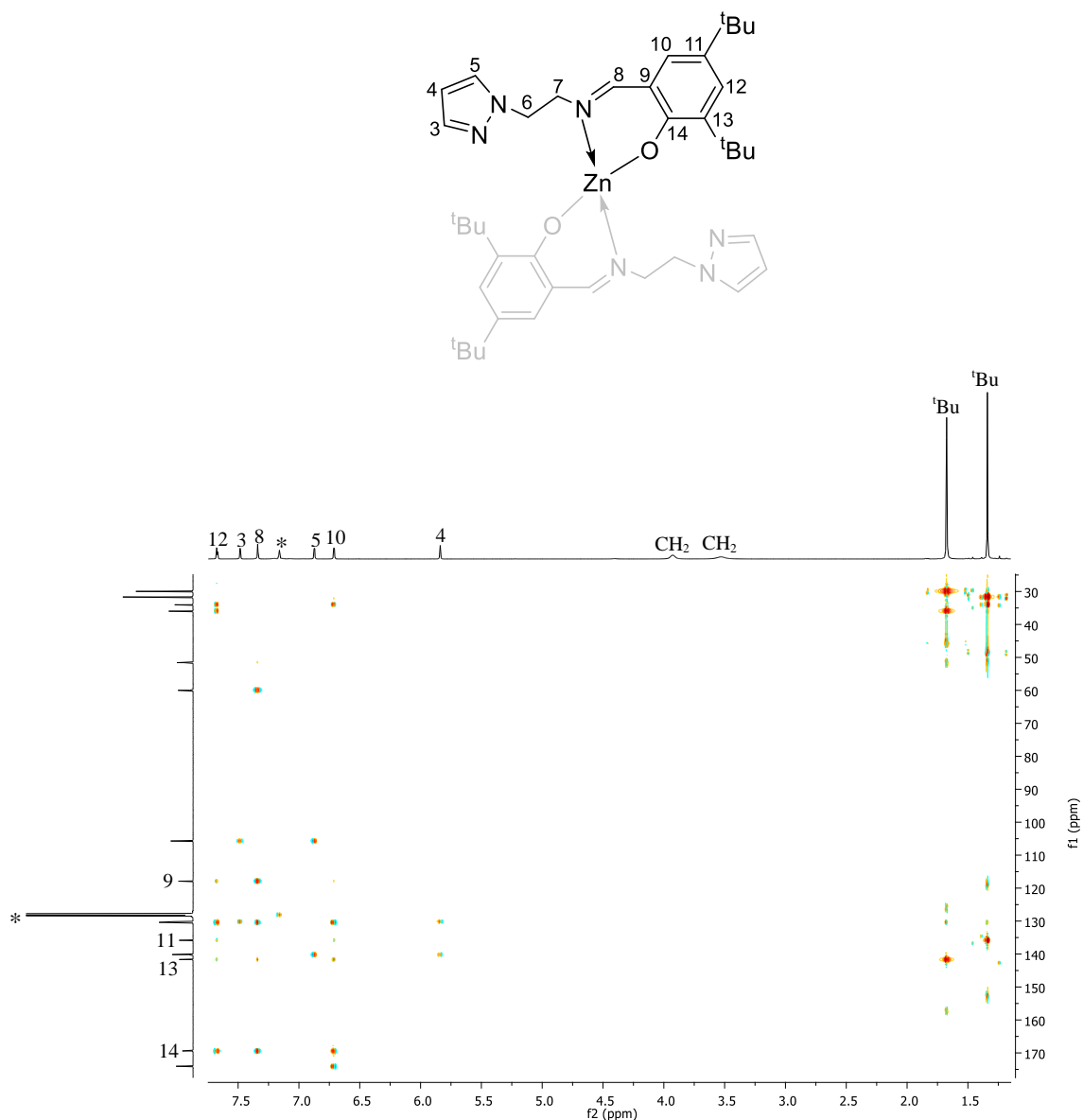


Figura 83. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn6**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

### 5.3.3 Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray* (HRMS-ESI)

Para que sejam confirmadas as estruturas propostas, análises de espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray* (HRMS-ESI) foram realizadas.

A ionização do catalisador **Zn6** foi acompanhada pela adição de um próton, formando o íon  $[(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O})_2\text{Zn-H}]^+$  de  $m/z = 717,3862$ . Os fragmentos de massa e padrão isotópico correspondente estão representados na Figura 84, a. A massa foi

determinada com uma variação na precisão de 5,0 ppm com relação ao padrão isotópico  $m/z = 717,3829$  (Figura 84, b).

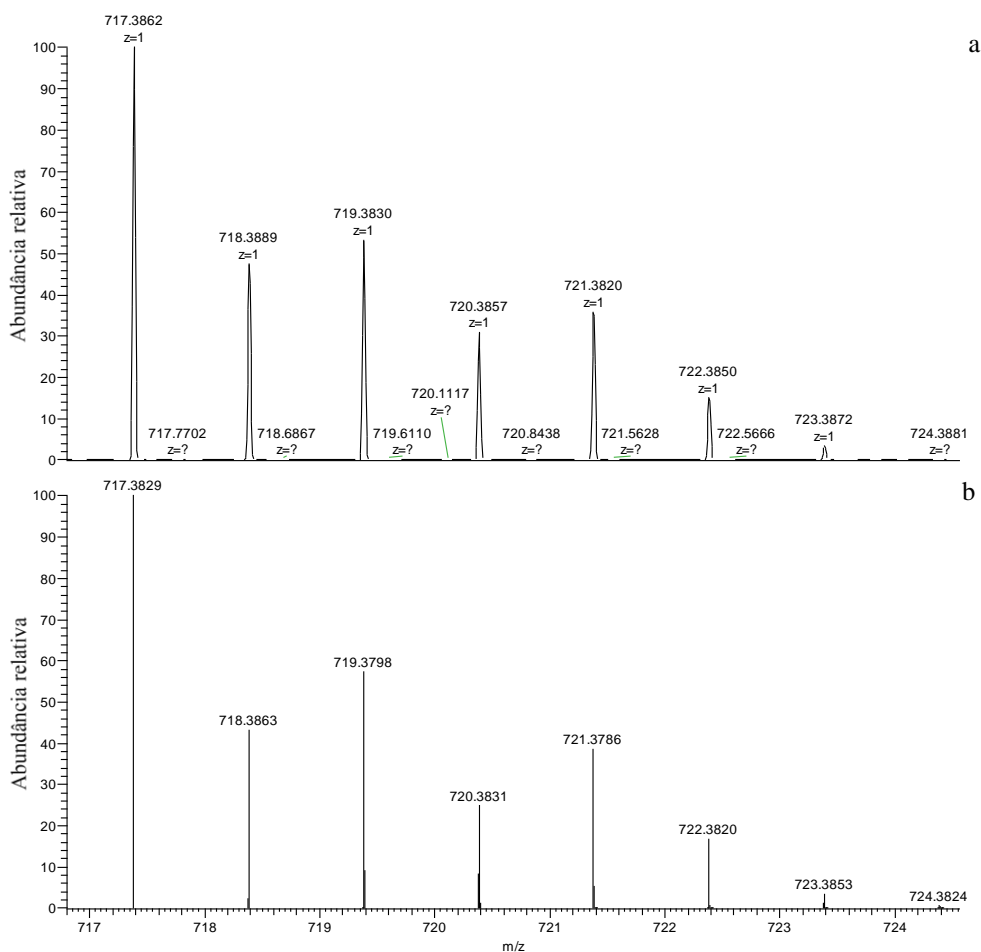


Figura 84. Espectro de massas de alta resolução do catalisador **Zn6** (a) e padrão isotópico (b). Condições: modo positivo em solução de metanol seco.

Diversas tentativas de análise por HRMS-ESI do catalisador **Zn7** em diferentes condições foram realizadas, mas não foi possível identificar o íon molecular de interesse ou qualquer outro pico correspondente a uma espécie contendo metal zinco.

### 5.3.4 Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo empregando **Zn6** e **Zn7**

Os catalisadores **Zn6** e **Zn7** foram testados como iniciadores na PAA do monômero *rac*-lactídeo (Figura 85). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela VIII. As reações foram realizadas em solução de tolueno a 80 °C, diclorometano a temperatura ambiente (**Zn6**) e na ausência de solvente a 130 °C, na presença de álcool

benzílico ou isopropílico como coiniciador/agente de transferência de cadeia. Todos os experimentos foram realizados variando-se a razão molar  $[LA]_0: [Zn]_0 = 100:1; 200:1$  e  $300:1$ , onde, em solução foram conduzidos na concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de *rac*-lactídeo. Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$  e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).

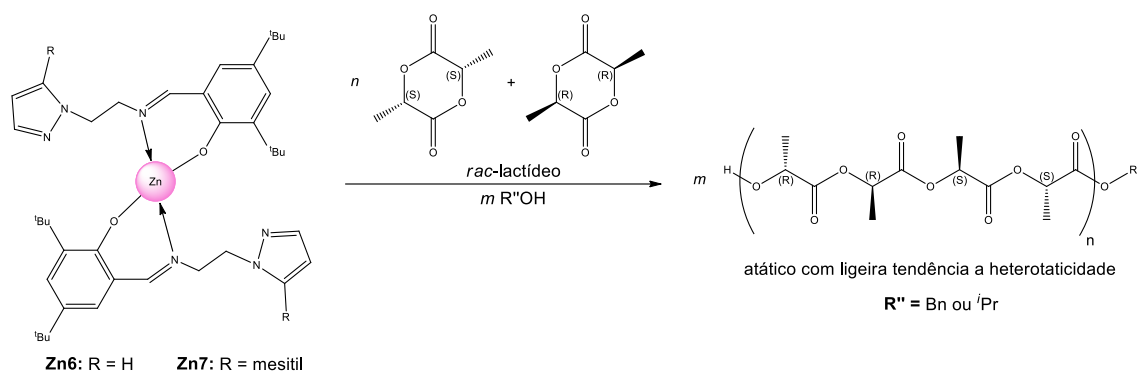


Figura 85. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelos catalisadores **Zn6-Zn7**.

Inicialmente, o desempenho do catalisador **Zn6** foi avaliado em solução de tolueno a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  na ausência de álcool (entrada 24, Tabela VIII). A polimerização de 100 equivalentes de monômero ocorreu com controle de massa molar, demonstrado pelo acordo dos valores de  $M_n$ , e distribuição de massa molar relativamente estreita  $M_w/M_n = 1,37$ . Na maioria das vezes, o emprego de catalisadores de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-ligante base de Schiff em reações na ausência de álcool, evidenciou polímeros com valores  $M_n$  experimental maiores do que os esperados ( $M_n, \text{teo}$ ).<sup>89,90,93</sup> A combinação de **Zn6** com 1 equivalente de BnOH levou ao aumento da atividade do sistema; conversão quantitativa de 100 equivalentes de monômero em 180 min de reação, com ligeiro aumento das reações secundárias<sup>45</sup> como observado por meio da distribuição de massa molar ( $M_w/M_n = 1,46$  versus 1,37; entrada 26 versus 24, Tabela VIII). Além disso, esse sistema binário (**Zn6**/BnOH) foi mais ativo do que o catalisador de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  bis-ligante base de Schiff *N,O* (**Zn21a**, p. 25) por Wang, Wu e colaboradores, que necessitou de 48 h a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para uma conversão de 65 %.<sup>93</sup>

Quando o catalisador de Zn bis-aminofenolato sintetizado por Sobota e colaboradores<sup>84</sup> foi testado em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, a conversão de 100 equivalentes de lactídeo ocorreu em 60 min de reação, com controle de  $M_n$  e distribuição de massa molar estreita. Em condições similares, (solvente, temperatura e

quantidade de LA) o catalisador **Zn6** não levou a formação de polímero (entradas 27 e 28, Tabela VIII). Acredita-se que pode ser devido a menor temperatura em relação a polimerização em tolueno e/ou à necessidade de um tempo maior de reação.

Tabela VIII. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelos catalisadores **Zn6-Zn7**.<sup>a</sup>

entrada	complexo	[LA]0:[M]0:[BnOH]0	T (°C)	t (min)	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>	Pr <sup>g</sup>
24	<b>Zn6</b>	100:1:0	80	180	85	12 360	11 690	nd	1,37	0,58
25	<b>Zn6</b>	100:1:1	80	90	71	10 350	4200	10 440	1,35	0,58
26	<b>Zn6</b>	100:1:1	80	180	98	14 240	10 060	11 580	1,46	0,55
27 <sup>h</sup>	<b>Zn6</b>	100:1:1	25	180	---	---	---	---	---	---
28 <sup>h</sup>	<b>Zn6</b>	100:1:1	25	360	---	---	---	---	---	---
29	<b>Zn6</b>	200:1:1	80	180	42	12 220	8030	11 880	1,18	nd
30	<b>Zn6</b>	300:1:1	80	180	78	33 840	18 350	nd	1,19	0,58
31 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	100:1:0	130	30	97	13 980	11 410	nd	5,0	0,54
32 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	100:1:1	130	5	95	13 800	11 840	12 840	3,38	0,52
33 <sup>j</sup>	<b>Zn6</b>	100:1:1	130	30	98	14 190	9810	nd	3,87	0,55
34 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	200:1:1	130	5	79	22 880	21 560	19 510	3,45	0,55
35 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	300:1:1	130	5	71	30 810	37 740	nd	4,39	0,57
36 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	300:1:5	130	5	93	8150	10 310	8590	1,12	0,55
37 <sup>i</sup>	<b>Zn6</b>	300:1:10	130	5	96	4260	6000	4250	1,36	0,54
38	<b>Zn7</b>	100:1:0	80	180	traços	nd	nd	nd	nd	nd
39	<b>Zn7</b>	100:1:1	80	180	20	2990	780	2290	1,30	nd
40 <sup>i</sup>	<b>Zn7</b>	100:1:1	130	5	55	8040	3370	3480	1,28	0,53

<sup>a</sup>Condições gerais: tolueno, [LA] = 1,0 mol L<sup>-1</sup> e Mn em g mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup>Mn teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn,teo = [LA]0/[OH]0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,LA + Mn,OH$ , com  $Mn,LA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$  e  $Mn,OH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . <sup>d</sup>Mn experimental determinado por SEC em THF versus padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). <sup>e</sup>Mn experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC. <sup>g</sup>Probabilidade de se ter duas unidades monoméricas consecutivas com configuração oposta, determinada por experimentos de RMN <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos metila. <sup>h</sup>Em diclorometano a temperatura ambiente com [LA] = 1,0 mol L<sup>-1</sup>. <sup>i</sup>Polimerização em massa, ou seja, livre de solvente. <sup>j</sup>Álcool isopropílico como coiniciador ( $Mn,OH = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Na polimerização conduzida com 200 equivalentes de *rac*-lactídeo e 1 equivalente de BnOH, em tolueno a 80 °C, foi obtido um resultado satisfatório em termos de massa molar e de distribuição de massa molar (entrada 29, Tabela VIII). Por outro lado, com 300 equivalentes de monômero, ainda que a distribuição de massa molar tenha sido estreita ( $Mw/Mn = 1,19$ ), o valor de Mn experimental foi consideravelmente menor com relação ao valor esperado (entrada 30, Tabela VIII). Essa diferença pode resultar de uma impureza (provavelmente prótica) presente na maior



quantidade de monômero utilizada, no solvente ou no álcool benzílico, que competem com a espécie iniciadora, diminuindo a massa molar do polímero resultante.<sup>61,144</sup>

Alta atividade catalítica foi alcançada nas polimerizações em massa (processo livre de solvente, a 130 °C), em comparação às polimerizações em solução. Na ausência de álcool, foram necessários 30 min de reação para o meio reacional se tornar viscoso (entrada 31, Tabela VIII).<sup>145</sup> Quando o coiniciador álcool benzílico foi adicionado ao sistema, 100 equivalentes de monômero foram convertidos em 5 min de reação, enquanto que 30 min foram necessários com o coiniciador álcool isopropílico (entrada 32 *versus* 33, Tabela VIII). Esses resultados indicaram que atividade catalítica foi influenciada pela natureza do álcool (álcool primário *versus* secundário), já que ele está diretamente envolvido na etapa inicial do processo de PAA.<sup>42,144</sup> Novamente, com 1 equivalente de BnOH esse catalisador foi mais ativo em condições semelhantes do que os compostos de Zn<sup>II</sup> bis-ligante base de Schiff *N,O* de Wang, Wu e colaboradores (60 min e 150 min *versus* 5 min para alta conversão).<sup>93</sup> Já as reações utilizando 200 e 300 equivalentes de *rac*-lactídeo procederam com conversões entre 79% e 71% em 5 min de reação, entradas 34 e 35, respectivamente, Tabela VIII.<sup>146</sup> Apesar de todas essas polimerizações apresentarem valores de *Mn* coerentes, os sistemas binários escolhidos não foram adequados para controlar a distribuição de massa molar (valores na faixa de  $Mw/Mn = 3,38-5,0$ ), indicando uma grande variação no tamanho das moléculas que constituem esses polímeros, atribuída a reações de transesterificação intermolecular e intramolecular e/ou a uma iniciação ineficiente.<sup>45</sup>

No entanto, as reações empregando 300 equivalentes de monômero na presença de 5 ou de 10 equivalentes de BnOH foram eficientes tanto em relação à atividade catalítica quanto no controle do processo de polimerização. Em outras palavras, a etapa de iniciação foi mais rápida do que a propagação da cadeia e, muito importante, as reações de transferência de cadeia também foram rápidas e reversíveis com respeito à etapa de propagação, proporcionando a distribuição de massa molar estreita,  $Mw/Mn = 1,12-1,36$ , (entradas 36 e 37, Tabela VIII). Igualmente, assume-se que todas as moléculas de álcool benzílico atuaram no processo de polimerização como agente de transferência de cadeia (*Mn* de acordo com a razão  $[LA]0: [OH]0$ ).<sup>38,42,138</sup>

Independentemente da condição estudada, uma menor atividade catalítica foi observada quando se utilizou o catalisador **Zn7**. (entradas 38-40 *versus* entradas 24, 26 e 32, Tabela VIII). Acredita-se que esses resultados podem estar associados à substituição de um H por um grupo mesitil, que gera um impedimento espacial

dificultando a coordenação de uma nova molécula de monômero e, conseqüentemente, diminuindo a atividade catalítica, embora não tenha sido suficiente para gerar uma maior seletividade.<sup>66,116,117,118</sup> Além disso, se observa um controle moderado sobre os valores de massa molar e distribuição de massa molar (entrada 39: *Mn, teo versus Mn, RMN*; entrada 40, *Mn, SEC versus Mn, RMN*).

Nas análises de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) dos polímeros obtidos na ausência de BnOH não foi encontrado nenhum indicio de grupo terminal.<sup>88</sup> Isso pode indicar que a polimerização procedeu via coordenação-inserção do monômero na ligação metal-fenolato, formando moléculas cíclicas.<sup>141,140</sup> É importante lembrar que os dados experimentais encontrados na literatura ainda não permitem uma proposta clara desse mecanismo de reação.

Ainda, os polímeros obtidos com os sistemas binários **Zn6**/ROH (ROH = BnOH ou <sup>i</sup>PrOH) apresentaram uma das extremidades funcionalizadas de forma diferente. Para os polímeros obtidos com o álcool benzílico, o grupo terminal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O foi evidenciado pelo conjunto de picos na região de 7,34 ppm, enquanto que o grupo terminal, H<sub>3</sub>C-HC(OH)-CH<sub>3</sub>, proveniente do álcool isopropílico, foi confirmado pelo conjunto de picos na região de 1,28 ppm; independentemente do catalisador utilizado, os picos de baixa intensidade em δ 4,35 ppm são referentes ao H em posição α em relação à terminação OH (CH(OH)CH<sub>3</sub>).<sup>119</sup> A partir dessas observações, sugerimos que a PAA, nessas condições, ocorreu *via* ataque nucleofílico do álcool em uma molécula Zn<sup>II</sup>-monômero ativado (mecanismo de monômero ativado).<sup>42,91</sup>

Por meio da análise de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) desacoplado dos grupos CH<sub>3</sub> das amostras de PLA (Figura 86), verificou-se que esses catalisadores levaram à obtenção de polímeros de cadeias com tendência à heterotaticidade (*Pr* = 0,52-0,58 Tabela VIII), presumidamente refletindo o menor impedimento estérico do centro metálico. Esses resultados corroboram com o que está apresentado na literatura para outros sistemas de Z<sup>II</sup> bis-ligante.<sup>87,93,99</sup>

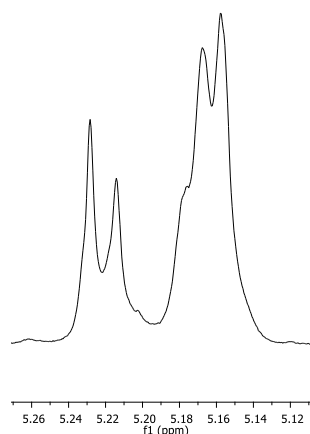


Figura 86. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador **Zn6**, 98% de conversão,  $Pr = 0,55$ .

## 5.4 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE $\text{Al}^{\text{III}}$ IMINA-PIRROL E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE LACTÍDEOS

### 5.4.1 Preparação do catalisador **Al5**

A rota geral de síntese para o novo catalisador de  $\text{Al}^{\text{III}}$  imina-pirrol está apresentada na Figura 87. A reação entre  $\text{AlMe}_3$  (agindo tanto como uma base quanto uma fonte de metal) e 1 equivalente do pré-ligante  $\text{L5}^{\text{tBu}}(\text{H}_2)$ , em tolueno a temperatura ambiente por 30 min, procedeu com a eliminação de metano como subproduto e subsequente formação do catalisador **Al5**.\*\* Esse foi isolado como sólido que exibiu coloração marrom escuro e com bom rendimento (86%) após a purificação em pentano. Se demonstrou solúvel em tolueno, ligeiramente solúvel em benzeno e diclorometano e insolúvel em pentano, hexano e éter etílico, sendo instável ao ar e a umidade, decompondo-se rapidamente quando exposto a essas condições. Essa última característica fez com que a porcentagem de C, H e N calculada ficasse divergente com relação aos valores obtidos experimentalmente. A alta instabilidade foi também observada na tentativa de realizar análise de infravermelho em ATR. Ainda, sucessivas tentativas de cristalização por evaporação do solvente, solvente/contrassolvente e

\*\*O catalisador foi referenciado por meio de um número arábico sempre correspondente àquele usado para referenciar o pré-ligante utilizado na respectiva síntese. Por exemplo, o catalisador **Al5** foi sintetizado a partir do pré-ligante  $\text{L5}^{\text{tBu}}(\text{H}_2)$ .

resfriamento a baixa temperatura não foram bem-sucedidas; na maioria das vezes havia formação de precipitado de cristais que não difratavam o suficiente para uma coleta de dados consistente. Sendo assim, a estrutura do catalisador **A15** foi proposta somente em solução por meio da análise de espectroscopia de RMN.

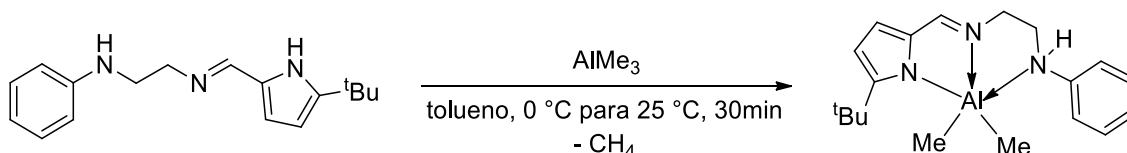


Figura 87. Rota geral de síntese do catalisador de Al<sup>III</sup> imina-pirrol **A15**.

Diversas tentativas de obter outros novos catalisadores de Al<sup>III</sup> imina-pirrol, os pré-ligantes L2(H) e L3(H) foram testados em diversas condições de síntese. Porém, a caracterização se mostrou complicada pelo fato do produto obtido não ser solúvel em nenhum solvente orgânico, ou resultando em espectros complicados e com sinais não atribuíveis a nenhuma estrutura possível.

#### 5.4.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN

A caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do catalisador foi realizada em benzeno deuterado seco (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) como solvente a temperatura ambiente. Para assegurar a atribuição dos hidrogênios e carbonos, bem como a elucidação estrutural, os experimentos bidimensionais COSY, HSQC e HMBC também foram realizados.

Inicialmente, o produto sintetizado **A15** foi analisado por RMN de <sup>1</sup>H. O espectro demonstrou que o H da ligação NH<sub>amina</sub> deslocou δ 0,91 ppm para campo alto quando comparado a sua posição no ligante livre (δ 4,06 ppm para 3,15 δ ppm), indicando a coordenação do nitrogênio ao centro metálico. Devido à observação de que o pico em δ -0,28 ppm corresponde a integral de seis hidrogênios, esses foram atribuídos a dois grupos metilas ligadas ao átomo de alumínio e, conseqüentemente, constando-se que a reação procedeu *via* eliminação de 1 equivalente de metano; desprotonação do NH<sub>pirrol</sub> e subsequente ligação do átomo doador ao centro metálico. Ainda, ocorreu o deslocamento significativo do H da ligação CH=N para campo alto em relação a sua posição no ligante livre (δ 7,61 ppm para δ 6,90 ppm), indicando a coordenação do C=N ao átomo de alumínio. Também, o espectro exibiu um único

conjunto de picos, implicando a formação de uma única espécie, permitindo propor a estrutura apresentada na Figura 88. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do catalisador **A15** é apresentado na Figura 89, com as integrações correspondentes a 28 hidrogênios.

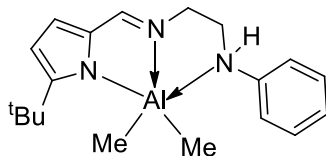


Figura 88. Estruturas proposta para o catalisador de  $\text{Al}^{\text{III}}$  imina-pirrol **A15**.

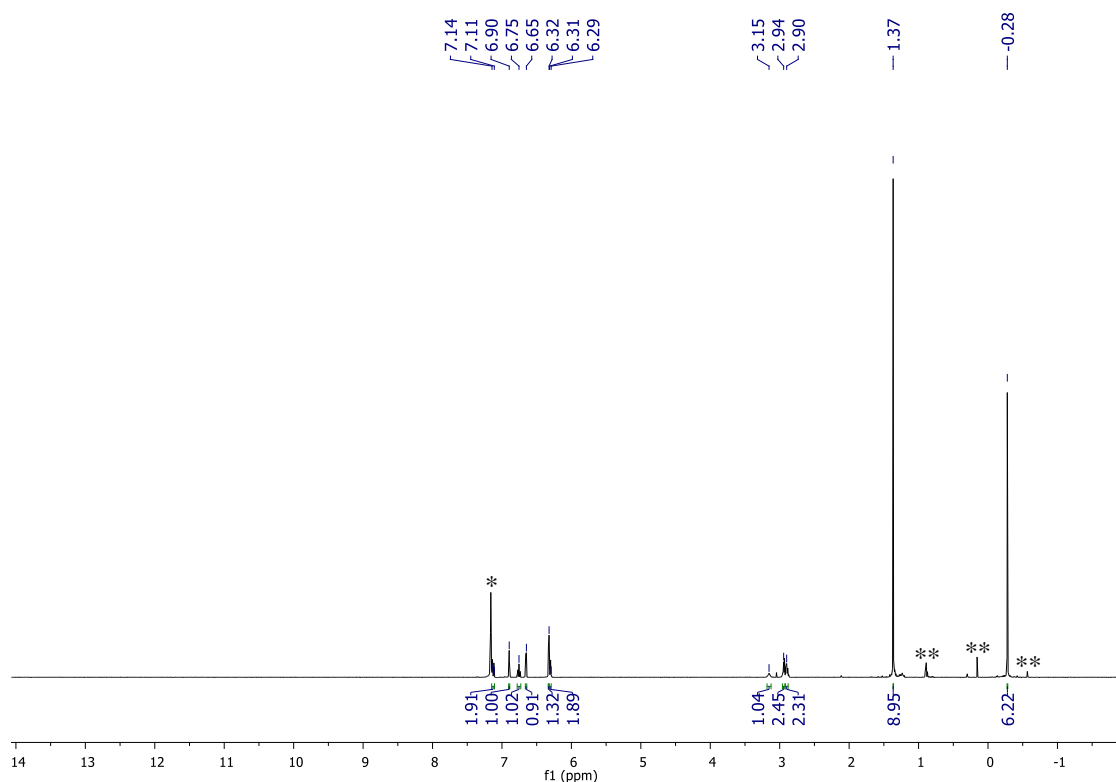


Figura 89. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A15**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual, \*\*solvente e silicone residual.

A seguir, será discutido em maiores detalhes os espectros de RMN bidimensionais COSY, HSQC e HMBC do catalisador **A15**. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  encontra-se em *Anexos* (Figura A34).

Na análise do espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figura 90), foi observado que o hidrogênio  $\text{H}^4$  ( $\delta$  6,32 ppm) possui acoplamento com o hidrogênio em  $\delta$  6,65 ppm, indicando que esse deslocamento corresponde ao  $\text{H}^3$  do pirrol. Os acoplamentos existentes entre os

hidrogênios em  $\delta$  6,29-6,31 ppm,  $\delta$  6,75 ppm e  $\delta$  7,11-7,14 ppm admitiram que esses correspondem aos hidrogênios do anel aromático ( $H^{11/11'}$ ,  $H^{12}$  e  $H^{10/10'}$ , respectivamente).

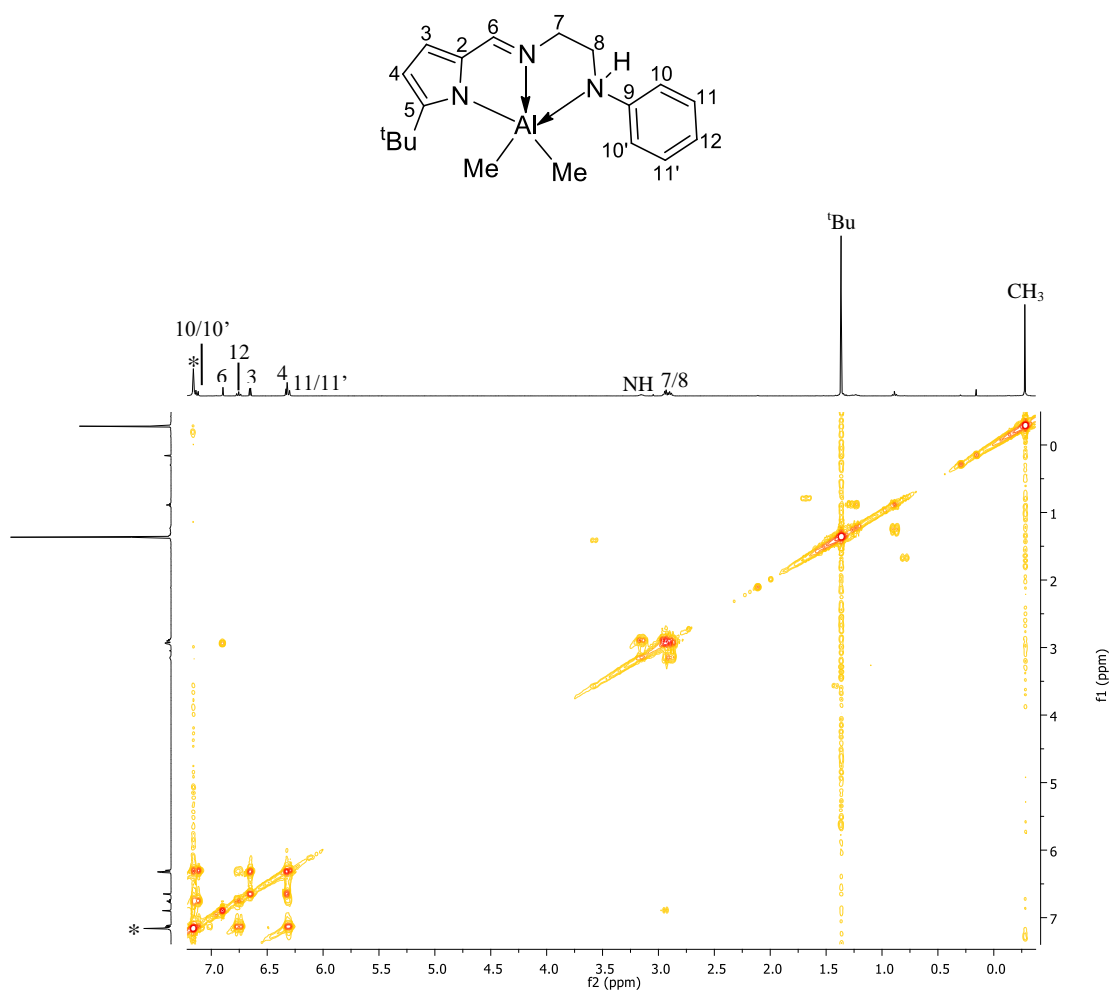


Figura 90. Espectro COSY  $^1H$ - $^1H$  (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C) do catalisador Al5. \* $C_6D_6$  residual.

A análise do espectro HSQC  $^1H$ - $^{13}C$  (Figura 91) permitiu correlacionar os hidrogênios já identificados aos carbonos ligados diretamente e identificar os quatro carbonos quaternários ( $C^*$ ) da molécula.

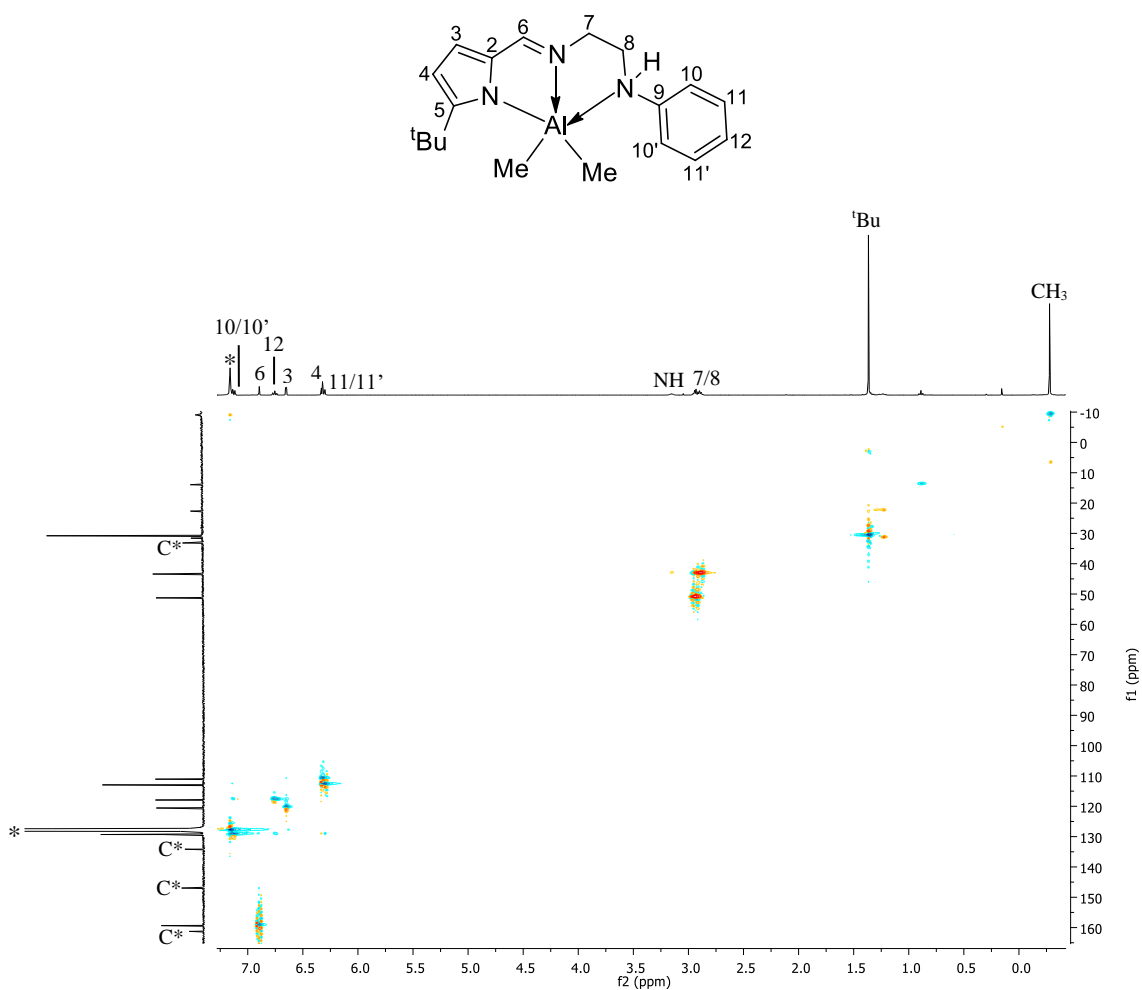


Figura 91. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A15**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

A partir dos dados obtidos no espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 92) foi possível atribuir os carbonos quaternários. A correlação dos hidrogênios  $\text{H}^4$  ( $\delta$  6,32 ppm) e  $\text{H}^3$  ( $\delta$  6,65 ppm) com o pico em  $\delta$  134,54 ppm, permitindo inferir que esse corresponde ao carbono  $\text{C}^2$  do pirrol, enquanto o pico em  $\delta$  161,64 ppm foi atribuído ao carbono  $\text{C}^5$  que, além de ter correlação com os hidrogênios  $\text{H}^4$  e  $\text{H}^3$ , apresenta correlação com os hidrogênios do grupo *terc*-butila em  $\delta$  1,37 ppm. A correlação do carbono em  $\delta$  147,34 ppm com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  2,90 ppm) e com os H aromáticos em  $\delta$  7,11-7,14 ppm, confirma que esse representa o carbono  $\text{C}^9$ .

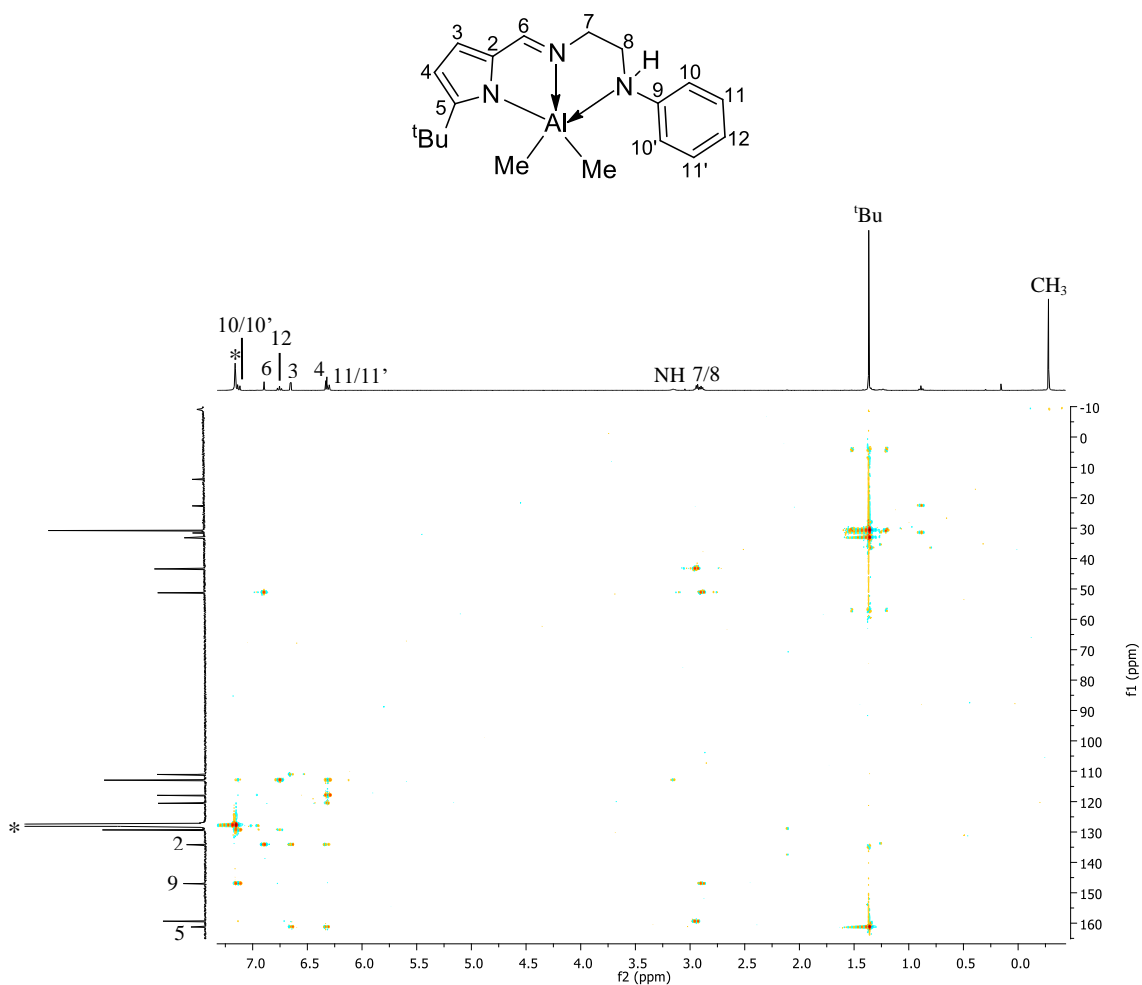


Figura 92. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A15**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

### 5.4.3 Polimerização por abertura de anel de lactídeos empregando A15

#### 5.4.3.1 Polimerização do monômero *rac*-lactídeo

O catalisador imina-pirrol **A15** foi avaliado na PAA do monômero *rac*-lactídeo (Figura 93). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela IX. As reações foram realizadas em condições livres de solvente a 130 °C por 18 h, na presença de álcool benzílico ou isopropílico como co-iniciadores/agentes de transferência de cadeia. Experimentos também foram realizados em solução de tolueno (80 °C) e THF (60 °C) na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de *rac*-lactídeo. Todas as polimerizações foram conduzidas na razão molar de [LA]0:[Al]0 = 100:1. Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$  e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).



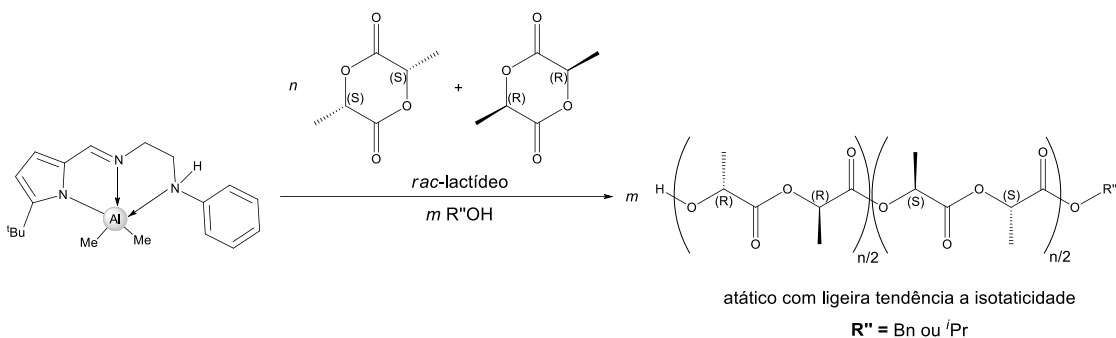


Figura 93. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelo catalisador **AI5**.

Inicialmente, o catalisador **AI5** foi avaliado na ausência de álcool, a fim de se testar a sua habilidade catalítica em promover a abertura do anel (entrada 41, Tabela IX). Nessa condição foi observada a conversão quantitativa, com  $M_n$  experimental<sup>137</sup> muito maior que a  $M_n$  esperada e ampla distribuição de massa molar ( $M_w/M_n = 1,94$ ). Esse resultado está de acordo com a baixa nucleofilicidade do grupo iniciador alquil, que torna etapa de iniciação lenta em relação à etapa de propagação.<sup>28</sup>

Por outro lado, quando a polimerização foi conduzida na presença de 1 equivalente de BnOH ou <sup>i</sup>PrOH, os resultados foram satisfatórios, como demonstrado pelo acordo entre os valores  $M_n,teo$  e  $M_n,SEC$  e distribuição de massa molar relativamente estreita,  $M_w/M_n = 1,32-1,36$ , (entradas 43 e 46, Tabela IX). Todos os sistemas binários, **AI5**/BnOH e **AI5**/<sup>i</sup>PrOH realizados com álcool benzílico ou isopropílico como coiniciadores/agentes de transferência de cadeia (5 ou 10 equivalentes), mantiveram alta conversão, e valores de  $M_n$  adequados a razão  $[La]_0: [OH]_0$ . Dessa forma, assume-se que todas as moléculas de álcool atuaram como agentes de transferência de cadeia, com uma mudança rápida e reversível entre a cadeia polimérica em crescimento e a espécie inativa H-PLA-OR (entradas 44, 45, 47 e 48, Tabela IX).<sup>38,42,138</sup>

Para fins de comparação, esse catalisador também foi avaliado em reações em solução de tolueno (80 °C) e THF (60 °C) na presença de 1 equivalente de álcool benzílico. Utilizando **AI5** em tolueno a 80 °C, não se observou diferença em termos de conversão e distribuição de massa molar (entrada 50 *versus* 43, Tabela IX). Em solução de THF não aconteceu a formação de polímero (entrada 51, Tabela IX). Acredita-se que pode ter ocorrido em razão do efeito coordenante do THF, da menor temperatura em relação à polimerização em tolueno e/ou também da necessidade de um tempo maior de reação.<sup>147</sup>

Tabela IX. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelo catalisador **A15**.<sup>a</sup>

entrada	complexo	álcool	[LA]0: [M]0: [OH]0	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>	Pm <sup>g</sup>
41	<b>A15</b>	---	100:1:0	>99	14 400	30 840	nd	1,94	0,51
42 <sup>h</sup>	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	35	5150	2980	5250	1,23	0,55
43	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	94	13 650	11 120	nd	1,32	0,56
44	<b>A15</b>	BnOH	100:1:5	96	2880	3640	2680	1,19	0,58
45	<b>A15</b>	BnOH	100:1:10	95	1480	2070	1680	1,26	0,56
46	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:1	86	12 450	10 250	nd	1,36	0,55
47	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:5	83	2450	2890	1920	1,19	0,54
48	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:10	93	1450	3080	2250	1,13	0,51
49 <sup>h,i</sup>	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	traços	nd	nd	nd	nd	nd
50 <sup>i</sup>	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	95	13 790	9290	nd	1,35	0,50
51 <sup>j</sup>	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	0	---	---	---	---	---

<sup>a</sup>Condições gerais: 18 h e *Mn* em g mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup>*Mn* teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn,teo = [LA]0/[OH]0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,LA + Mn,OH$ , com  $Mn,LA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $Mn,BnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$  e  $Mn,iPrOH = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$ . <sup>d</sup>*Mn* experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos).<sup>137</sup> <sup>e</sup>*Mn* experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC. <sup>g</sup>Probabilidade de ligação *meso* determinada por experimentos de RMN <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos metila. <sup>h</sup>7 h de reação. <sup>i</sup>Polimerização em solução de tolueno a 80 °C com  $[LA] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>j</sup>Polimerização em solução de THF a 60 °C com  $[LA] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

As amostras de PLA obtidas também foram analisadas por RMN de <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos CH<sub>3</sub> a fim de se verificar a microestrutura do polímero resultante (Figura 94). A partir dos valores calculados de  $Pm^{142}$ , e independente da condição que o catalisador **A15** foi submetido, os resultados indicaram a formação de polímeros de cadeias com ligeira tendência à isosseletividade ( $Pm = 0,50-0,58$ , Tabela IX), refletindo o pequeno impedimento estérico do centro metálico em relação a outros catalisadores Al<sup>III</sup> baseados em ligantes pirrol.<sup>94b,c,100,121</sup>

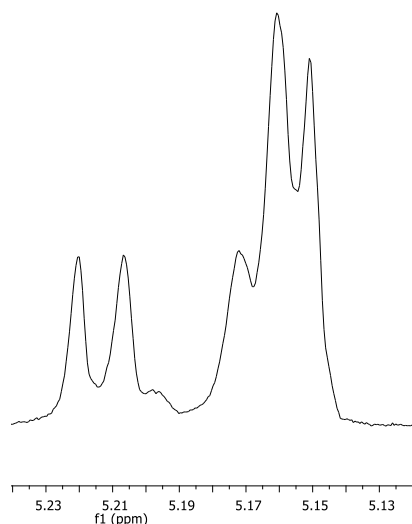


Figura 94. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador **A15**, 86% de conversão,  $Pm = 0,55$ .

#### 5.4.3.2 Polimerização do monômero *L*-lactídeo

O catalisador imina-pirrol **A15** também foi testado na PAA do monômero *L*-lactídeo (Figura 95). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela X. As polimerizações foram realizadas em massa a 130 °C por 18 h, na presença de álcool benzílico ou isopropílico como coiniciadores/agentes de transferência de cadeia. Todas as reações foram conduzidas na razão molar de  $[\text{LA}]_0: [\text{Al}]_0 = 100:1$ . Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$  e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).

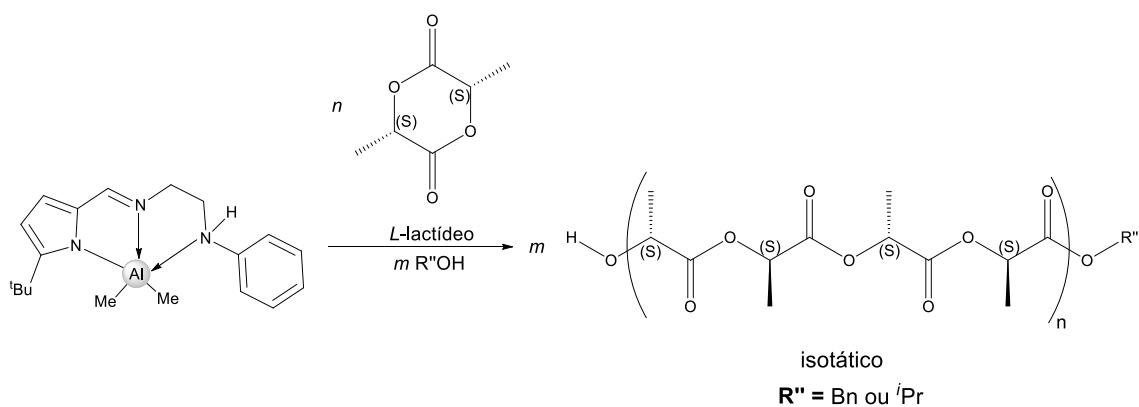


Figura 95. Polimerização por abertura de anel do *L*-lactídeo promovida pelo catalisador **A15**.

A habilidade catalítica do composto **A15** em promover a PAA inicialmente foi avaliada na ausência de álcool. Nessa condição, ocorreu conversão quantitativa com  $Mn, SEC^{137} \gg Mn, teo$ , devido a iniciação ineficiente do iniciador alquil (entrada 52, Tabela X).<sup>28</sup> Entretanto, quando foi adicionado ao sistema coiniciador/agente de transferência de cadeia, observa-se que conforme o aumento da quantidade de BnOH (1 até 10 equivalentes) as reações apresentaram valores  $Mn$  correspondendo bem a razão  $[LA]_0/[OH]_0$  e  $Mw/Mn < 1,20$  (entradas 53-55, Tabela X). Já com álcool isopropílico e independente da sua quantidade, polímeros com valores condizentes com a razão  $[LA]_0/[OH]_0$  e distribuição de massa molar relativamente estreita foram formados. (entradas 56-58, Tabela X).

Tabela X. Polimerização por abertura de anel do *L*-lactídeo promovida pelo catalisador **A15**.<sup>a</sup>

entrada	complexo	álcool	[LA] <sub>0</sub> : [M] <sub>0</sub> : [OH] <sub>0</sub>	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>
52	<b>A15</b>	----	100:1:0	>99	14 400	28 950	nd	1,74
53	<b>A15</b>	BnOH	100:1:1	87	12 640	4880	4610	1,18
54	<b>A15</b>	BnOH	100:1:5	93	2790	1990	1910	1,20
55	<b>A15</b>	BnOH	100:1:10	96	1490	1370	1350	1,16
56	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:1	90	12 960	12 010	nd	1,24
57	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:5	96	2840	5980	3390	1,46
58	<b>A15</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:10	92	1390	2200	1730	1,23

<sup>a</sup>Condições gerais: 18 h e  $Mn$  em  $g\ mol^{-1}$ . <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup> $Mn$  teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn, teo = [LA]_0/[OH]_0 \times conversão\ do\ monômero \times Mn, LA + Mn, OH$ , com  $Mn, LA = 144,13\ g\ mol^{-1}$ ,  $Mn, BnOH = 108,14\ g\ mol^{-1}$  e  $Mn, iPrOH = 60,10\ g\ mol^{-1}$ . <sup>d</sup> $Mn$  experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos).<sup>137</sup> <sup>e</sup> $Mn$  experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC.

#### 5.4.3.3 Terminação da cadeia polimérica e mecanismo

Os catalisadores contendo ligação Al-álquil, segundo a literatura podem ser transformadas *in situ* em espécies mais reativas por meio da adição de um álcool ao sistema. A partir disso, a espécie recém-formada, {Ln}Al-alcóxido, é submetida à coordenação da primeira molécula de lactídeo por meio de um ataque nucleofílico à carbonila.<sup>42</sup>

Nas análises de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) dos polímeros obtidos com o sistema binário **A15**/BnOH o grupo terminal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O foi evidenciado pelo conjunto de picos na região de 7,34 ppm, enquanto que para **A15**/<sup>i</sup>PrOH o grupo terminal,

$H_3C-HC(OH)-CH_3$ , foi confirmado pelo conjunto de picos na região de 1,28 ppm. Em todos os espectros, os picos de baixa intensidade em  $\delta$  4,35 ppm também foram observados e se referem ao H em posição  $\alpha$  em relação à terminação OH ( $CH(OH)CH_3$ ).<sup>119</sup> Esses resultados indicam que o catalisador operou por meio do mecanismo de coordenação-inserção.<sup>39</sup> Já na ausência de álcool, nenhum indicio de grupo terminal foi observado.

## 5.5 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE $Al^{III}$ IMINA-FENOLATO E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE LACTÍDEOS

### 5.5.1 Preparação dos catalisadores A16-A18

A rota geral de síntese para os novos catalisadores de  $Al^{III}$  imina-fenolato está apresentada na Figura 96. O acesso aos catalisadores **A16-A18**<sup>††</sup> foi alcançado através da reação entre  $AlMe_3$  e 1 equivalente do pré-ligante correspondente, L6(H)-L8(H), em tolueno a temperatura ambiente por 18 h, que procedeu com a eliminação de metano (subproduto) e subsequente formação dos produtos de interesse.

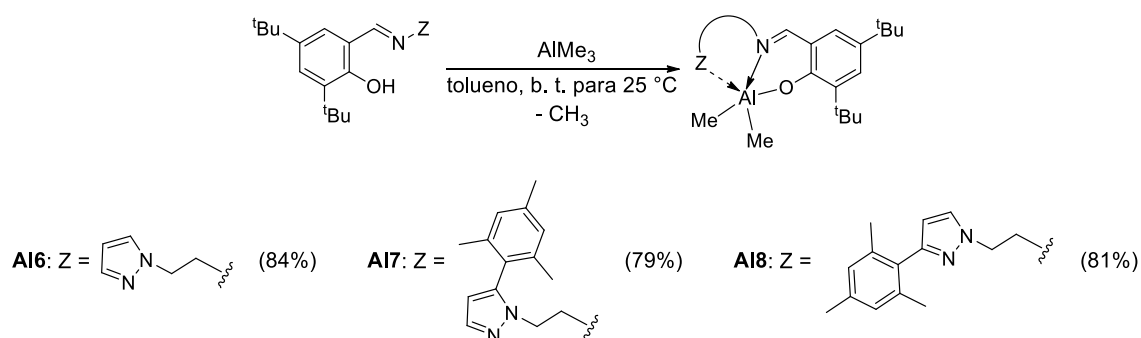


Figura 96. Rota geral de síntese dos catalisadores de  $Al^{III}$  imina-fenolato **A16-A18**.

Os catalisadores **A16-A18** foram isolados como sólidos de coloração amarelo claro, em rendimentos moderados a bons (84-79%) após a purificação em pentano. Esses compostos são solúveis em benzeno, tolueno, éter etílico e diclorometano e

<sup>††</sup>Os catalisadores foram referenciados por meio de um número arábico sempre correspondente àquele usado para referenciar o pré-ligante utilizado na respectiva síntese. Por exemplo, o catalisador **A16** foi sintetizado a partir do pré-ligante **L6(H)**.

insolúveis em pentano e hexano e, ainda, altamente instáveis quando expostos ao ar e a umidade. Devido a essa última característica, que leva a decomposição rápida do produto, a porcentagem de C, H e N calculada ficou divergente com relação aos valores obtidos experimentalmente. A alta instabilidade também foi observada na tentativa de realizar a análise de infravermelho em ATR. Além disso, sucessivos experimentos de cristalização por evaporação do solvente, solvente/contrassolvente e resfriamento a baixa temperatura não foram bem-sucedidas; na maioria das vezes havia formação de precipitado ou de cristais que não difratavam o suficiente para uma coleta de dados consistente. Sendo assim, as estruturas foram propostas somente em solução por meio da análise de espectroscopia de RMN.

### 5.5.2 Caracterização em solução por Espectroscopia de RMN

A caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os catalisadores **A16-A18** foi realizada em benzeno deuterado seco ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) como solvente em temperatura ambiente. Para a elucidação estrutural e atribuição dos hidrogênios e carbonos, também foram realizados os experimentos em duas dimensões COSY, HSQC e HMBC.

De forma geral, a análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos catalisadores **A16-A18**, demonstrou que nenhum exibiu o pico em campo baixo referente ao H da ligação O-H ( $\delta$  13,65-13,82 ppm), indicando que as reações procederam *via* eliminação de 1 equivalente de metano com subsequente ligação do oxigênio ao centro metálico. Diante disso, os singletos em  $\delta$  -0,32 ppm,  $\delta$  -0,58 ppm e  $\delta$  -0,28 ppm **A16**, **A17** e **A18** respectivamente, correspondem a seis hidrogênios referentes a  $2\text{CH}_3$  ligados ao átomo de alumínio. A coordenação do C=N ao átomo metálico foi indicada através do deslocamento significativo do H da ligação CH=N para campo alto quando comparado à sua posição no ligante livre (**A16**:  $\delta$  7,54 ppm para  $\delta$  6,72 ppm; **A17**:  $\delta$  7,87 ppm para  $\delta$  7,40 ppm e **A18**:  $\delta$  7,60 ppm para  $\delta$  7,02 ppm). Para os catalisadores **A16** e **A18**, a coordenação do terceiro átomo doador foi sugerida através do deslocamento do  $\text{H}^4$  do pirazol (**A16**:  $\delta$  5,90 ppm para  $\delta$  5,76 ppm; **A18**:  $\delta$  5,82 ppm para  $\delta$  5,70 ppm). Já para o catalisador **A17**, acredita-se que o terceiro átomo doador de N não esteja coordenado ao átomo de alumínio devido ao hidrogênio  $\text{H}^4$  do pirazol não apresentar deslocamento (**A17**:  $\delta$  5,89 ppm para  $\delta$  5,88 ppm). Além disso, todos os espectros exibiram um único conjunto de picos, implicando a formação de uma única espécie, permitindo propor as

estruturas apresentadas na Figura 97. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos catalisadores **A16-A17** estão apresentados nas Figuras 98-100, com as integrações correspondentes a 34 hidrogênios para **A16** e 44 hidrogênios para os catalisadores **A17-A18**.

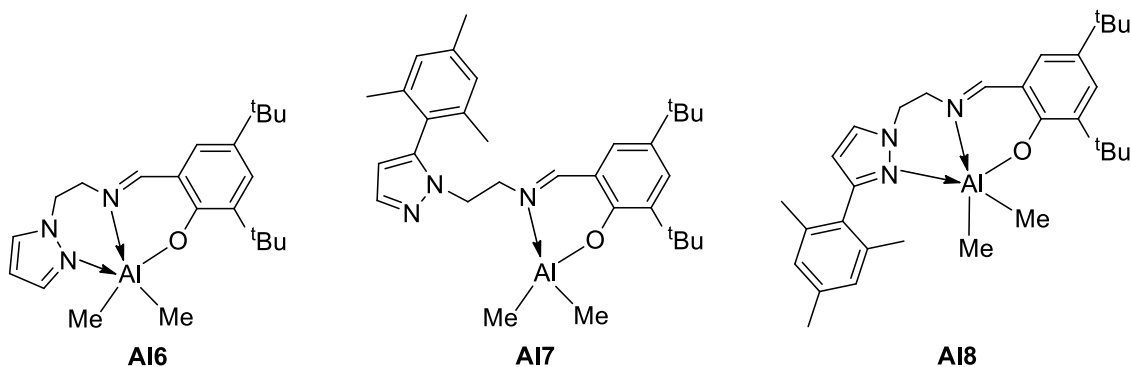


Figura 97. Estruturas proposta para os catalisadores de  $\text{Al}^{\text{III}}$  imina-fenolato **A16-A18**.

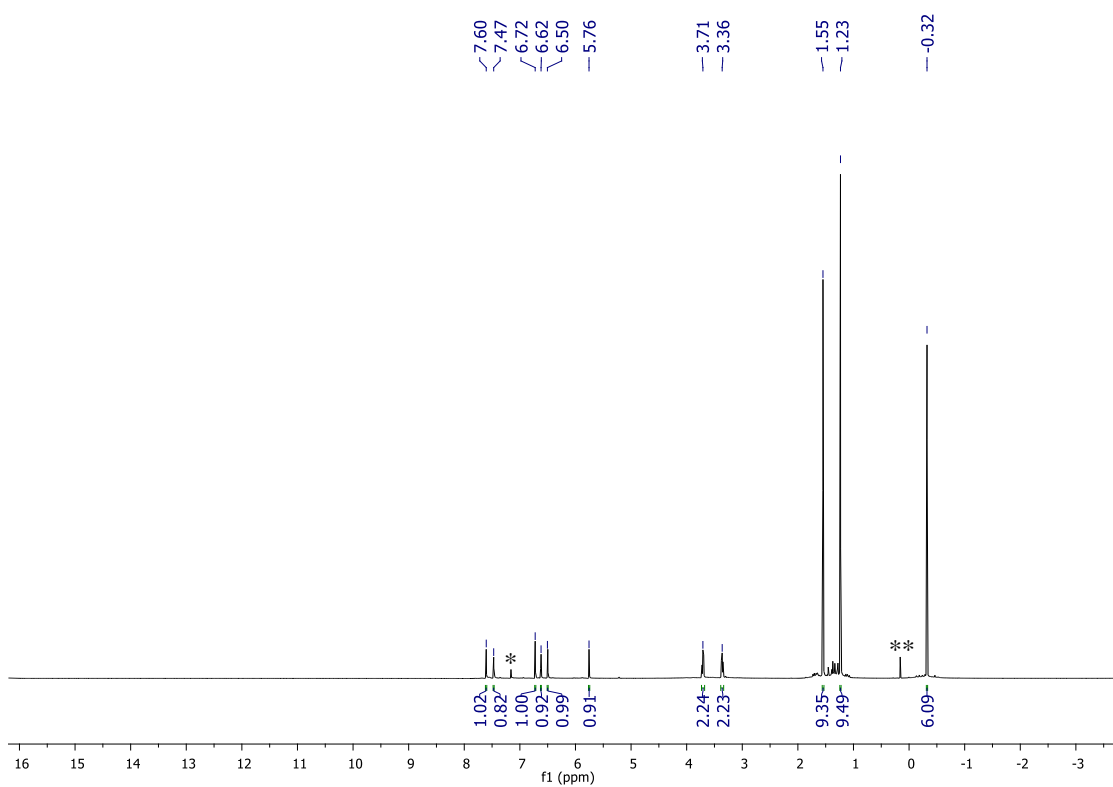


Figura 98. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A16**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual e \*\*silicone residual.

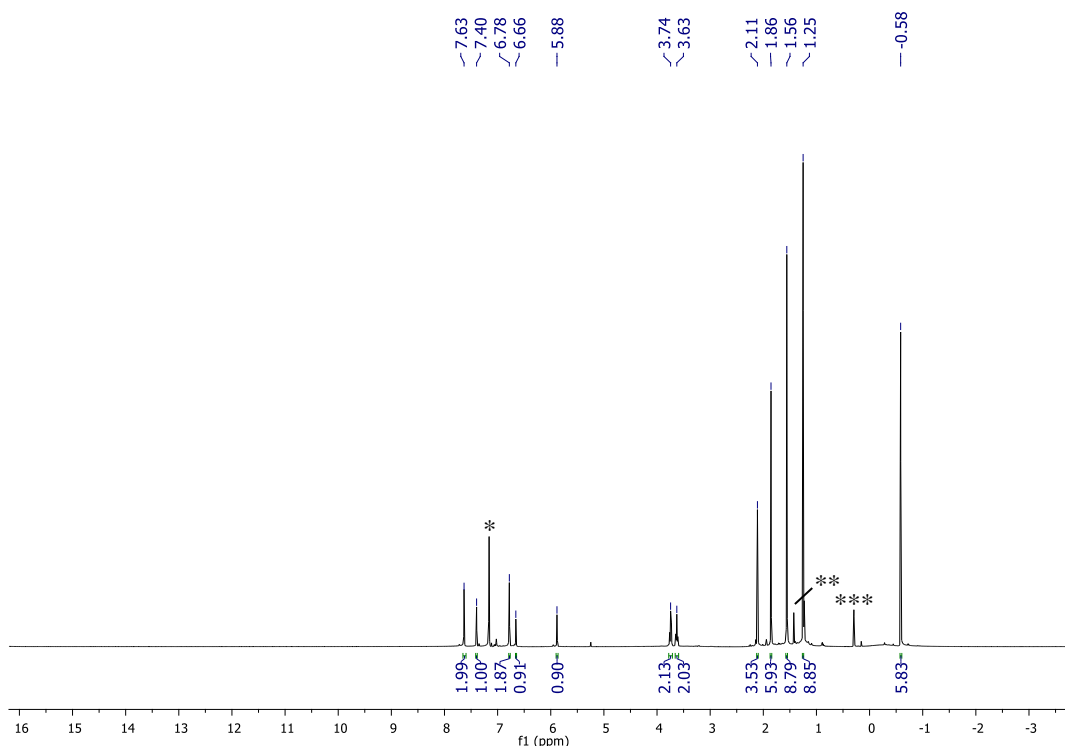


Figura 99. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **A17**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual, \*\*impureza não identificada e \*\*\*silicone residual.

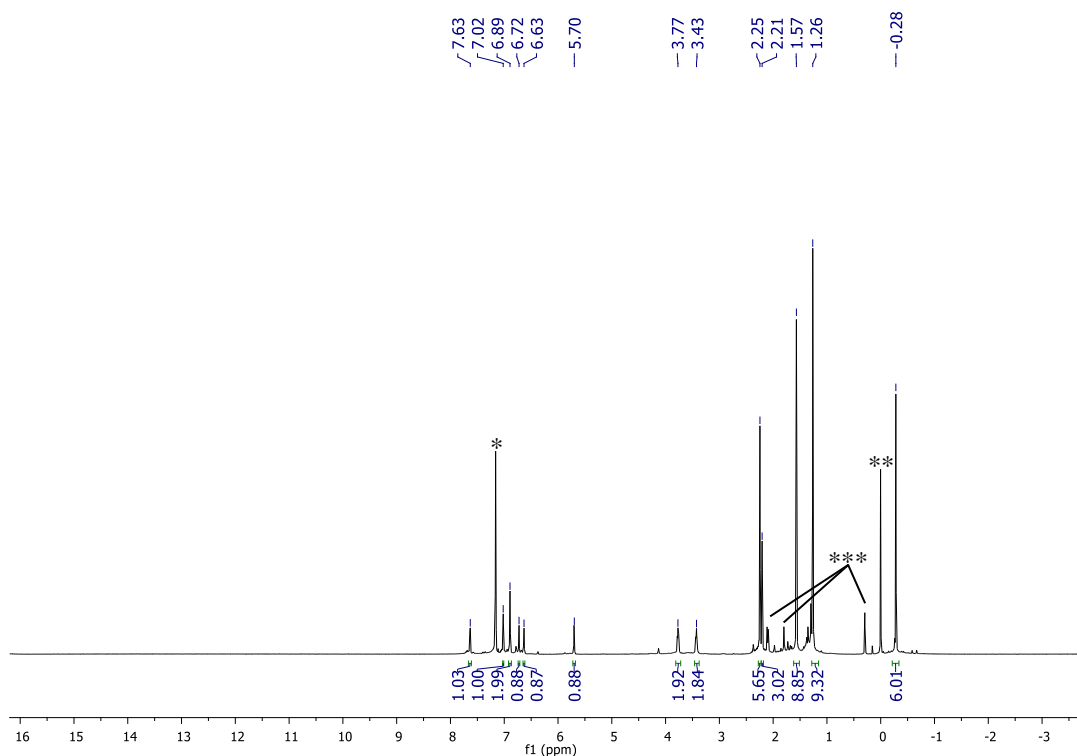


Figura 100. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do catalisador **A18**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*tetrametilsilano residual. \*\*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **A18** em solução, solvente e silicone residual.



Em seguida, como exemplo demonstrativo será discutido em maiores detalhes os experimentos de RMN bidimensionais COSY, HSQC e HMBC para o catalisador **A17**. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (**A17**), COSY, HSQC e HMBC para **A16** e **A18** encontram-se em *Anexos* (Figuras A35-A43).

A partir do espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Figura 101), foi observado o acoplamento existente entre os grupos  $\text{CH}_{3\text{mesitil}}$  ( $\delta$  1,86 ppm e  $\delta$  2,11 ppm) e os hidrogênios em  $\delta$  6,78 ppm, permitindo inferir que esses prótons aromáticos são do mesitil. Da mesma forma, o hidrogênio da imina foi atribuído ao pico em  $\delta$  7,40 ppm por apresentar acoplamento com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  em  $\delta$  3,63 ppm. O acoplamento entre os hidrogênios  $\text{H}^4$  (em  $\delta$  5,88 ppm) e  $\text{H}^3$  (em  $\delta$  7,63 ppm) leva a concluir que ambos pertencem ao grupo pirazol, assim como o acoplamento do hidrogênio aromático em  $\delta$  6,66 ppm com o hidrogênio em  $\delta$  7,63 ppm implica que esses são do anel fenolato.

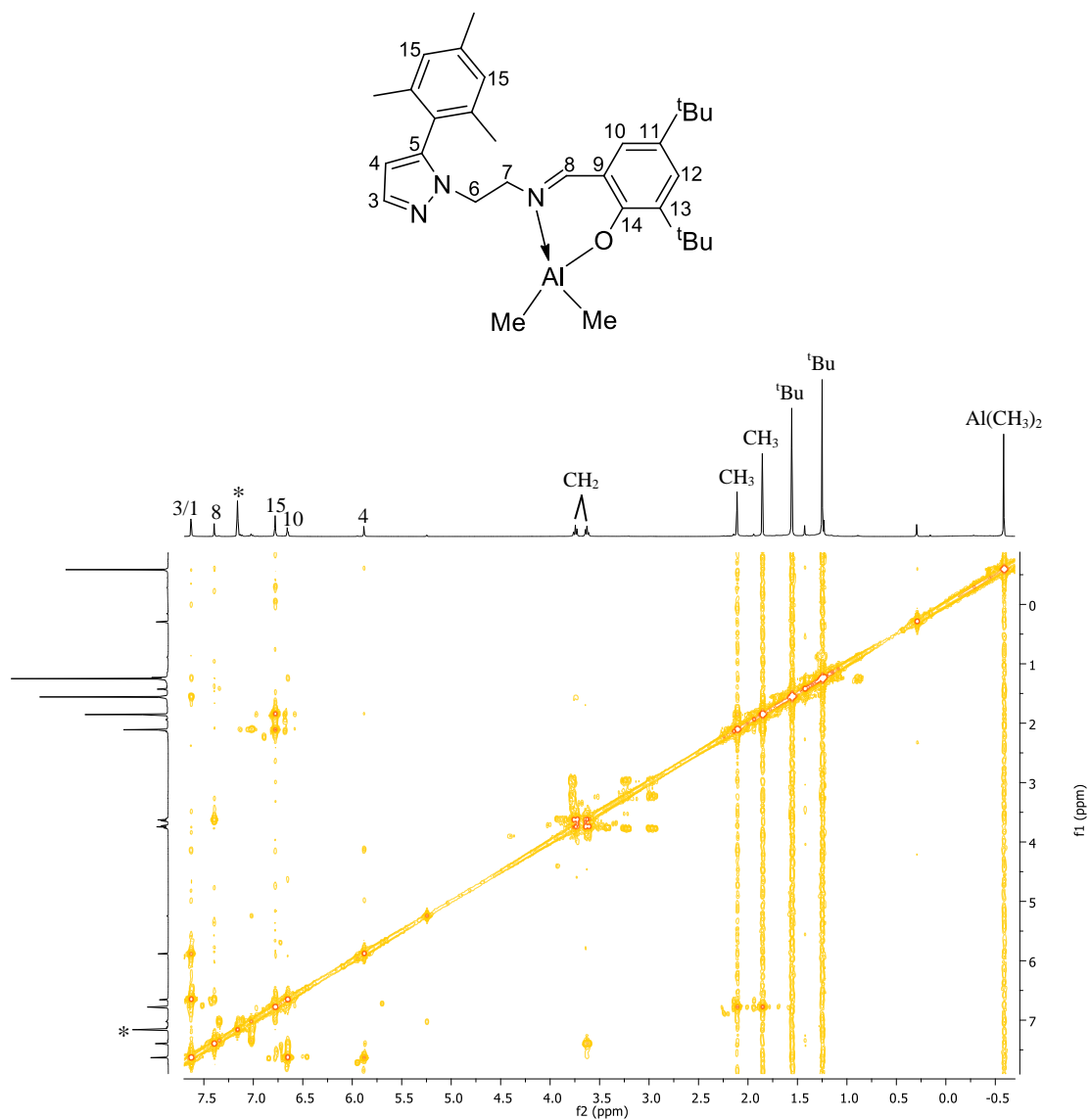


Figura 101. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al7**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

A análise do espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 102) auxiliou na correlação dos hidrogênios com os seus respectivos carbonos e também na identificação dos carbonos quartenários ( $\text{C}^*$ ) da molécula. Na Figura 102, alguns desses carbonos estão representados.

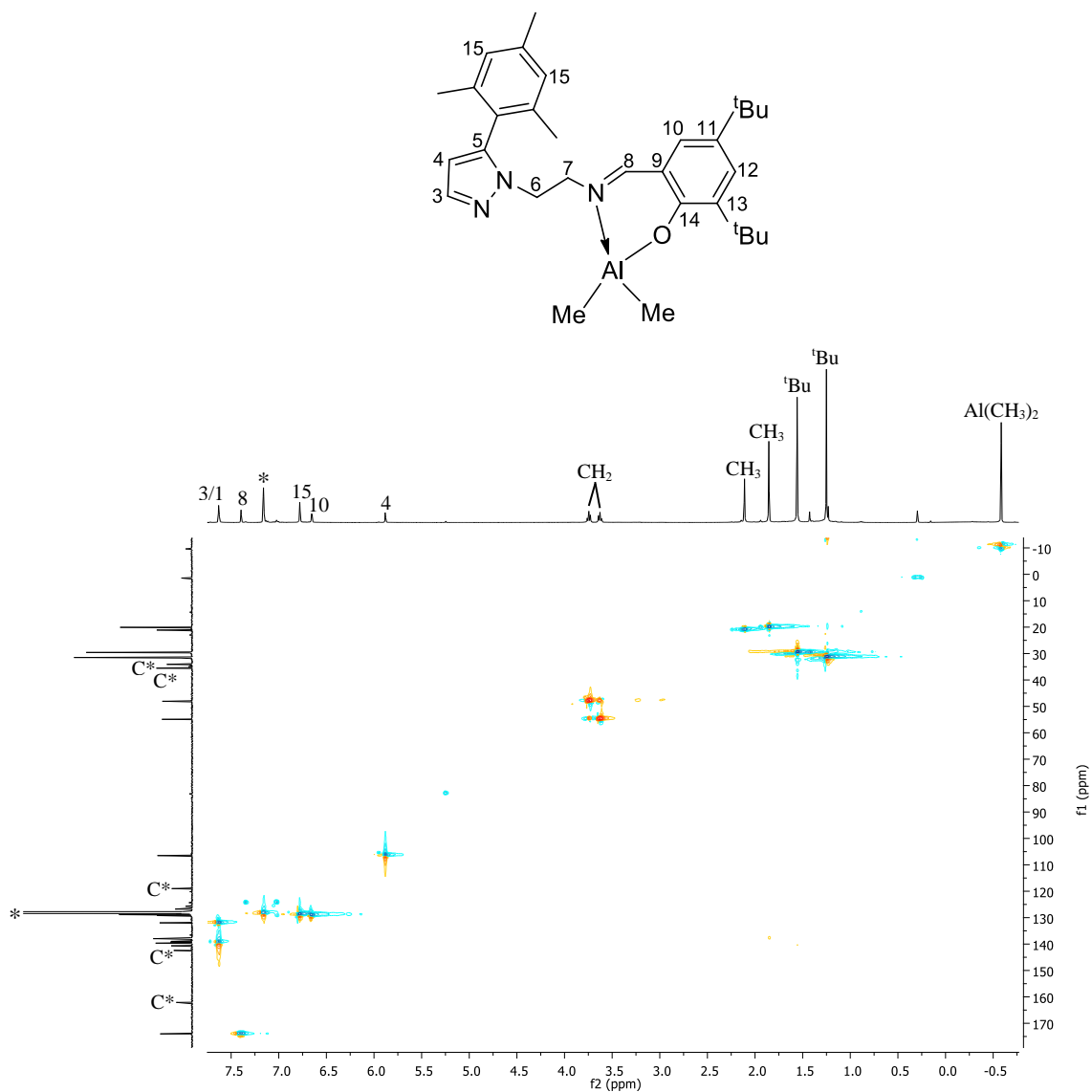


Figura 102. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al7**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

As informações obtidas a partir do espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (Figura 103) auxiliaram na atribuição dos carbonos quaternários. Por exemplo, o pico em  $\delta$  119,00 ppm foi atribuído ao carbono  $\text{C}^9$  do anel fenolato por apresentar correlação com o hidrogênio da ligação  $\text{CH}=\text{N}$  em  $\delta$  174,02 ppm. O carbono da ligação  $\text{C}-\text{O}$  corresponde ao pico em  $\delta$  162,09 ppm devido a correlação com os hidrogênios do anel fenolato (em  $\delta$  6,66 ppm e  $\delta$  7,63 ppm) e da ligação  $\text{CH}=\text{N}$ . Da mesma forma, o pico em  $\delta$  142,42 ppm foi atribuído ao carbono  $\text{C}^5$  do pirazol por apresentar correlação com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  em  $\delta$  3,74 ppm,  $\text{H}^4$  ( $\delta$  5,88 ppm) e  $\text{H}^3$  ( $\delta$  7,63 ppm).

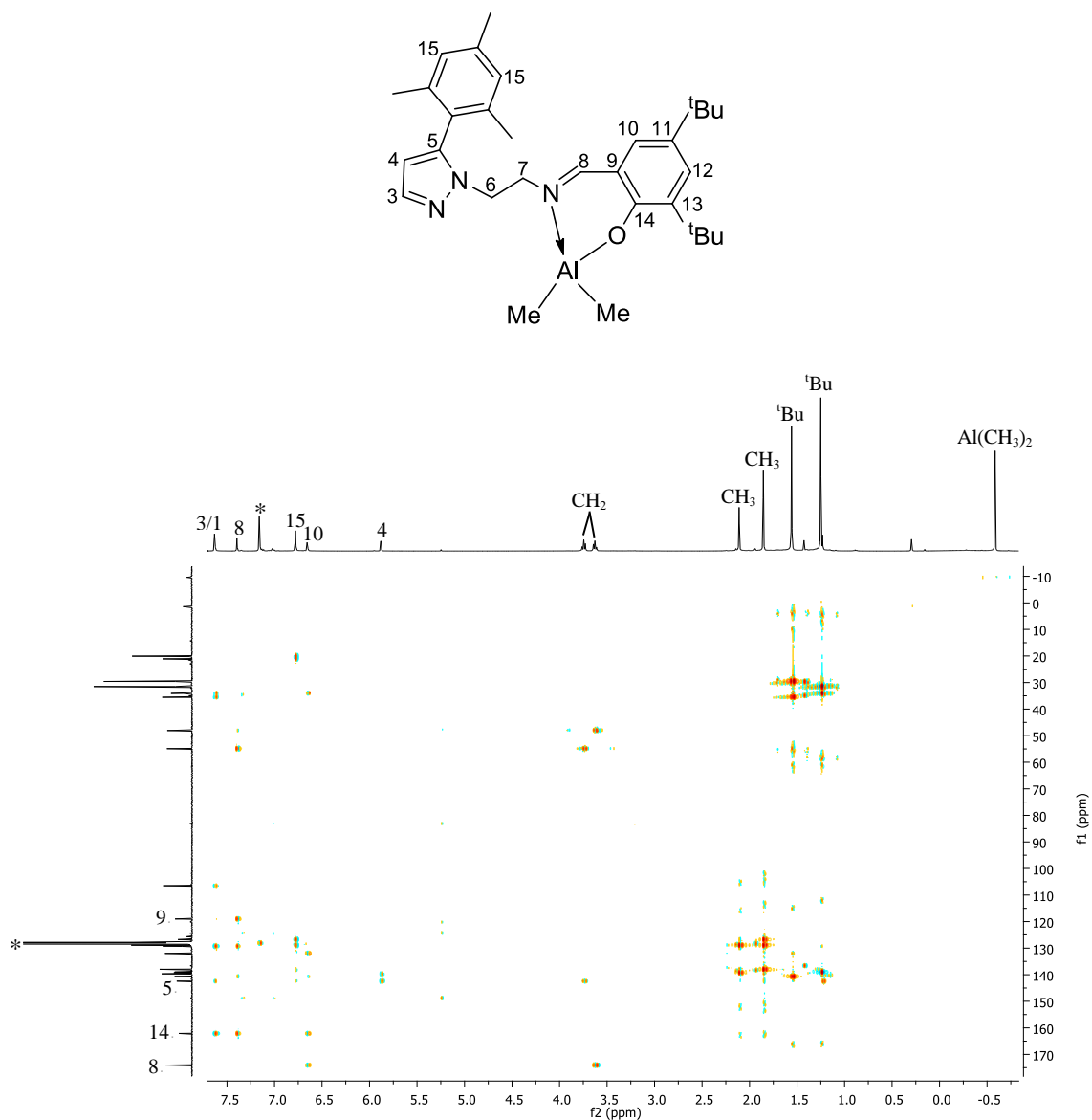


Figura 103. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al7**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

### 5.5.3 Polimerização por abertura de anel de lactídeos empregando Al6-Al8

#### 5.5.3.1 Polimerização do monômero *rac*-lactídeo

Os catalisadores imina-fenolato **Al6-Al8** foram testados na PAA do monômero *rac*-lactídeo (Figura 104). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela IX. As reações foram realizadas em condições livres de solvente a 130 °C por 18 h, na presença de álcool benzílico ou isopropílico como coiniciadores/agentes de transferência de cadeia. Experimentos também foram realizados em solução de tolueno

(80 °C e 100 °C) e THF (60 °C) na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de *rac*-lactídeo. As polymerizações foram conduzidas na razão molar de [LA]0: [Al]0 = 100:1 e 200:1. Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de <sup>1</sup>H e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).

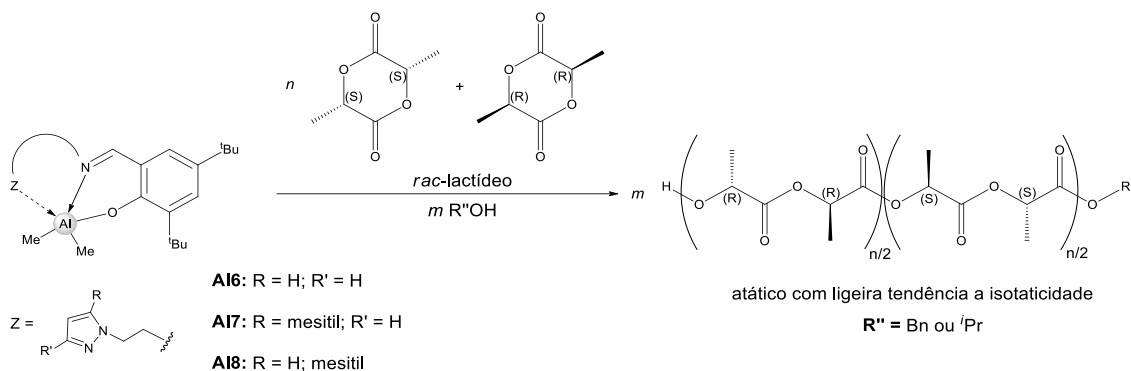


Figura 104. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelos catalisadores **A16-A18**.

Inicialmente, o catalisador **A16** foi testado na ausência de álcool. Nessa condição, a ineficiência do processo de polymerização foi observada pela grande diferença entre os valores de  $M_n$  ( $M_n, SEC^{137} \gg M_n, teo$ ), atribuída à baixa nucleofilicidade da ligação Al-álquil (entrada 59, Tabela XI).<sup>28</sup> Isso faz com que a etapa de abertura de anel seja mais lenta comparada à etapa de propagação.

Por outro lado, quando a reação foi realizada em 18 h, adicionando-se BnOH ao sistema como coiniciador, o polímero formado em alta conversão apresentou valores de massa molar teórica e experimental coerentes e distribuição de massa molar relativamente estreita,  $M_w/M_n = 1,29$ , (entrada 61, Tabela XI). Com o aumento da quantidade de álcool para 5 e 10 equivalentes, a concordância entre os valores de massa molar foi mantida, assumindo-se que todas as moléculas de álcool participaram do processo de polymerização como agentes de transferência de cadeia.<sup>38,42</sup> Contudo, as reações secundárias<sup>45</sup> se tornaram mais evidentes, levando à ampliação da distribuição da massa molar,  $M_w/M_n = 1,53-1,58$ , (entradas 62 e 63 *versus* 61, Tabela XI). Para as reações onde o álcool isopropílico foi utilizado, os valores de distribuição da massa molar foram ainda maiores,  $M_w/M_n = 1,62-1,70$  (entradas 66-68 *versus* 61-63, Tabela XI). Também, para estes sistemas binários **A16**/<sup>i</sup>PrOH (1, 5 e 10 equivalentes), valores de  $M_n$  satisfatórios com a razão [LA]0/[OH]0 foram obtidos.

Tabela XI. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactídeo promovida pelo catalisador **A16-A18**.<sup>a</sup>

entrada	complexo	álcool	[LA]0: [M]0: [OH]0	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>	Pm <sup>g</sup>
59	<b>A16</b>	----	100:1:0	>99	14 400	20 640	nd	1,87	0,60
60 <sup>h</sup>	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	48	7020	4270	6110	1,15	0,62
61	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	95	13 790	9550	nd	1,29	0,66
62	<b>A16</b>	BnOH	100:1:5	96	2880	3340	2510	1,53	0,60
63	<b>A16</b>	BnOH	100:1:10	97	1510	2010	1750	1,58	0,62
64 <sup>h</sup>	<b>A16</b>	BnOH	200:1:1	26	7600	7940	7310	1,14	0,56
65	<b>A16</b>	BnOH	200:1:1	98	28 340	23 190	nd	1,87	0,61
66	<b>A16</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:1	95	13 820	12 760	nd	1,67	0,54
67	<b>A16</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:5	96	2830	5380	3660	1,70	0,58
68	<b>A16</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:10	98	1480	3750	2460	1,62	0,55
69 <sup>h,i</sup>	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	traços	nd	nd	nd	nd	nd
70 <sup>i</sup>	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	40	5870	5400	nd	1,12	nd
71 <sup>j</sup>	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	81	11 780	13 640	nd	1,33	nd
72 <sup>i</sup>	<b>A16</b>	BnOH	200:1:1	28	8180	7420	nd	1,09	nd
73 <sup>l</sup>	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	----	----	----	----	----	----
74 <sup>h</sup>	<b>A17</b>	BnOH	100:1:1	66	9620	3960	8130	1,25	0,60
75	<b>A17</b>	BnOH	100:1:1	92	13 360	5610	4610	1,14	0,55
76	<b>A17</b>	BnOH	100:1:5	94	2820	2250	1830	1,26	0,61
77	<b>A17</b>	BnOH	100:1:10	81	1280	780	950	1,25	0,58
78	<b>A17</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:1	85	12 300	10 320	nd	1,25	0,56
79	<b>A17</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:5	84	2480	3730	2460	1,20	0,57
80	<b>A17</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:10	87	1320	2950	1850	1,19	0,52
81	<b>A18</b>	BnOH	100:1:1	96	13 940	5180	4110	1,83	0,59
82	<b>A18</b>	BnOH	100:1:5	98	2930	1580	1680	1,99	0,56
83	<b>A18</b>	BnOH	100:1:10	97	1510	1040	1090	1,59	0,63
84	<b>A18</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:1	95	13 740	15 650	nd	2,04	0,58
85	<b>A18</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:5	97	2860	7610	2760	1,66	0,61
86	<b>A18</b>	<sup>i</sup> PrOH	100:1:10	97	1460	5320	2530	1,63	0,55

<sup>a</sup>Condições gerais: 18 h e *Mn* em g mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup>*Mn* teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn,teo = [LA]0/[OH]0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,LA + Mn,OH$ , com  $Mn,LA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $Mn,BnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$  e  $Mn,iPrOH = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$ . <sup>d</sup>*Mn* experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). <sup>e</sup>*Mn* experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC. <sup>g</sup>Probabilidade de ligação *meso* determinada por experimentos de RMN <sup>1</sup>H desacoplado dos grupos metila. <sup>h</sup>7 h de reação. <sup>i</sup>Polimerização em solução de tolueno a 80 °C com  $[LA] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>j</sup>Polimerização em solução de tolueno a 100 °C com  $[LA] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>l</sup>Polimerização em solução de THF a 60 °C com  $[LA] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nas reações conduzidas com 200 equivalentes de *rac*-lactídeo e 1 equivalente de BnOH, bons resultados foram obtidos em termos de massa molar, independentemente do tempo de reação, ao contrário dos valores de distribuição da massa molar; o aumento

do tempo reacional de 7h para 18 h, além de aumentar a conversão, levou ao aumento das reações de transesterificação inter e intramoleculares<sup>45</sup> (entradas 64 e 65, Tabela XI).

A habilidade catalítica desse catalisador (**A16**) também foi avaliada em solução de tolueno (80 °C e 100 °C) e THF (60 °C) na presença de 1 equivalente de álcool benzílico. Em tolueno, o aumento da temperatura de polimerização de 80 °C para 100 °C levou ao aumento da conversão do monômero a polímero de 40% para 81 % em 18 h, com ligeiro aumento da distribuição de massa molar (entradas 70 e 71, Tabela XI). Aumentando-se a quantidade de monômero para 200 equivalentes, a conversão foi de 28% em 18 h (entrada 72, Tabela XI). Todos os polímeros exibiram valores de  $M_n$  coerentes e distribuição de massa molar entre  $M_w/M_n = 1,09-1,12$ . Já em solução de THF não ocorreu a formação de polímero (entrada 73, Tabela XI), provavelmente em razão do efeito coordenante do THF, da menor temperatura em relação à polimerização em tolueno e/ou a necessidade de um tempo maior de reação.<sup>147</sup>

Quando o desempenho do catalisador **A17** foi avaliado, o aumento da quantidade de álcool benzílico, demonstrou formar polímeros com valores de  $M_n$  próximos entre si e correspondendo bem à razão  $[LA]_0/[OH]_0$  utilizada (entradas 74-77, Tabela XI). Já para as reações <sup>i</sup>PrOH como co-iniciador/agente de transferência de cadeia, independentemente da quantidade de álcool utilizada, os valores de  $M_n$  foram de acordo com a razão  $[LA]_0/[OH]_0$  e manteve-se a distribuição de massa molar relativamente estreita (entradas 78-80, Tabela XI).

Para as reações realizadas com o catalisador **A18** associado ao álcool benzílico, a formação de polímero com valores de  $M_n$  coerentes a razão  $[LA]_0/[OH]_0$  ocorreu com o aumento da quantidade de álcool benzílico, porém, com amplos valores de distribuição de massa molar,  $M_w/M_n = 1,59-1,99$ , (entradas 81-83, Tabela XI). Para a polimerização realizada com 1 equivalente de álcool isopropílico, ampla distribuição de massa molar foi observada ( $M_w/M_n = 2,04$ ) em relação às polimerizações com um excesso desse álcool (entrada 84 *versus* 85 e 86, Tabela XI). Para todas essas reações, o aumento dos valores de  $M_w/M_n$  pode ter ocorrido devido ao fato de a iniciação ser mais lenta em relação à etapa de propagação e/ou a reações secundárias.<sup>45</sup>

As amostras de PLA obtidas também foram analisadas por RMN de <sup>1</sup>H desacoplado na região dos grupos metilas para se verificar a microestrutura do polímero resultante. A partir dos valores de  $P_m$ <sup>141</sup>, catalisadores **A16-A18** demonstraram a

formação de cadeias com tendência à isosseletividade. A maior seletividade foi alcançada com o catalisador **A16** ( $P_m = 0,66$ ) sugerindo a formação de um polímero de moderada isosseletividade (Figura 105), provavelmente devido ao maior impedimento estérico do ligante imina-fenolato coordenado de forma tridentada ao centro metálico de  $Al^{III}$ . Esses resultados corroboram com o que está apresentado na literatura para outros sistemas de  $Al^{III}$  contendo ligantes tridentados base de Schiff.<sup>114</sup>

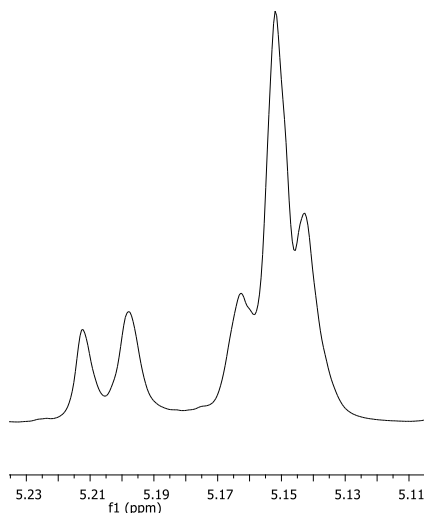


Figura 105. RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C) desacoplado dos grupos metilas do polímero obtido com o catalisador **A16**, 95% de conversão,  $P_m = 0,66$ .

### 5.5.3.2 Polimerização do monômero *L*-lactídeo

Os catalisadores imina-fenolato **A16-A18** foram ainda avaliados para PAA do monômero *L*-lactídeo (Figura 106). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela XII. As polimerizações foram realizadas em massa a 130 °C por 18 h, na presença de álcool benzílico ou isopropílico como coiniciadores/agentes de transferência de cadeia. Todas as reações foram conduzidas na razão molar de  $[LA]_0:[Al]_0 = 100:1$ . Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de  $^1H$  e Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).



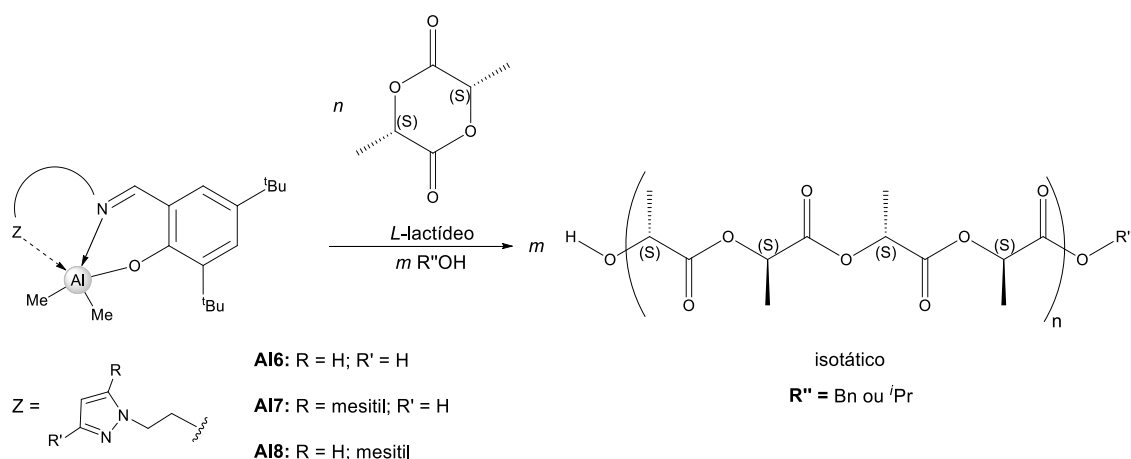


Figura 106. Polimerização por abertura de anel do *L*-lactídeo promovida pelos catalisadores **AI6-AI8**.

Novamente, a habilidade do catalisador **AI6** em promover a abertura do anel foi testada sem a adição de álcool e similar resultado em termos de *M<sub>n</sub>* foi obtido quando se compara a polimerização utilizando *rac*-lactídeo, ou seja, a massa molar experimental<sup>137</sup> foi maior que a massa molar esperada (entrada 87, Tabela XII *versus* entrada 59, Tabela XI). Essas observações deixaram evidente a ineficiência do iniciador alquil em promover a abertura do anel.<sup>28</sup>

Em contrapartida, a adição de álcool ao sistema leva a formação de polímero com *M<sub>n</sub>* correspondendo bem a razão  $[LA]_0/[OH]_0$  e com distribuição da massa molar menor;  $M_w/M_n = 1,37$  na reação sem BnOH e na faixa de  $M_w/M_n = 1,30-1,32$  quando BnOH atuou como coiniciador/agente de transferência de cadeia (entradas 88-90 *versus* 87, Tabela XII). No entanto, quando as reações foram efetuadas com <sup>i</sup>PrOH, as reações secundárias foram mais pronunciadas como demonstrado pelos valores de distribuição da massa molar, principalmente quando 5 equivalentes foram adicionados ao sistema catalítico (entradas 91-93, Tabela XII). Nesse caso, a massa molar experimental foi maior do que os valores calculados a partir dos espectros de RMN <sup>1</sup>H, sugerindo uma iniciação pouco eficiente com respeito à propagação (entrada 92, Tabela XII).

Para as polimerizações realizadas com o monômero *L*-lactídeo e o catalisador **AI7**, maior atividade catalítica foi observada quando esse foi associado ao álcool benzílico em relação às polimerizações utilizando álcool isopropílico como coiniciador/agente de transferência de cadeia; a conversão não foi maior do que 33% em 18 h de reação para os sistemas AI7/<sup>i</sup>PrOH (entradas 94-96 *versus* 97-99, Tabela XII). Esses resultados indicaram que atividade foi influenciada pela natureza do álcool

(álcool primário *versus* secundário), já que esse está diretamente envolvido da etapa inicial do processo de PAA.<sup>42,144</sup> Polímeros com valores satisfatórios de *Mn* e *Mw/Mn* foram obtidos somente utilizando-se uma maior quantidade de álcool benzílico ou 1 equivalente de *i*PrOH (entradas 95-97, Tabela XII).

Tabela XII. Polimerização por abertura de anel do *L*-lactídeo promovida pelos catalisadores **A16-A18**.<sup>a</sup>

entrada	complexo	álcool	[LA]0: [M]0: [OH]0	Conv (%) <sup>b</sup>	Mn,teo <sup>c</sup>	Mn,SEC <sup>d</sup>	Mn,RMN <sup>e</sup>	Mw/Mn <sup>f</sup>
87	<b>A16</b>	----	100:1:0	>99	14 400	22 670	nd	1,37
88	<b>A16</b>	BnOH	100:1:1	>99	14 510	7180	9110	1,32
89	<b>A16</b>	BnOH	100:1:5	97	2880	1510	1910	1,30
90	<b>A16</b>	BnOH	100:1:10	>99	1550	960	1450	1,30
91	<b>A16</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:1	>99	14 460	20 150	8700	1,81
92	<b>A16</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:5	96	2830	8510	2940	2,15
93	<b>A16</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:10	90	1370	5490	1230	1,46
94	<b>A17</b>	BnOH	100:1:1	85	12 350	6000	5260	1,27
95	<b>A17</b>	BnOH	100:1:5	90	2700	1330	1350	1,36
96	<b>A17</b>	BnOH	100:1:10	81	1280	730	950	1,28
97	<b>A17</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:1	14	2080	1050	nd	1,26
98	<b>A17</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:5	21	670	1400	nd	1,12
99	<b>A17</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:10	33	540	930	nd	1,17
100	<b>A18</b>	BnOH	100:1:1	96	13 940	3840	2880	1,22
101	<b>A18</b>	BnOH	100:1:5	93	2790	1090	1040	1,31
102	<b>A18</b>	BnOH	100:1:10	81	1280	400	800	1,62
103	<b>A18</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:1	68	9860	1960	1030	1,20
104	<b>A18</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:5	23	930	1520	nd	1,19
105	<b>A18</b>	<i>i</i> PrOH	100:1:10	27	450	1300	nd	1,19

<sup>a</sup>Condições gerais: 18 h e *Mn* em g mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional logo após o término da reação. <sup>c</sup>*Mn* teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula:  $Mn,teo = [LA]0/[OH]0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,LA + Mn,OH$ , com  $Mn,LA = 144,13 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $Mn,BnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$  e  $Mn,iPrOH = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$ . <sup>d</sup>*Mn* experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). <sup>e</sup>*Mn* experimental determinado por RMN <sup>1</sup>H. <sup>f</sup>Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC.

Já o catalisador **A18**, o processo de polimerização foi adequado na presença de 5 equivalentes de álcool benzílico ou isopropílico, ou seja, os valores de *Mn* foram de acordo com razão [LA]0/[OH]0 com distribuição de massa molar relativamente estreita (entradas 101 e 104, Tabela XII). Além disso, observa-se baixa atividade catalítica quando **A18** é associado ao álcool secundário (23% de conversão *versus* 93%), como analisado para o catalisador **A17** (entrada 104 *versus* 97-98, Tabela XII). Os demais

sistemas binários escolhidos não foram eficientes (entradas 100, 102, 103 e 105, Tabela XII).

### 5.5.3.3 Terminação de cadeia polimérica e mecanismo

A natureza dos grupos terminais dos polímeros foi investigada por RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) e espectrometria de massas MALDI-TOF a partir das amostras purificadas.

Independentemente do monômero utilizado (*rac*- ou *L*-lactídeo), todos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  apresentaram os picos de baixa intensidade na região de  $\delta$  4,35 ppm referentes ao H em posição  $\alpha$  em relação à terminação OH ( $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ), enquanto que a outra extremidade da cadeia foi proveniente do álcool introduzido. Para os polímeros obtidos com o álcool benzílico, o grupo terminal ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ) foi evidenciado pelo conjunto de picos na região de  $\delta$  7,34 ppm. Nos polímeros obtidos com o álcool isopropílico o grupo terminal,  $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , foi confirmado pelo conjunto de picos na região de  $\delta$  1,28 ppm.<sup>119</sup> Já na ausência de álcool, nenhum indício de grupo terminal foi observado.

Por meio da análise de espectrometria de massa MALDI-TOF (para polímeros de baixa massa molar) também foi possível observar a terminação da cadeia para os polímeros sintetizados com os diferentes iniciadores/agentes de transferência de cadeia. Entre as técnicas para análise estrutural de macromoléculas, talvez essa seja a mais versátil, pois fornece também informações sobre as unidades-base, massa molar e distribuição de massa molar.<sup>148</sup> Neste trabalho os espectros foram obtidos usando KTFA como sal e DCTB como matriz. As Figuras 107 e 108 mostram os espectros de massa dos polímeros preparados com os sistemas **A17**/BnOH (entrada 76, Tabela XI) e **A17**<sup>i</sup>/PrOH (entrada 79, Tabela XI). Foi possível visualizar uma série de picos de maior distribuição que foram atribuídos às moléculas de  $\text{HO}-(\text{PLA})_n\text{-OBn}$  e  $\text{HO}-(\text{PLA})_n\text{-OiPr}$  ionizadas por  $\text{K}^+$ , apresentando intervalos regulares de  $144 \text{ g mol}^{-1}$  correspondente à massa molar da unidade repetitiva do monômero *rac*-lactídeo. Ainda, em ambos os espectros, observou-se outra série de picos com intervalos regulares de  $72 \text{ g mol}^{-1}$  que indicam a ocorrência de reações de transesterificação durante o processo de polimerização.<sup>13,45,73,147</sup>

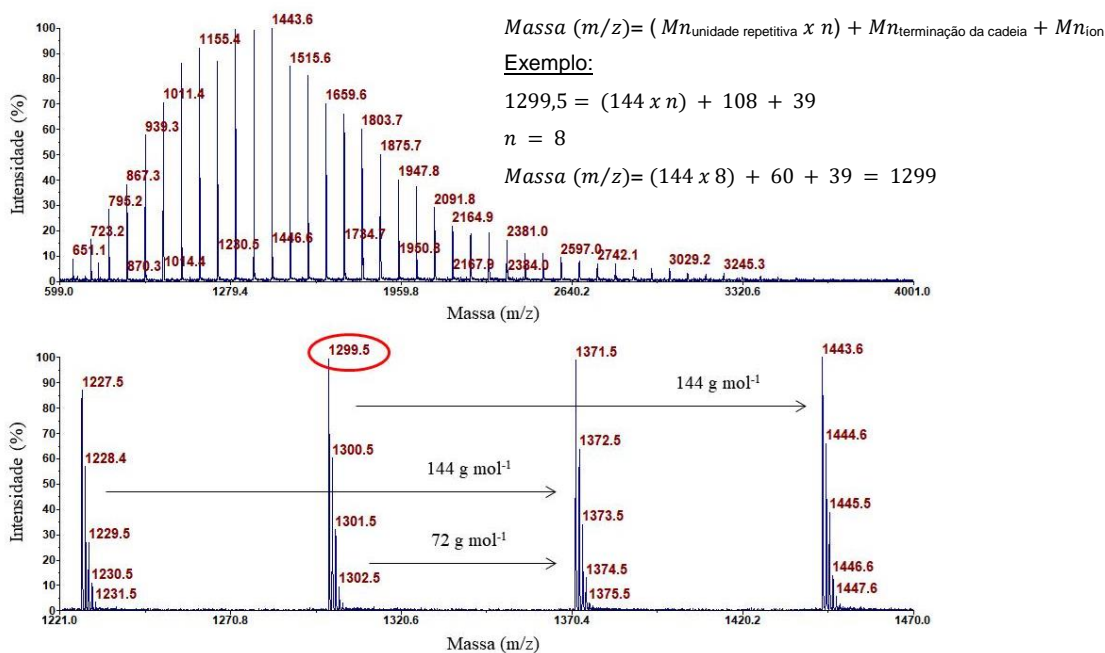


Figura 107. Espectros de massa MALDI-TOF do polímero obtido com o sistema binário Al7/BnOH (entrada 76, Tabela XI).

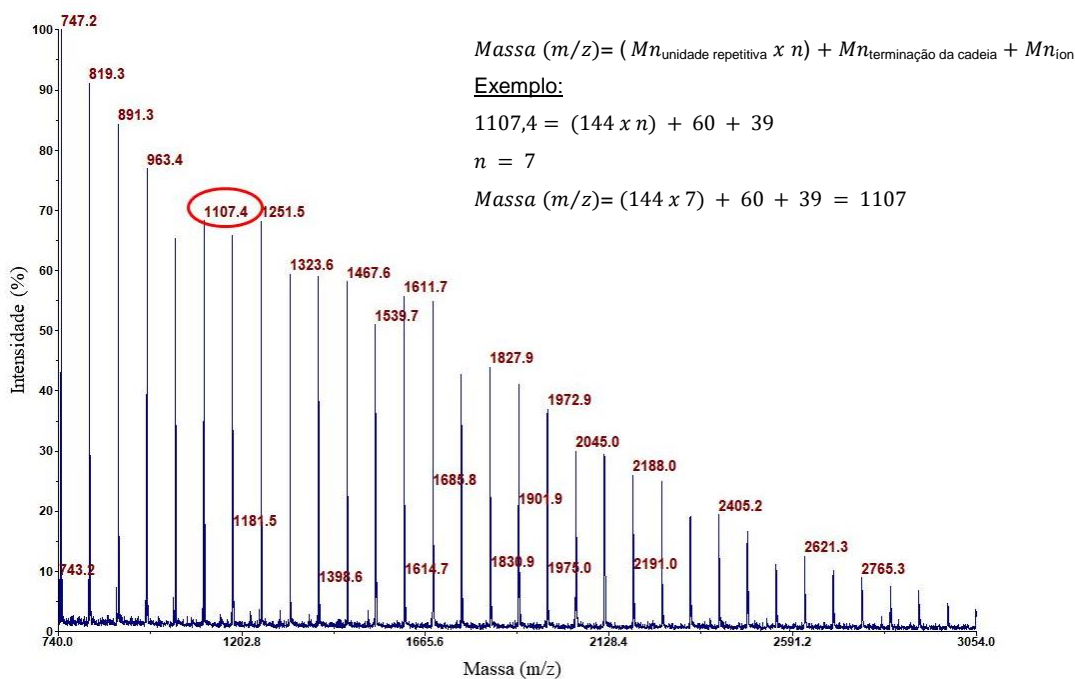


Figura 108. Espectros de massa MALDI-TOF do polímero obtido com sistema binário Al7/PrOH (entrada 79, Tabela XI).

Esses resultados indicam que os catalisadores **Al8-Al7**, na presença de um álcool formaram espécies mais reativas *in situ* (Al-alcóxido). Assim, pode-se propor que operaram por meio do mecanismo de coordenação-inserção.<sup>39,42</sup>

### 5.5.3.4 Análise das propriedades térmicas dos polímeros

A avaliação do comportamento térmico dos materiais poliméricos é de fundamental importância para direcionar a sua aplicabilidade.<sup>53</sup> Assim, estudos das propriedades térmicas foram realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica fornece os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ) e fusão cristalina ( $T_m$ ), os quais foram determinados após o segundo ciclo de aquecimento, porque a análise dos resultados do primeiro ciclo traduz a história térmica do polímero.

Os termogramas de DSC das amostras de PLA obtidas com o monômero *rac*-lactídeo, estão representados na Figura 109. O PLA P59 (entrada 59, Tabela XI), obtido na ausência de iniciador/agente de transferência de cadeia, tem sua  $T_g$  em 54 °C, apresentando comportamento típico de PLA de natureza amorfa, devido à ausência da temperatura de fusão ( $T_m$ ). Já para a polimerização realizada com 1 equivalente de BnOH em 18 h (P61, entrada 61, Tabela XI), além da  $T_g$  em 48 °C, observa-se uma  $T_m$  em 167 °C. Esse resultado pode ser atribuído a maior estereosseletividade da cadeia polimérica obtida nessa condição ( $P_m = 0,66$ ). Os valores observados de  $T_g$  e  $T_m$  estão de acordo com a formação de um polilactídeo de moderada isosseletividade.<sup>10,47,115</sup>

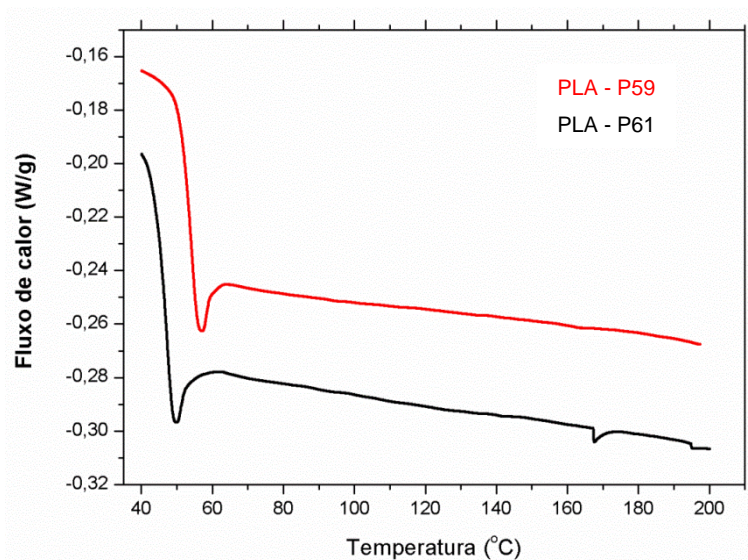


Figura 109. Termograma de DSC do segundo ciclo de aquecimentos para as amostras de PLA sintetizado a partir do monômero *rac*-lactídeo com o precursor catalítico **A16** (entradas 59 e 61, Tabela XI).

O termograma de DSC do PLA sintetizado com o monômero *L*-lactídeo (Figura 110) apresentou comportamento característico.<sup>149</sup> Durante o segundo ciclo de aquecimento é observado os valores de  $T_g$  em 62 °C,  $T_c$  em 104 °C e  $T_m$  em 161°C (entrada 87, Tabela XII).

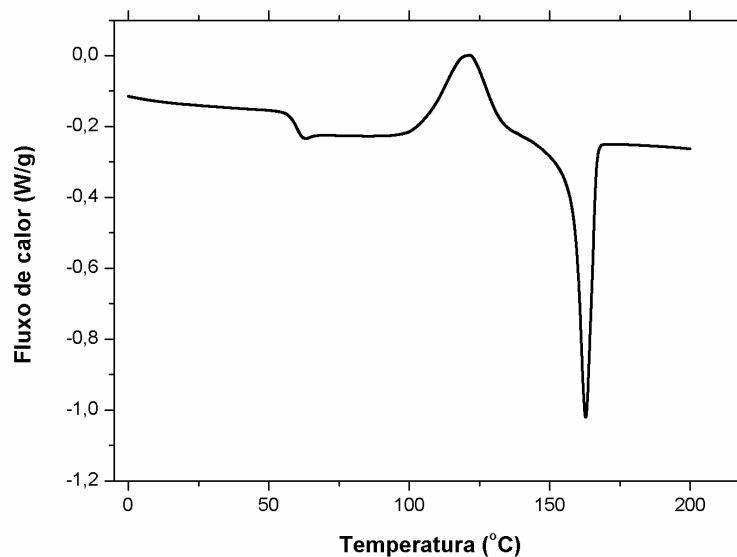


Figura 110. Termograma de DSC do segundo ciclo de aquecimento para uma amostra de PLA sintetizado a partir do monômero *L*-lactídeo com o precursor catalítico **A16** (entrada 87, Tabela XII).

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

Nesse trabalho foram apresentadas estratégias sintéticas e a caracterização de novos catalisadores de  $Zn^{II}$  e  $Al^{III}$  contendo ligantes imina-pirrol e imina-fenolato, inspirados em exemplos encontrados na literatura. Sem dúvida, um desafio significativo: em muitas das tentativas de obtenção dos catalisadores, nas condições reacionais testadas, o produto não foi formado ou ocorreu a formação de uma mistura de produtos não identificados; em outras, os produtos não foram formados com rendimento adequado; ainda, em alguns casos, o produto se decompôs antes que pudesse ser analisado. Entretanto, soluções foram encontradas e, assim, seis catalisadores de  $Zn^{II}$  (bis-ligante) e quatro catalisadores de  $Al^{III}$  (contendo ligação Al-Me) foram obtidos em rendimentos satisfatórios e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de RMN, difração de raios X em monocristal e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray*.

Uma vez preparados e totalmente caracterizados, os compostos foram estudados em reações de polimerização por abertura de anel de lactídeos (monômeros *rac*- e *L*-lactídeos) e, de forma geral, todos os catalisadores demonstraram-se iniciadores efetivos na polimerização dos monômeros escolhidos, tanto em solução quanto em massa (processo livre de solvente), na presença e na ausência de álcool benzílico ou isopropílico como coiniciadores/agentes de transferência de cadeia.

Os resultados das polimerizações com os catalisadores **Zn1-Zn4** demonstraram que a flexibilidade da estrutura do ligante, bem como o átomo doador, exercem influência na atividade da polimerização. Com a introdução de 10 equivalentes de álcool benzílico em relação ao centro metálico de zinco, ocorreu um maior controle no processo de polimerização com relação às reações utilizando a razão  $[Zn]_0: [OH]_0 = 1:1$ . Além disso, a 80 °C e na razão  $[LA]_0: [Zn]_0: [OH]_0 = 100:1:1$ , a completa conversão de lactídeo foi alcançada dentro de 48 h a 96 h, dependendo do iniciador, enquanto que somente 1 h foi requerida para a alta conversão nas reações livres de solvente.

Quando utilizados os catalisadores **Zn6** e **Zn7**, a formação de polímeros com valores de massa molar experimental em boa concordância com os valores calculados, a partir da razão  $[LA]_0: [OH]_0$ , e com distribuição de massa molar relativamente estreita foram obtidos dentro de 180 min, em solução de tolueno a 80 °C. Ainda, a eficiência catalítica do composto **Zn6** foi evidenciada nas reações livres de solvente a 130 °C, principalmente naquelas em que se utilizaram 5 ou 10 equivalentes de álcool benzílico em relação ao centro metálico; conversão de  $\geq 93$  em 5 min. Ainda, foi possível constatar que, os catalisadores de  $Zn^{II}$  bis-

imina-fenolato (**Zn6** e **Zn7**) foram mais ativos em reações de PAA do *rac*-lactídeo, comparados a série de catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-imina-pirrol **Zn1-Zn4**.

Independentemente do tipo de ligante (imina-pirrol ou imina-fenolato) e condição reacional, todos os catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante (**Zn1-Zn4** e **Zn6** e **Zn7**) levaram à formação de PLA com cadeias poliméricas de ligeira tendência à heterotaticidade. Esse resultado reflete o pequeno impedimento estérico do centro metálico quando coordenado aos ligantes empregados. Ainda, nas reações realizadas com álcool, o mecanismo de monômero ativado foi proposto, enquanto que o mecanismo de coordenação-inserção, seguido da ausência de terminação de cadeia, foi sugerido para as reações sem a adição de coiniçador, embora investigações adicionais sejam necessárias.

O catalisador de Al<sup>III</sup> **A15**, em reações livres de solvente a 130 °C, demonstrou a obtenção de polímeros em altas conversões com valores de *Mn* experimental em boa concordância com os valores calculados (levando-se em conta a razão [LA]0: [OH]0) e distribuição de massa molar relativamente estreita dentro de 18 h de reação. Em solução de tolueno a 80 °C, resultado satisfatório foi observado com o catalisador **A15** associado a 1 equivalente de álcool benzílico.

Com os catalisadores **A16-A18** também foram obtidos bons resultados em relação aos valores de *Mn* e *Mw/Mn* para as reações em massa a 130 °C com o monômero *rac*-lactídeo. Em solução, o catalisador **A16**, na presença de 1 equivalente de álcool benzílico, foi ativo somente em tolueno, onde o aumento da temperatura de polimerização de 80 °C para 100 °C levou ao aumento da conversão de 40% para 81% em 18 h, exibindo a formação de polímeros com valores de *Mn* próximos e *Mw/Mn* estreita.

Quando os catalisadores **A17** e **A18** foram avaliados em polimerizações com o monômero *L*-lactídeo, em massa a 130 °C, a maior atividade catalítica foi observada com esses compostos associados ao álcool benzílico, em relação às reações utilizando álcool isopropílico como coiniçador/agente de transferência de cadeia. Esses resultados indicaram que a atividade foi influenciada pela natureza do álcool (álcool primário *versus* secundário), já que ele está diretamente envolvido na etapa inicial do processo de PAA.

De forma geral, as amostras de PLA, utilizando-se os catalisadores de Al<sup>III</sup>, foram consistentes com a formação de cadeias poliméricas com ligeira tendência à isossetividade. A maior seletividade foi alcançada com o catalisador **A16**: *Pm* = 0,66 e *Tm* de 167 °C.

Ainda, por meio das análises de RMN <sup>1</sup>H e MALDI-TOF foram confirmadas as diferentes terminações de cadeia: grupos terminais C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O (proveniente do álcool benzílico) e H<sub>3</sub>C-HC(OH)-CH<sub>3</sub> (proveniente do álcool isopropílico). Dessa forma, propomos



que todos esses catalisadores de Al<sup>III</sup> atuaram por meio do mecanismo de coordenação-inserção (A15 e A16-A18).

## 7. NOTAS E REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> a) Klapper, M.; Joe, D.; Nietzel, S.; Krumpfer, J. W.; Mülle, K.; *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 802. b) Sauter, D. W.; Taoufik, M.; Boisson, C.; *Polymers*, **2017**, *9*, 185. c) Bombelli, P.; Howe, C. J.; Bertocchini, F.; *Current Biology*, **2017**, *27*, R283.
- <sup>2</sup> Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S.; *J. Polym. Environ.*, **2011**, *19*, 637.
- <sup>3</sup> a) Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis, Parte 1: Terminologia. b) Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis, Parte 2: Biodegradação e compostagem: requisitos e métodos de ensaio. <http://www.abnt.org.br/>, acessada 27/03/2018.
- <sup>4</sup> a) Gross, R. A.; Kalra, B.; *Science*, **2002**, *297*, 803. b) Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. *Biotechnology Advances*, **2008**, *26*, 246.
- <sup>5</sup> <http://www.natureworkslc.com/>, acessada em 15/01/2018.
- <sup>6</sup> Gupta, A. P.; Kumar, V.; *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 4053.
- <sup>7</sup> Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; Van Natt, F. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 761.
- <sup>8</sup> Lowe, C. E; *Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester*. US Pat. 2 668 162, 02 fev. **1954**, p. 3.
- <sup>9</sup> a) Vink, E. T. H.; Glassner, D. A.; Kolstad, J. J.; Wooley, R. J.; O'Connor, R. P.; *Industrial Biotechnology*, **2007**, *3*, 58. b) Vink, E. T. H.; Davies, S.; Kolstad, J. J.; *Industrial Biotechnology*, **2010**, *6*, 212. c) Bakewell, C.; Cao, T.-P.-A.; Long, N.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A.; Williams, C. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20577.
- <sup>10</sup> Stanford, M. J.; Dove, A. P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 486.
- <sup>11</sup> a) O'Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, *0*, 2215. b) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K.; *Polymer Reviews*, **2008**, *48*, 11. c) Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9007.
- <sup>12</sup> Os catalisadores mais eficientes, além do que já foi citado, devem favorecer uma polimerização em condições menos severas como temperaturas baixas e tempos de reação curtos, produzindo polímeros em alto rendimento, com massa molar elevada e polidispersão estreita.
- <sup>13</sup> Bouyhayi, M.; Sarazin, Y.; Casagrande Jr., O. L.; Carpentier, J.-F.; *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, *26*, 681.

- 
- <sup>14</sup> a) Lian, B.; Thomas, C. M.; Casagrande Jr., O. L.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3817. b) Zheng, Z.; Zhao, G.; Fablet, R.; Bouyahyi, M.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Casagrande Jr., O.; Carpentier, J.-F.; *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 2279. c) Sánchez-Barba, L. F.; Garcés, A.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Alonso-Moreno, C.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 2775. d) Yi, W.; Ma, H.; *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 11821. e) Quilter, H. C.; Drewitt, R. H.; Mahon, M. F.; Kociok-Köhn, G.; Jones, M. D.; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *848*, 325.
- <sup>15</sup> Chapurina, Y.; Klitzke, J.; Casagrande Jr., O. L.; Awada, M.; Dorcet, V.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14322.
- <sup>16</sup> Klitzke, J. S.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Casagrande Jr., O. L.; Carpentier, J.-F.; *Organometallics*, **2014**, *33*, 309.
- <sup>17</sup> a) Romain, C.; Heinrich, B.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Dagorne, S.; *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2213. b) Stopper, A.; Okuda, J.; Kol, M.; *Macromolecules*, **2012**, *45*, 698. c) Jones, M. D.; Hancock, S. L.; McKeown, P.; Schäfer, P.; Buchard, A.; Thomas, L. H.; Mahon, M. F.; Lowe, J. P.; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15967.
- <sup>18</sup> a) Horeglad, P.; Szczepaniak, G.; Dranka, M.; Zachara, J.; *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1171. b) Bakewell, C.; White, A. J.; Long, N. J.; Williams, C. K.; *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 12561. c) Specklin, D.; Fliedel, C.; Hild, F.; Mameri, S.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Dagorne, S.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 12824.
- <sup>19</sup> a) Osten, K. M.; Yu, I.; Duffy, I. R.; Lagaditis, P. O.; Yu, J. C.-C.; Wallis, C. J.; Mehrkhodavandi, P.; *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8123. b) Aluthge, C.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P.; *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4295.
- <sup>20</sup> Nie, K.; Gu, W.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q.; *Organometallics*, **2013**, *32*, 2608.
- <sup>21</sup> Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W.; Huffman, J. C.; Iyer, S. S.; Pacold, M.; Phomphrai, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11845.
- <sup>22</sup> a) Schnee, G.; Fliedel, C.; Aviles, T.; Dagorne, S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 3699. b) Fliedel, C.; Vila-Vicosa, D.; Calhorda, M. J.; Dagorne, S.; Aviles, T.; *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 1357.
- <sup>23</sup> a) Labourdette, G.; Lee, D. J.; Patrick, B. O.; Ezhova, M. B.; Mehrkhodavandi, P.; *Organometallics*, **2009**, *28*, 1309. b) Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y.; *Dalton Trans.*, **2009**, *44*, 9820. c) Yang, Y.; Wang, H.; Ma, H.; *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5839. d) Rosen, T.; Popowski, Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 11533. e) Wang,

---

H.; Yang, Y.; Ma, H.; *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 7356. f) Kan, C.; Hu, J.; Huang, Y.; Wang, H.; Ma, H.; *Macromolecules*, **2017**, *50*, 7911.

<sup>24</sup> a) Bo, Z. M.; Wang, M.; Xie, H.; Li, P.; Li, L.; Li, S.; Cui, D.; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 11411. b) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Sobrino, S.; Garcés, A.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 15107.

<sup>25</sup> a) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J.; *Dalton Trans.*, **2009**, *25*, 4832. b) Jędrzkiewicz, D.; Adamus, G.; Kwiecien, M.; John, Ł.; Ejfler, J.; *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 1349. c) Schäfer, P. M.; Fuchs, M.; Ohligschläger, A.; Rittinghaus, R.; McKeown, P.; Akin, E.; Schmidt, M.; Hoffmann, A.; Liauw, M. A.; Jones, M. D.; Herres-Pawlis, S.; *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 3547. d) Han, Y.; Gao, A.; Zhang, Y.; Yao, W.; Guan, H.; *Polyhedron*, **2018**, *139*, 243.

<sup>26</sup> Para uma visão geral da aplicação de espécies de Al<sup>III</sup> em PAA de monômeros cíclicos polares: a) Dagorne, S.; Fliedel, C.; *Top. Organomet. Chem.*, **2013**, *41*, 125. b) Pilone, A.; Press, K.; Goldberg, I.; Kol, M.; Mazzeo, M.; Lamberti, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 2940.

<sup>27</sup> Lian, B.; Thomas, C. M.; Casagrande Jr., O. L.; Lehmann, C. W.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 328.

<sup>28</sup> Klitzke, J. S.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Casagrande Jr., O. L.; Carpentier, J.-F.; *Organometallics*, **2014**, *33*, 5693.

<sup>29</sup> a) Pinheiro, A. C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 16073. b) Pinheiro, A. C.; Virgili, A. H.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 91524. c) Pinheiro, A. C.; da Silva, S. M.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 1477.

<sup>30</sup> Bergamo, A. L.; Da Cas, H. K.; Rambo, R. S.; Schwalm, C. S.; Casagrande, A. C. A.; Stieler, R.; Casagrande Jr., O. L.; *Catal. Commun.*, **2016**, *86*, 77.

<sup>31</sup> <http://www.european-bioplastics.org>, acessada em 27/03/2018.

<sup>32</sup> <https://www.astm.org>, acessada em 27/03/2018.

<sup>33</sup> <http://www.jbpaweb.net>, acessada em 27/03/2018.

<sup>34</sup> <http://www.resinex.pt/>, acessada em 27/03/2018.

<sup>35</sup> Mülhaupt, R.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 159.

<sup>36</sup> <http://www.hycail.fi>, acessada em 25/03/2018.

<sup>37</sup> Williams, C. K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1573.

- 
- <sup>38</sup> Guillaume, S. M.; Carpentier, J.-F.; *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 898.
- <sup>39</sup> Endo, T.; *General Mechanisms in Ring-Opening Polymerization*, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, ed. Dubois, P.; Coulembier O.; Raquez, J.-M.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, p. 53.
- <sup>40</sup> Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N.; *Macromolecules*, **1988**, *21*, 286.
- <sup>41</sup> Dubois, P.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2266.
- <sup>42</sup> Ajellal, N.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A.; *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8363.
- <sup>43</sup> Asano, S.; Ainda, T.; Inoue, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1148.
- <sup>44</sup> A massa molar não dependerá da quantidade de catalisador.
- <sup>45</sup> Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6147.
- <sup>46</sup> Ovitt, T. M.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1316.
- <sup>47</sup> Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T.; *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 4433.
- <sup>48</sup> Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Hall, E. S.; Kolstad, J. J.; Lindgren, T. A.; *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2422.
- <sup>49</sup> Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Zell, M. T.; Padden, B. E.; Munson, E. J.; *Chem. Commun.*, **1998**, 1913.
- <sup>50</sup> Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A.; Broomfield, L.; López-Solera, M. I.; Rodríguez, A. M.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 1310.
- <sup>51</sup> Hormnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2688.
- <sup>52</sup> Hancock, S. L.; *Preparation of initiators for sustainable polymerisation*. **2013**. 332f. Tese em Química - University of Bath, Bath.
- <sup>53</sup> Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.; *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 835.
- <sup>54</sup> Zhang, W.; Wang, Y.; Sun, W.-H.; Wanga, L.; Redshaw, C.; *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11587.
- <sup>55</sup> Dijkstra, P. J.; Du, H.; Feijen, J.; *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 520.
- <sup>56</sup> a) Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M.; *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8772.
- <sup>57</sup> a) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11583.

- 
- b) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3229.
- <sup>58</sup> a) Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Phomphrai, K.; *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, *3*, 222. b) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K.; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2785.
- <sup>59</sup> Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Dalton Trans.*, **2004**, *4*, 570.
- <sup>60</sup> Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K.; *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8004.
- <sup>61</sup> Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young Jr., V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11350.
- <sup>62</sup> Wu, J.-C.; Huang, B.-H.; Hsueh, M.-L.; Lai, S.-L.; Lin, C.-C.; *Polymer*, **2005**, *46*, 9784.
- <sup>63</sup> Chen, H.-Y.; Tang, H.-Y.; Lin, C.-C.; *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3745.
- <sup>64</sup> Hung, W.-C.; Huang, Y.; Lin, C.-C.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 6466.
- <sup>65</sup> Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Zhen, H.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5051.
- <sup>66</sup> Zhang, C.; Wang, Z.-X.; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3151.
- <sup>67</sup> Huang, M.; Pan, C.; Ma, H.; *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 12420.
- <sup>68</sup> Huang, M.; Ma, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *23*, 3791.
- <sup>69</sup> Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O.; *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 2360.
- <sup>70</sup> Song, S.; Zhang, X.; Ma, H.; Yang, Y.; *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 3266.
- <sup>71</sup> Honrado, M.; Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Lara-Sánchez, A.; Tejada, J.; Carrión, M. P.; Martínez-Ferrer, J.; Garcés, A.; Rodríguez, A. M.; *Organometallics*, **2013**, *32*, 3437.
- <sup>72</sup> Wang, H.; Ma, H.; *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8686.
- <sup>73</sup> Abbina, S.; Du, G.; *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 689.
- <sup>74</sup> Chen, H.-Y.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5400.
- <sup>75</sup> Coles, M. P.; Hitchcock, P. B.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *13*, 2662.
- <sup>76</sup> Chuang, H.-J.; Chen, H.-L.; Huang, B.-H.; Tsai, T.-E.; Huang, P.-L.; Liao, T.-T.; Lin, C.-C.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 1185.
- <sup>77</sup> Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y.; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 523.
- <sup>78</sup> Petrus, R.; Sobota, P.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 4755.
- <sup>79</sup> Drouin, F.; Oguadinma, P. O.; Whitehorne, T. J. J.; Prud'homme, R. E.; Schaper, F.; *Organometallics*, **2010**, *29*, 2139.
- <sup>80</sup> Roberts, C. C., Barnett, B. R.; Green, D. B.; Fritsch, J. M.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 4133.

- 
- <sup>81</sup> Liang, L.-C.; Lee, W.-Y.; Tsai, T.-L.; Hsua, Y.-L.; Lee, T.-Y.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8748.
- <sup>82</sup> Wang, C.-H.; Li, C.-Y.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C.; Ko, B.-T. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10875.
- <sup>83</sup> Börner, J.; Herres-Pawlis, S.; Flörke, U.; Huber, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 36, 5645.
- <sup>84</sup> Ejfler, J.; Szafert, S.; Mierzwicki, K.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; *Dalton Trans.*, **2008**, 46, 6556.
- <sup>85</sup> Fliedel, C.; Rosa, V.; Alves, F. M.; Martins, A. M.; Aviles, T.; Dagorne, S.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 12376.
- <sup>86</sup> Gao, B.; Duan, R.; Pang, X.; Li, X.; Qu, Z.; Shao, H.; Wang, X.; Chen, X.; *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16334.
- <sup>87</sup> Di Iulio, C.; Middleton, M.; Kociok-Köhn, G.; Jones, M. D.; Johnson, A. L.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2013, 1541.
- <sup>88</sup> Gerling, K. A.; Rezayee, N. M.; Rheingold, A. L.; Green, D. B.; Fritsch, J. M.; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 16498.
- <sup>89</sup> Liu, Z.; Gao, W.; Zhang, J.; Cui, D.; Wu, Q.; Mu, Y.; *Organometallics*, **2010**, 29, 5783.
- <sup>90</sup> Yang, N.; Xin, L.; Gao, W.; Zhang, J.; Luo, X.; Liu, X.; Mu, Y.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11454.
- <sup>91</sup> Grunova, E.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; *Dalton Trans.*, **2009**, 41, 9010.
- <sup>92</sup> Jones, M. D.; Davidson, M. G.; Keir, C. G.; Hughes, L. M.; Mahon, M. F.; Apperley, D. C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5, 635.
- <sup>93</sup> Dai, Z.-R.; Yin, C.-F.; Wang, C.; Wu, J.-C.; *Chinese Chemical Letters*, **2016**, 27, 1649.
- <sup>94</sup> a) Qiao, S.; Ma, W.-A.; Wang, Z.-X.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2746. b) Pracha, S.; Praban, S.; Niewpung, A.; Kotpisan, G.; Kongsaree, P.; Saithong, S.; Khamnaen, T.; Phiriyawirut, P.; Charoenchaidet, S.; Phomphrai, K.; *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15191. c) Tabthong, S.; Nanok, T.; Kongsaree, P.; Prabpai, S.; Hormnirun, P.; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 1348. d) Hsu, S.-Y.; Hu, C.-H.; Tu, C.-Y.; Lin, C.-H.; Chen, R.-Y.; Datta, A.; Huang, J.-H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 11, 1965. e) Tabthong, S.; Nanok, T.; Sumrit, P.; Kongsaree, P.; Prabpai, S.; Chuawong, P.; Hormnirun, P.; *Macromolecules*, **2015**, 48, 6846. f) Hsiao, H.-C.; Datta, A.; Chen, Y.-F.; Chang, W.; Lee, T.-Y.; Lin, C.-H.; Huang, J.-H.; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 804, 35. g) Lin, T.-H.; Cai, Y.-R.; Chang, W.; Hu, C.-H.; Lee, T.-Y.; Datta, A.; Hsiao, H.-C.; Lin, C.-H.; Huang, J.-H.; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 825-826, 15. h) Zhang, D.; Pang, W.; Chen, C.; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 836-837, 56.

- 
- <sup>95</sup> D'Auria, I.; Tedesco, C.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 12217.
- <sup>96</sup> Babu, H. V.; Muralidharan, K.; *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 6094.
- <sup>97</sup> Schmid, M.; Guillaume, S. M.; Roesky, P. W.; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *744*, 68.
- <sup>98</sup> Kong, W.-L.; Wang, Z.-X.; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 9126.
- <sup>99</sup> Zheng, X.-X.; Wang, Z.-X.; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *823*, 14.
- <sup>100</sup> Jia, B.; Hao, J.; Wei, X.; Tong, H.; Zhou, M.; Liu, D.; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *831*, 11.
- <sup>101</sup> a) Lian, B.; Ma, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *Dalton Trans.*, **2009**, 9033. b) Lamberti, M.; D'Auria, I.; Mazzeo, M.; Milione, S.; Bertolasi, V.; Pappalardo, D.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 5551. c) Mazzeo, M.; Tramontano, R.; Lamberti, M.; Pilone, A.; Milione, S.; Pellecchia, C.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9338. d) Della Monica, F.; Luciano, E.; Roviello, G.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C.; *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2830. e) Luciano, E.; Buonerba, A.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2016**, *54*, 3132.
- <sup>102</sup> Pilone, A.; Lamberti, M.; Mazzeo, M.; Milione, S.; Pellecchia, C.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13036.
- <sup>103</sup> Reviews e artigos selecionados: a) Platel, R. H.; Hodegson, L. M.; Williams, C. K.; *Polym. Rev.*, **2008**, *48*, 11. b) Dagorne, S.; Atwood, D. A.; *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4037. c) Labet, M.; Thielemans, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3484. e) Thomas, C. M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 165. f) Guillaume, S. M.; Kirillov, E.; Sarazin, Y.; Carpentier, J.-F.; *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7988. g) Sarazin, Y.; Carpentier, J.-F.; *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 3564. h) Kirk, S. M.; McKeown, P.; Mahon, M. F.; Kociok-Köhn, G.; Woodman, T. J.; Jones, M. D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *45*, 5417.
- <sup>104</sup> Trofimoff, L.; Aida, T.; Inoue, S.; *Chem. Lett.*, **1987**, 991.
- <sup>105</sup> Spassky, N.; Wisniewski, M.; Pluta, C.; Le Borgne, A.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 2627.
- <sup>106</sup> Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1552.
- <sup>107</sup> a) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11291. b) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; *Angew Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4510.
- <sup>108</sup> Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5938.
- <sup>109</sup> Tang, Z.; Chen, X.; Pang, X.; Yang, Y.; Zhang, X.; Jing, X.; *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 965.



- 
- <sup>110</sup> Tang, Z.; Chen, X.; Yang, Y.; Pang, X.; Sun, J.; Zhang, X.; Jing, X.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 5974.
- <sup>111</sup> Ishii, R.; Nomura, N.; Kondo, T.; *Polym. J.*, **2004**, *36*, 261.
- <sup>112</sup> Chen, H.-L.; Dutta, S.; Huang, P.-Y.; Lin, C.-C.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 2016.
- <sup>113</sup> Whitelaw, E. L.; Loraine, G.; Mahon, M. F.; Jones, M. D.; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 11469.
- <sup>114</sup> Gao, B.; Li, X.; Duan, R.; Duan, Q.; Li, Pang, X.; Zhuang, H.; Chen, X.; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 29412.
- <sup>115</sup> a) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O.; *Organometallics*, **2010**, *29*, 5627. b) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O.; Wilson, S. J.; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6775.
- <sup>116</sup> Matsubara, K.; Terata, C.; Sekine, H.; Yamatani, K.; Harada, T.; Eda, K.; Dan, M.; Koga, Y.; Yasuniwa, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 957.
- <sup>117</sup> Iwasa, N.; Fujiki, M.; Nomura, K.; *J. Molecular Catal. A: Chemical*, **2008**, *292*, 67.
- <sup>118</sup> Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellicchia, C.; *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6056.
- <sup>119</sup> Normand, M.; Dorcet, V.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; *Organometallics*, **2013**, *32*, 1694.
- <sup>120</sup> Liu, Y.; Dong, W.-S.; Liu, J.-Y.; Li, Y.-S.; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 2244.
- <sup>121</sup> Li, G.; Lamberti, M.; Pappalardo, D.; Pellicchia, C.; *Macromolecules*, **2012**, *45*, 8614.
- <sup>122</sup> Hsieh, Y.-L.; Lin, Y.-C.; Lee, G.-H.; Peng, C.-H.; *Polymer*, **2015**, *56*, 237.
- <sup>123</sup> Anderson, H. J.; Loader, C. E.; *Synthesis*, **1985**, *4*, 353.
- <sup>124</sup> Liu, J.; Cao, R.; Wu, Q.; Ma, C.; Wang, Z.; Peng, W.; Song, H.; *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 1737.
- <sup>125</sup> Reinghold, A. L.; White, C. B.; Trofinenko, S.; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3471.
- <sup>126</sup> Boltina, S.; Yankey, M.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Ojwacha, S. O.; Darkwa, J.; *S. Afr. J. Chem.*, **2012**, *65*, 75.
- <sup>127</sup> Claridge, T. D. W.; *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2nd ed. Elsevier Ltd, **2009**.
- <sup>128</sup> Sheldrick, G.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112.
- <sup>129</sup> Mashima, K.; Tsurugi, H.; *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 4414.
- <sup>130</sup> Hsiao, C.-S.; Wang, T.-Y.; Datta, A.; Liao, F.-X.; Hu, C.-H.; Lin, C.-H.; Huang, J.-H.; Lee, T.-Y.; *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *718*, 82.
- <sup>131</sup> Chien, K.-M.; Hu, T.-C.; Lin, C.-H.; Lo, Y.-C.; Lee, T.-Y.; Huang, J.-H.; *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *779*, 39.

- 
- <sup>132</sup> Peres, G. L.; *Síntese e caracterização de ligantes oximas e tiossemicarbazonas e seus catalisadores*. **2009**. 149f. Dissertação em Química Tecnológica Ambiental - Universidade Federal de Rio Grande FURG, Rio Grande.
- <sup>133</sup> Gomes, C. S. B.; Gomes, P. T.; Duarte, M. T.; Di Paolo, R. E.; Maçanita, A. L.; Calhorda, M. J.; *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 11176.
- <sup>134</sup> Scheiper, C.; Dittrich, D.; Wölper, C.; Bläser, D.; Roll, J.; Schulz, S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *13*, 2230.
- <sup>135</sup> Darensbourg, D. J.; Rainey, P.; Yarbrough, J.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 986.
- <sup>136</sup> a) Lewiński, J.; Dranka, M.; Kraszewska, I.; Sliwiński, W.; Justyniak, I.; *Chem. Commun.*, **2005**, *39*, 4935. b) Hao, H.; Bhandari, S.; Ding, Y.; Roesky, H. W.; Magull, J.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Cui, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *5*, 1060.
- <sup>137</sup> Os valores de massa molar determinados por SEC ( $Mn, SEC$ ) foram referenciados com padrão de PS e não foram corrigidos por uma possível diferença no raio hidrodinâmico desses PLAs. De fato, os valores de  $Mn, teo$  e  $Mn, RMN$  ficaram dentro do mesmo intervalo; essa observação sugere que o fator de correção dos valores de  $Mn, SEC$  dos PLAs obtidos *versus* o padrão PS deveria estar realmente perto da unidade.
- <sup>138</sup> Inoue, S.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 2861.
- <sup>139</sup> Caovilla, A.; Pennig, J. S.; Pinheiro, A. C.; Hild, F.; Stieler, R.; Dagorne, S.; Casagrande Jr., O. L.; Gil, M. P.; *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *863*, 95.
- <sup>140</sup> García-Valle, F. M.; Estivill, R.; Gallegos, C.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G.; Taberner, V.; Cano, J.; *Organometallics*, **2015**, *34*, 477.
- <sup>141</sup> a) Sinenkov, M. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Ajellal, N.; Roisnel, T.; Kerton, F. M.; Carpentier, J.-F.; Trifonov, A. A.; *New. J. Chem.*, **2011**, *35*, 204. b) Ikpo, N.; Hoffmann, C.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M.; *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 6651. c) Dean, R. K.; Reckling, A. M.; Chen, H.; Dawe, L. N.; Schneider, C. M.; Kozak, C. M.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 3504. d) Alhashmialameer, D.; Ikpo, N.; Collins, J.; Dawe, L. N.; Hattenhauer, K.; Kerton, F. M.; *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 20216.
- <sup>142</sup> Zell, M. T.; Padden, B. E.; Paterick, A. J.; Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Hillmyer, M. A.; Munson, E. J.; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7700.
- <sup>143</sup> Para exemplos de catalisadores de  $Zn^{II}$  contendo unidade pirazol: a) Zikode, M.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P.; *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **2016**, *413*, 24. b) Herber, U.; Hegner, K.; Wolters, D.; Siris, R.; Wrobel, K.; Hoffmann, A.; Lochenie, C.; Weber, B.; Kuckling, D.;

---

Herres-Pawlis, S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *10*, 1341. c) Zikode, M.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P.; *Appl. Organometal. Chem.*, **2017**, *31*, e3556.

<sup>144</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M.; *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1312.

<sup>145</sup> Nos testes preliminares, o tempo de reação foi determinado pela capacidade de agitação da mistura reacional. Quando a agitação deixou de ser possível, devido ao aumento da viscosidade, ocorreu o *quenched* da reação. *Ver sessão experimental.*

<sup>146</sup> Compare com os resultados obtidos por Jones e colaboradores a partir do emprego de catalisadores de Zn<sup>II</sup> bis-ligante contendo ligante base de Schiff *N,O*.<sup>92</sup>

<sup>147</sup> Bian, S.; Abbina, S.; Lu, Z.; Kolodka, E.; Du, G.; *Organometallics*, **2014**, *33*, 2489.

<sup>148</sup> Hanton, S. D.; *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 527.

<sup>149</sup> Saridis, E.; Maroulas, S.-D.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 1162.

## **ANEXOS**

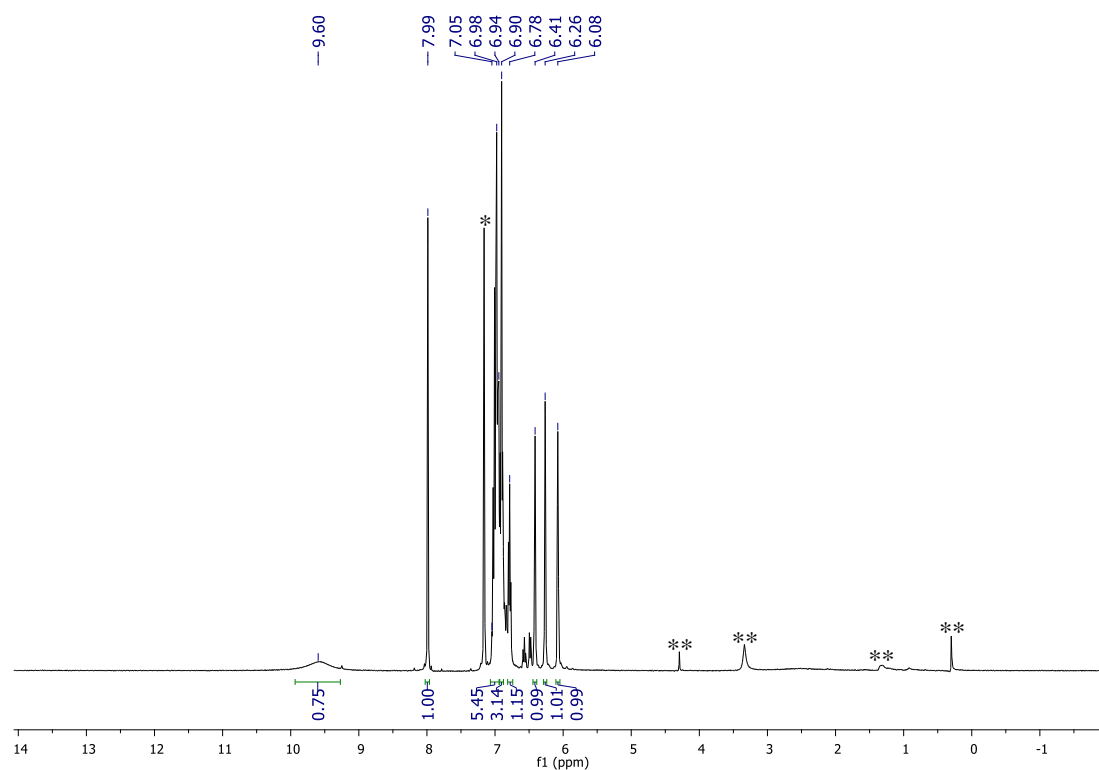


Figura A1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do pré-ligante imina-pirrol L1(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do L1(H) em solução e silicone residual.

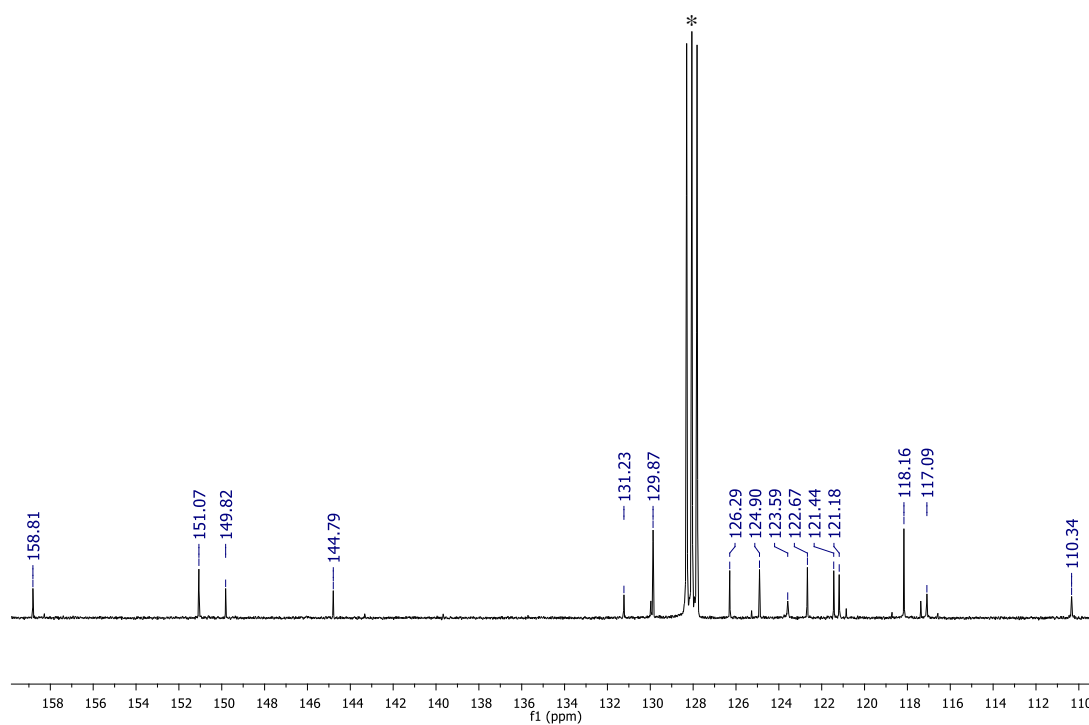


Figura A2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ) do pré-ligante imina-pirrol L1(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

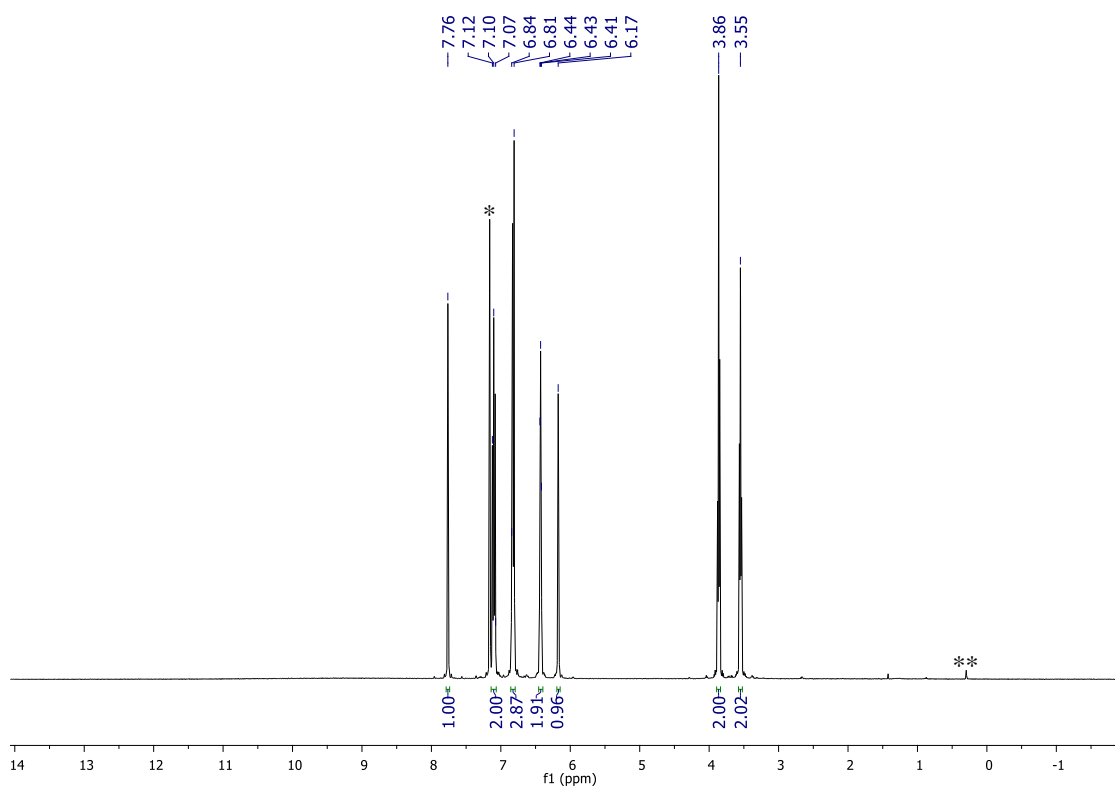


Figura A3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L2(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual e \*\* silicone residual.

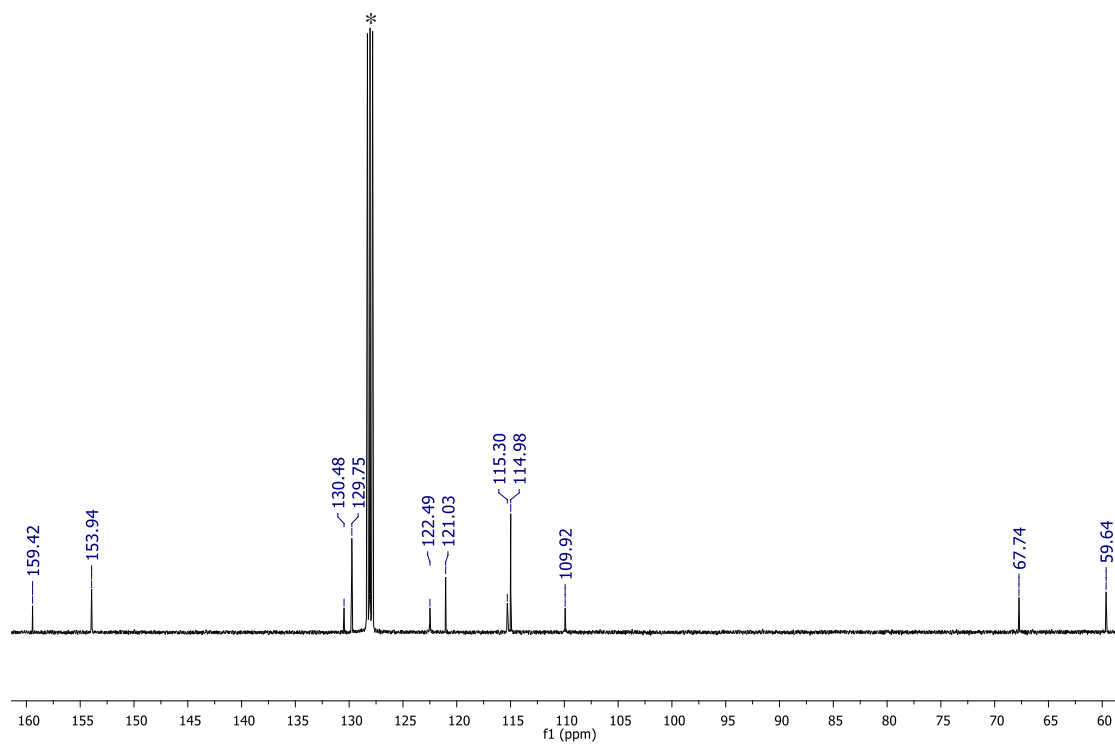


Figura A4. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L2(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

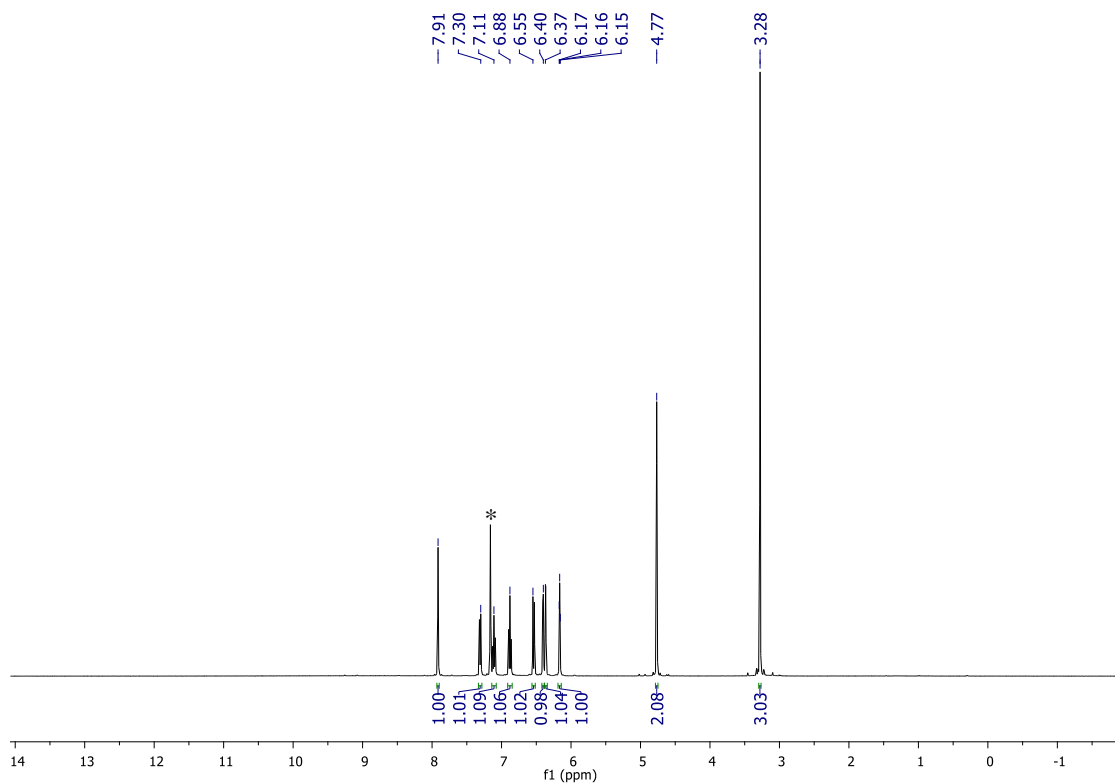


Figura A5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L3(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

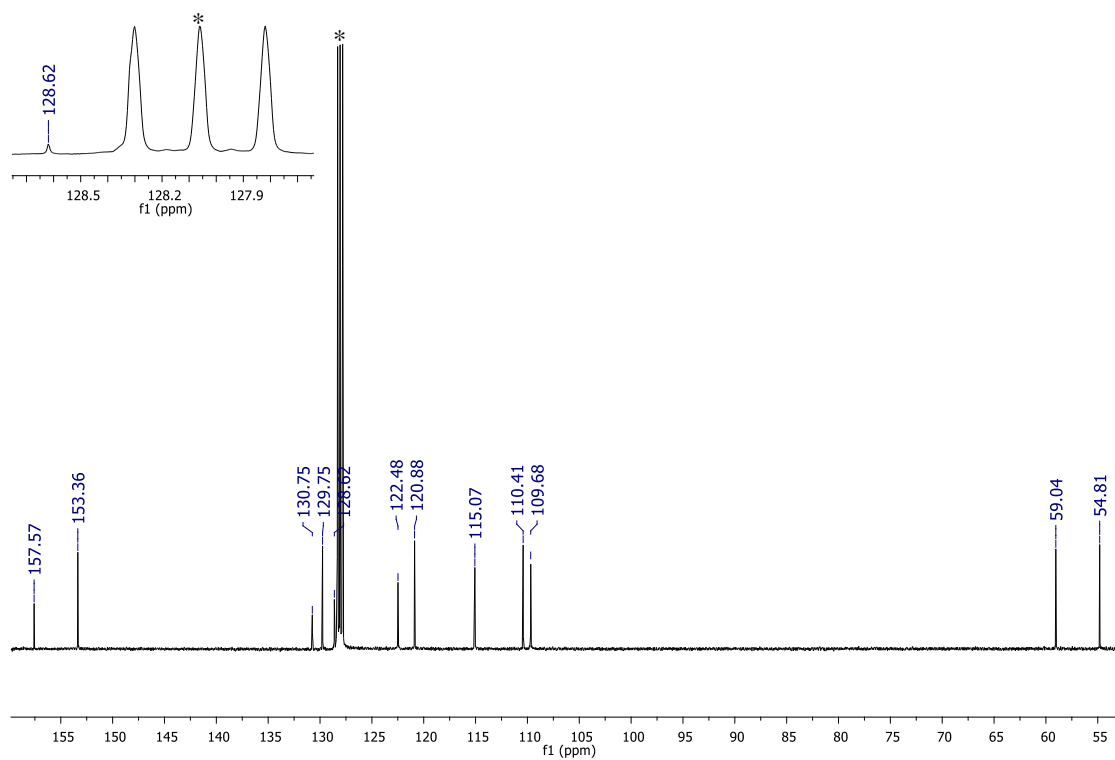


Figura A6. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L3(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

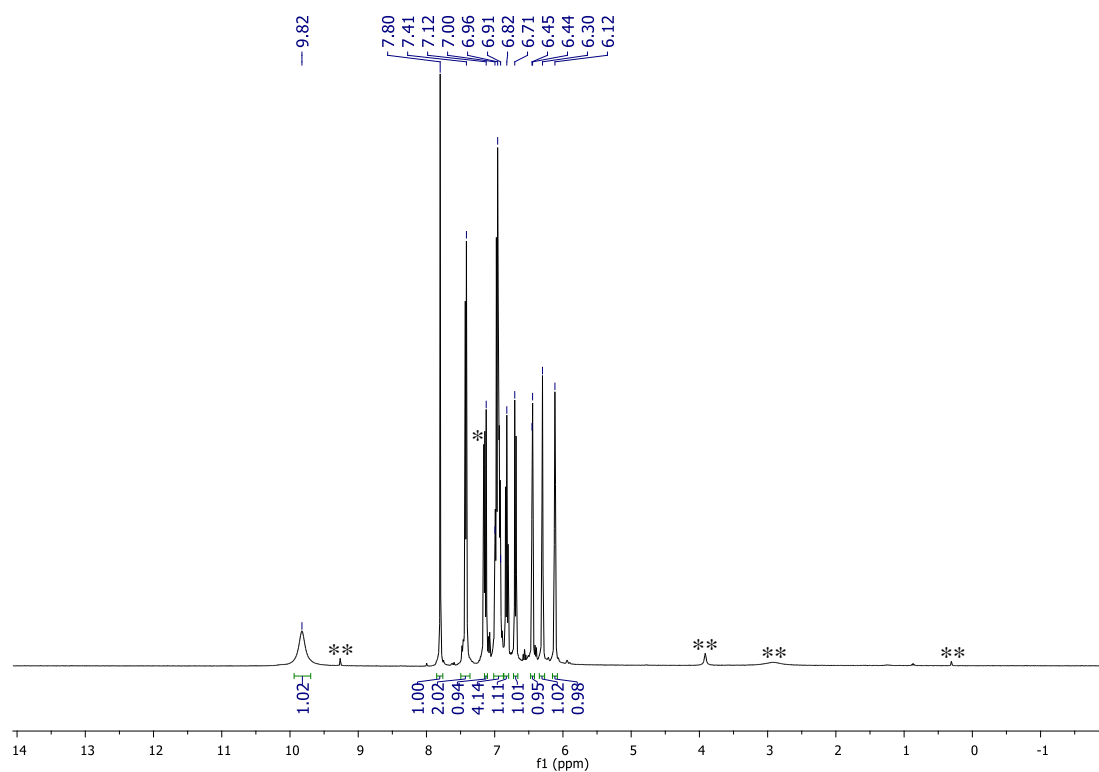


Figura A7. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L4(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do L4(H) em solução e silicone residual.

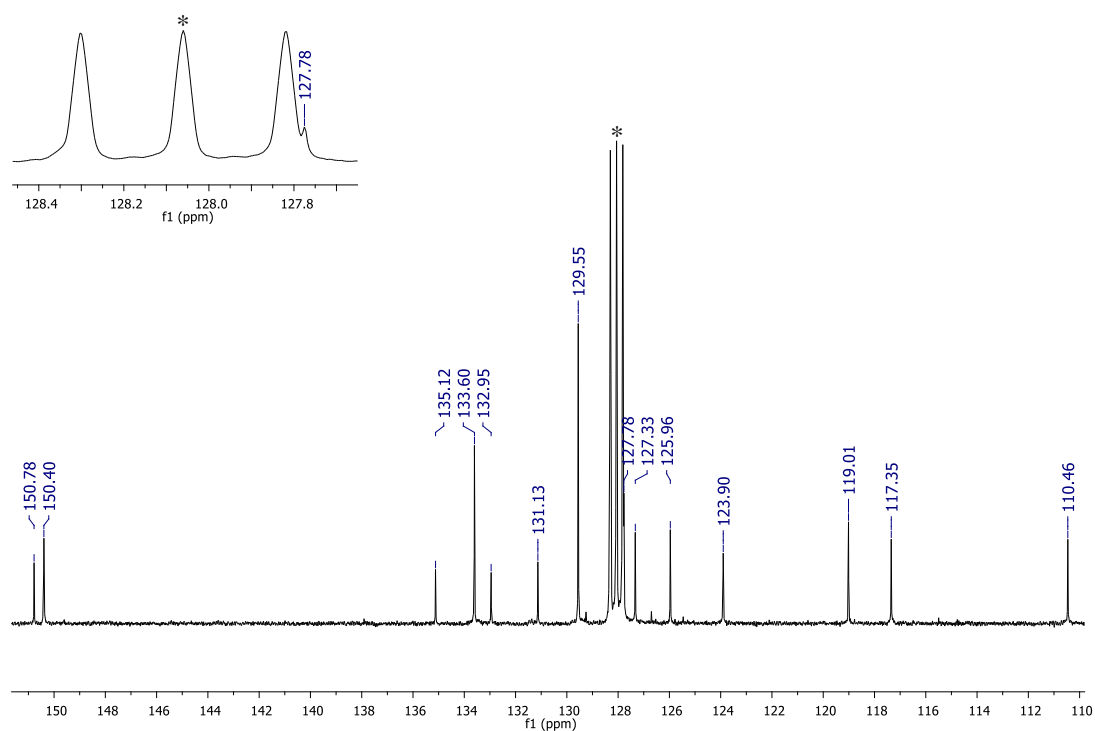


Figura A8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol L4(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.



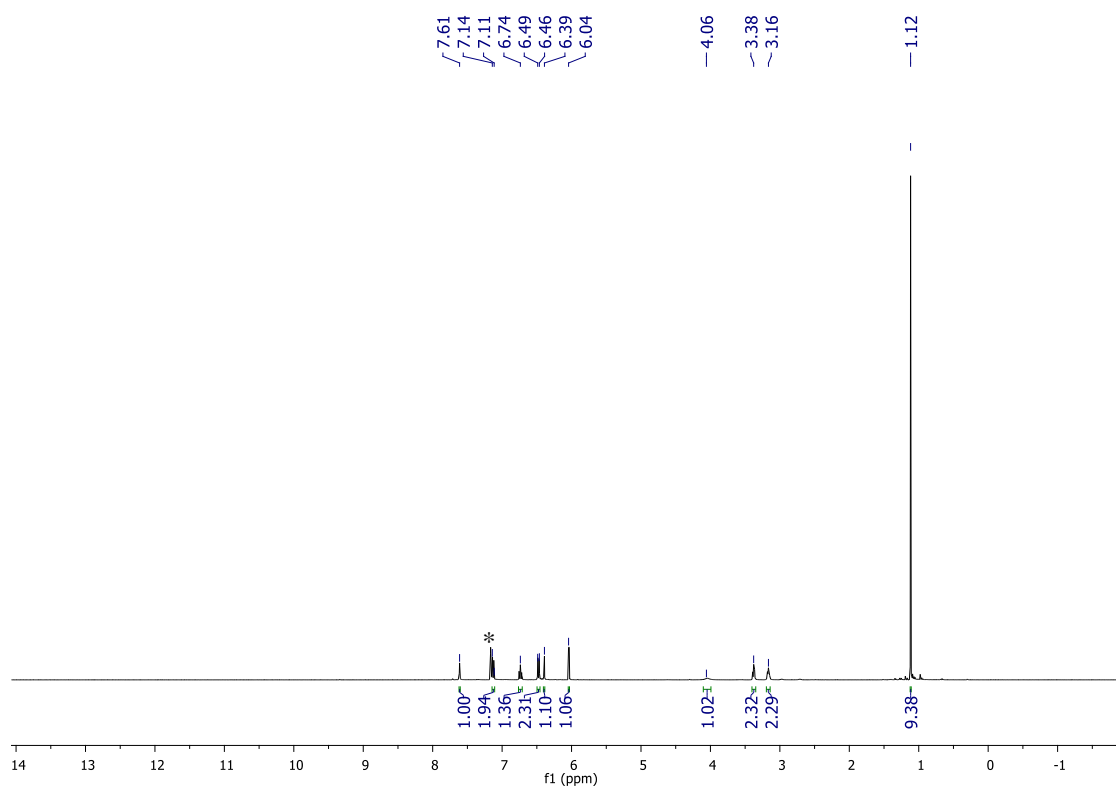


Figura A9. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol  $\text{L5}^{\text{tBu}}(\text{H}_2)$ . \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

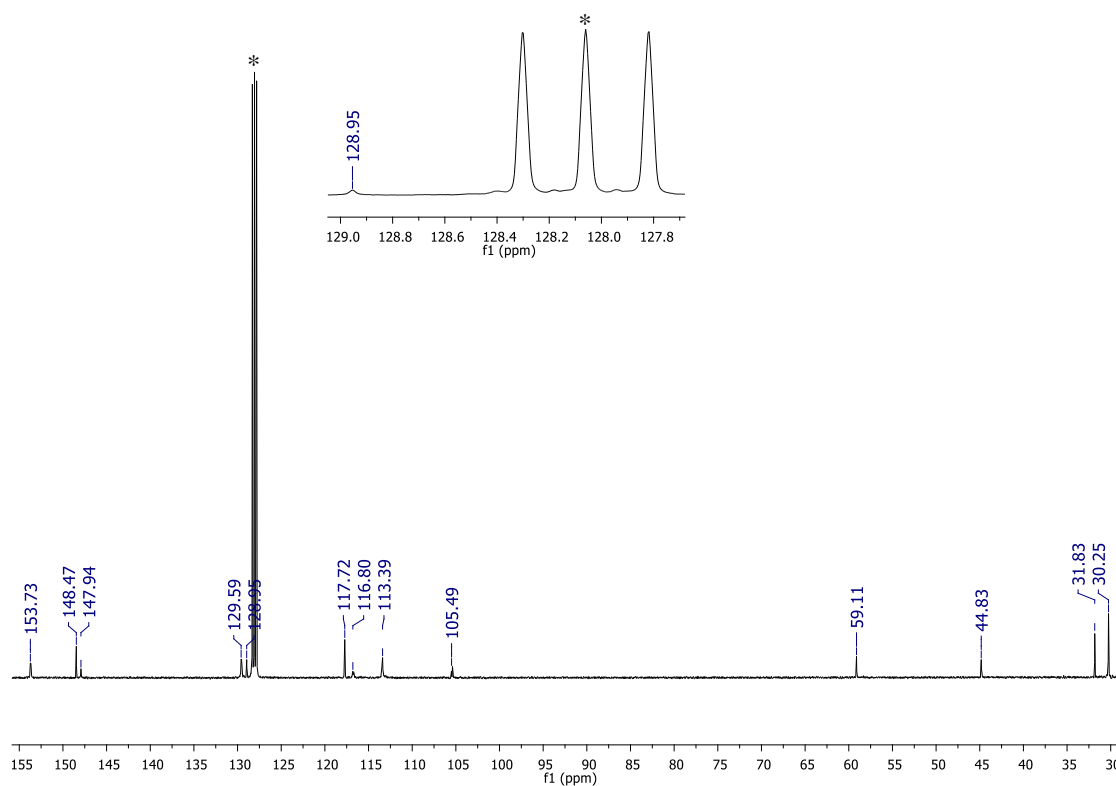


Figura A10. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-pirrol  $\text{L5}^{\text{tBu}}(\text{H}_2)$ . \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

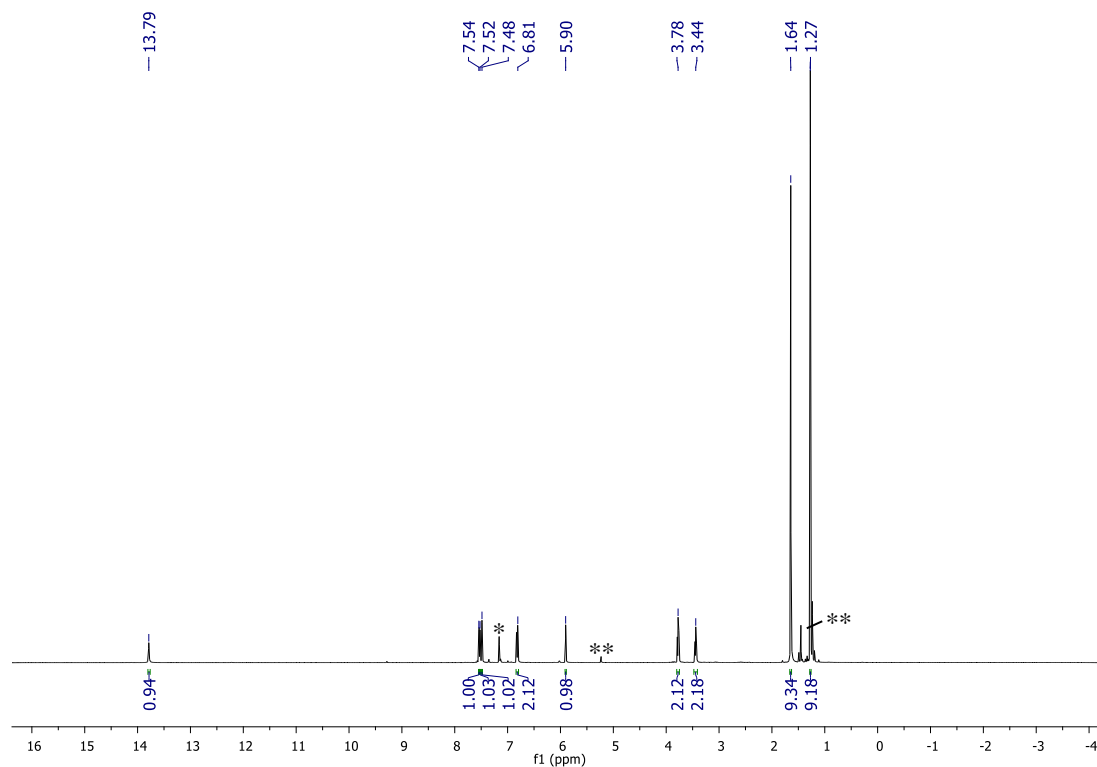


Figura A11. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante iminafenolato L6(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual. \*\*Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do L6(H) em solução.

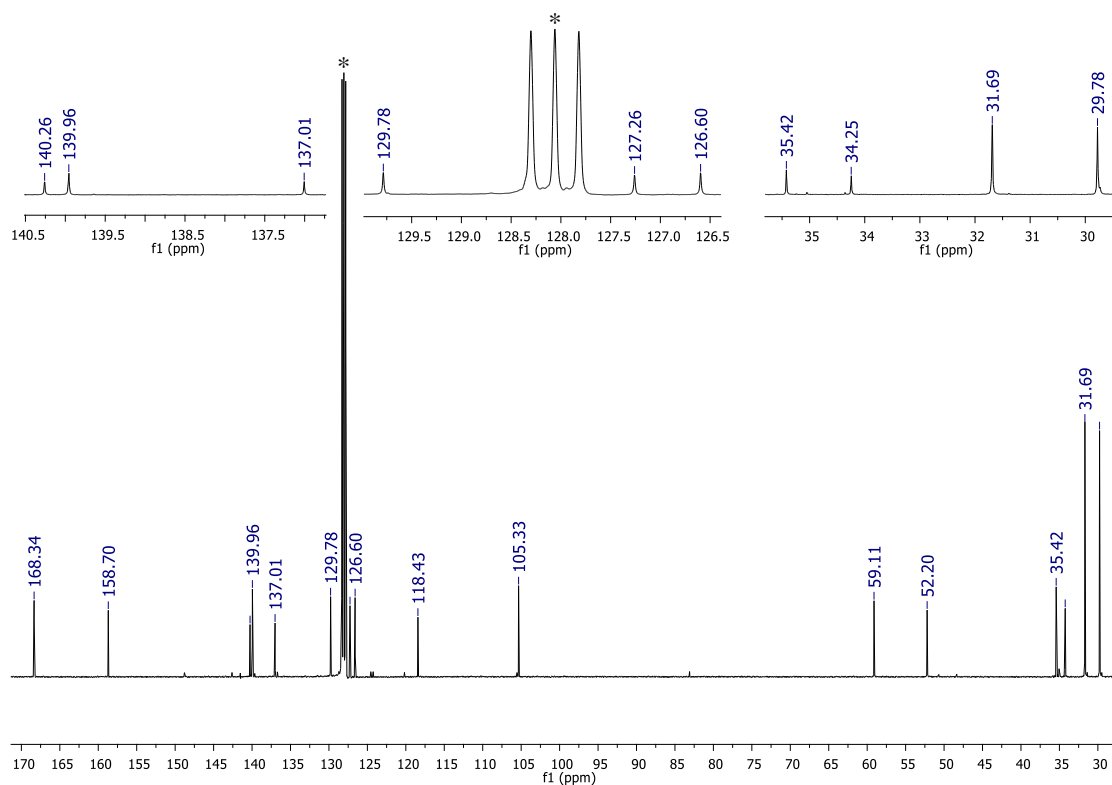


Figura A12. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante iminafenolato L6(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

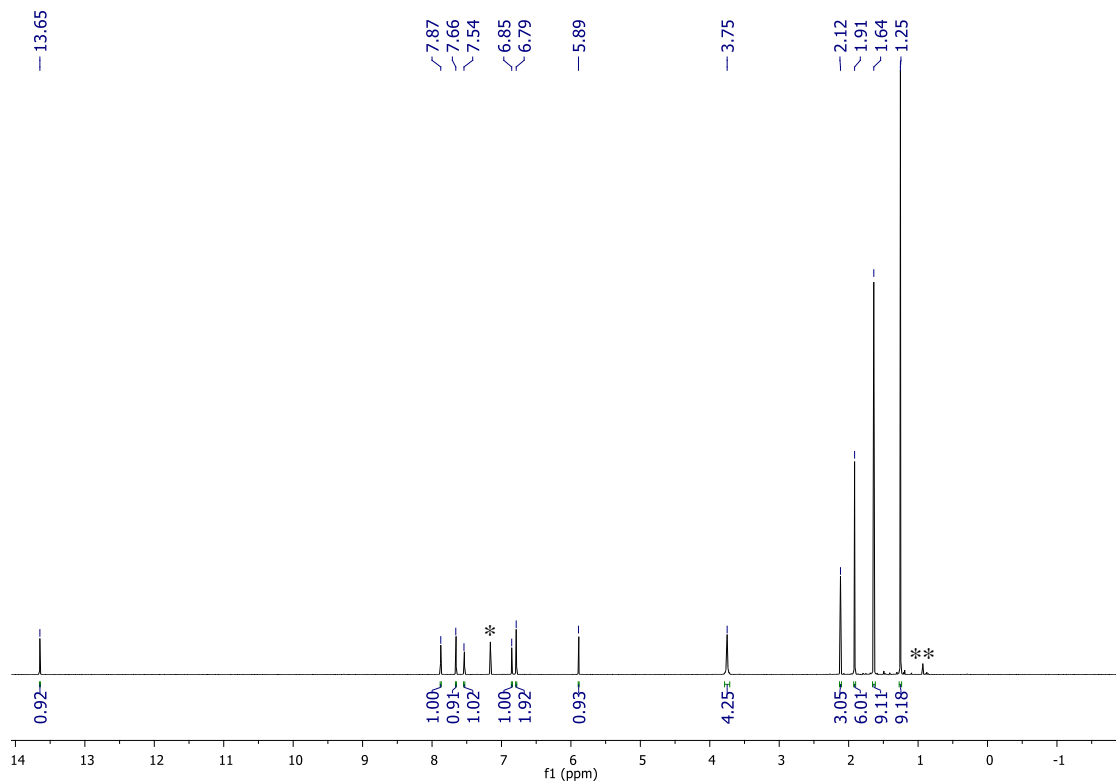


Figura A13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-fenolato L7(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual e \*\*impureza não identificada.

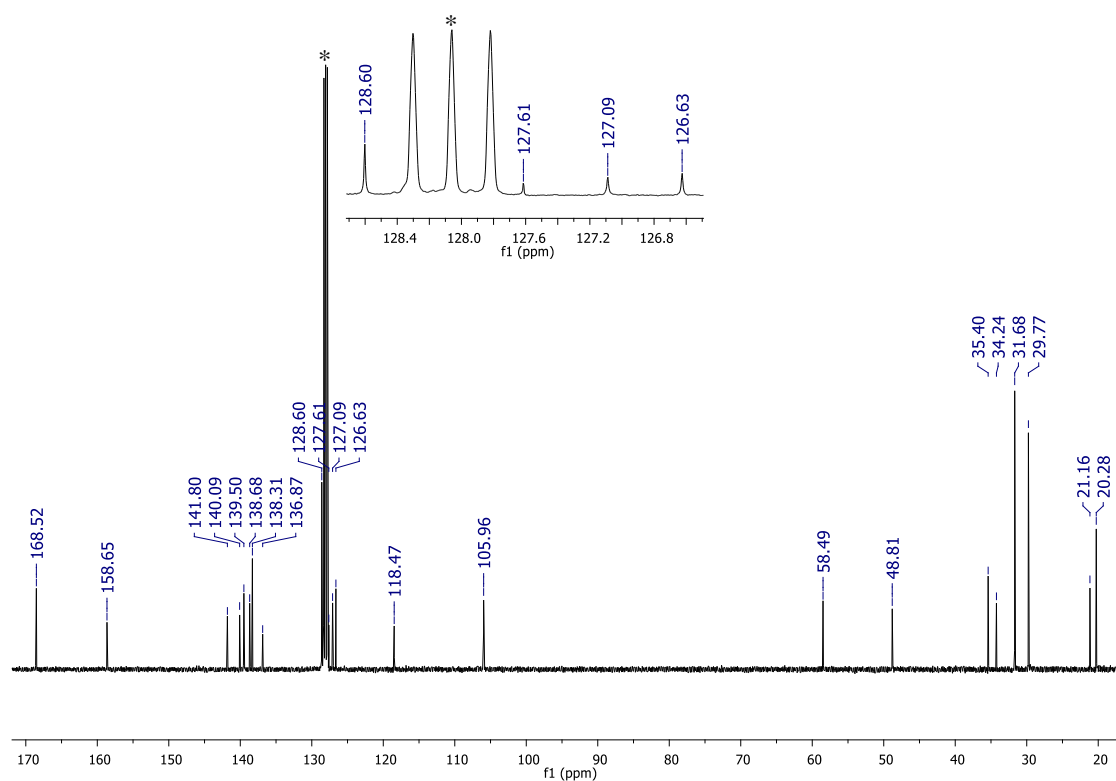


Figura A14. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do pré-ligante imina-fenolato L7(H). \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

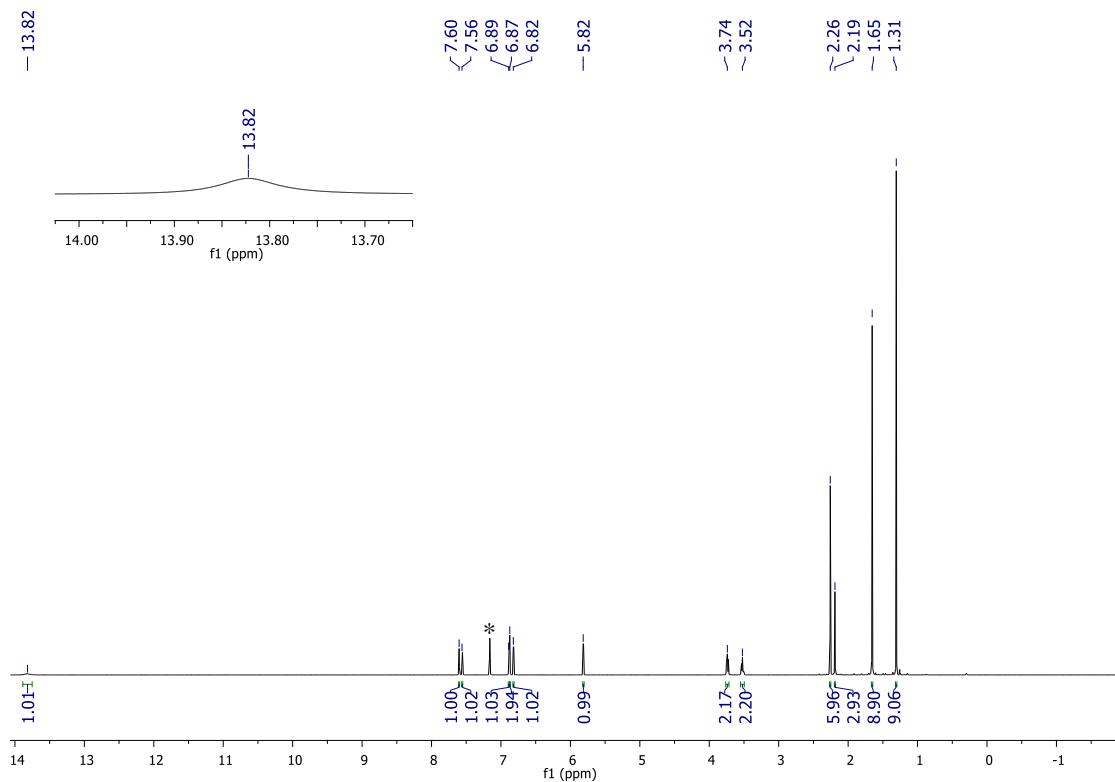


Figura A15. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) do pré-ligante imina-fenolato L8(H). \*C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> residual.

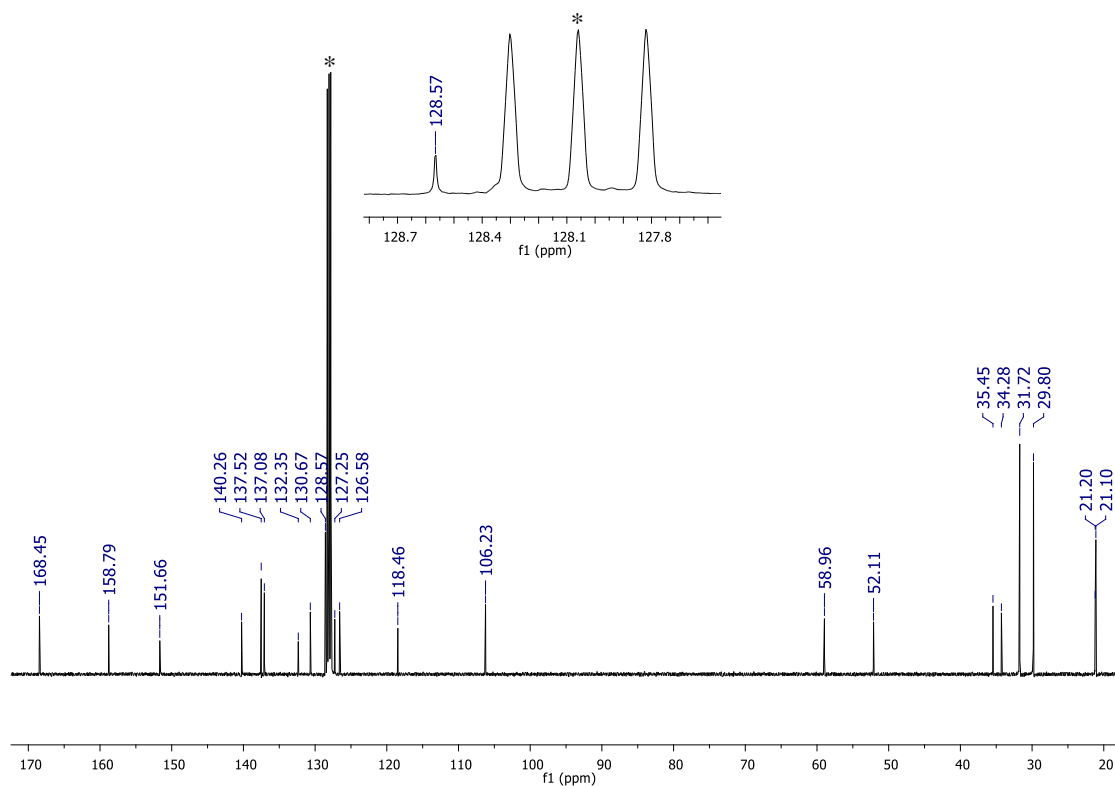


Figura A16. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) do pré-ligante imina-fenolato L8(H). \*C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> residual.

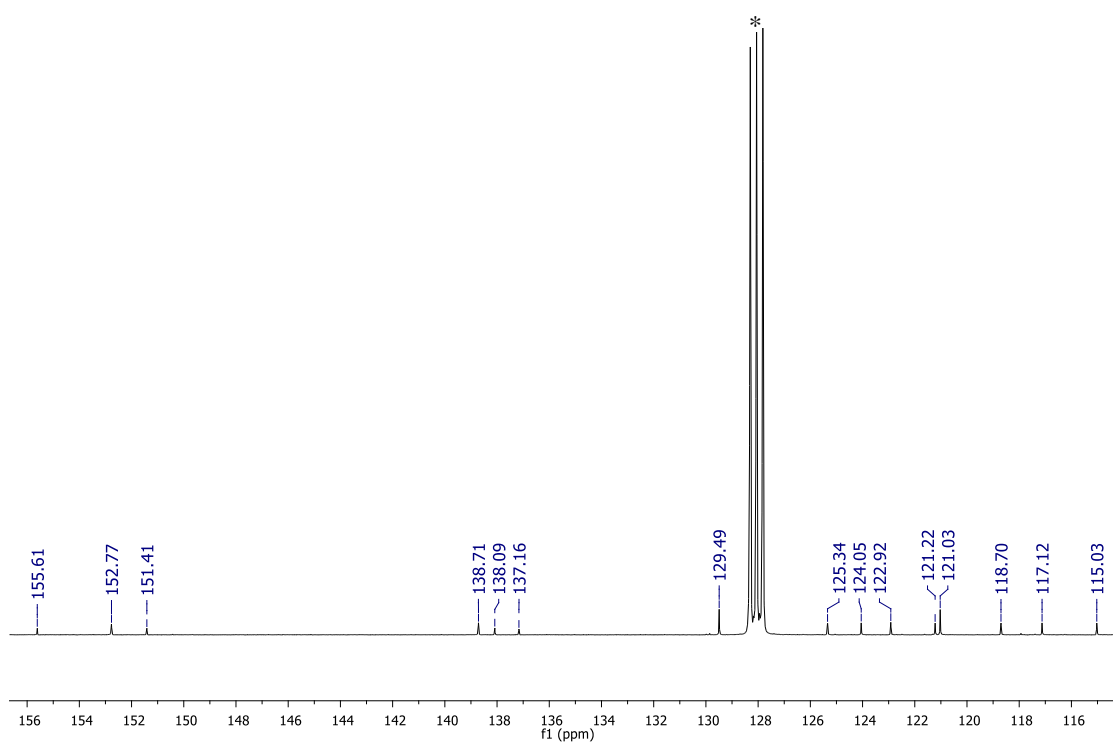


Figura A17. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn1**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

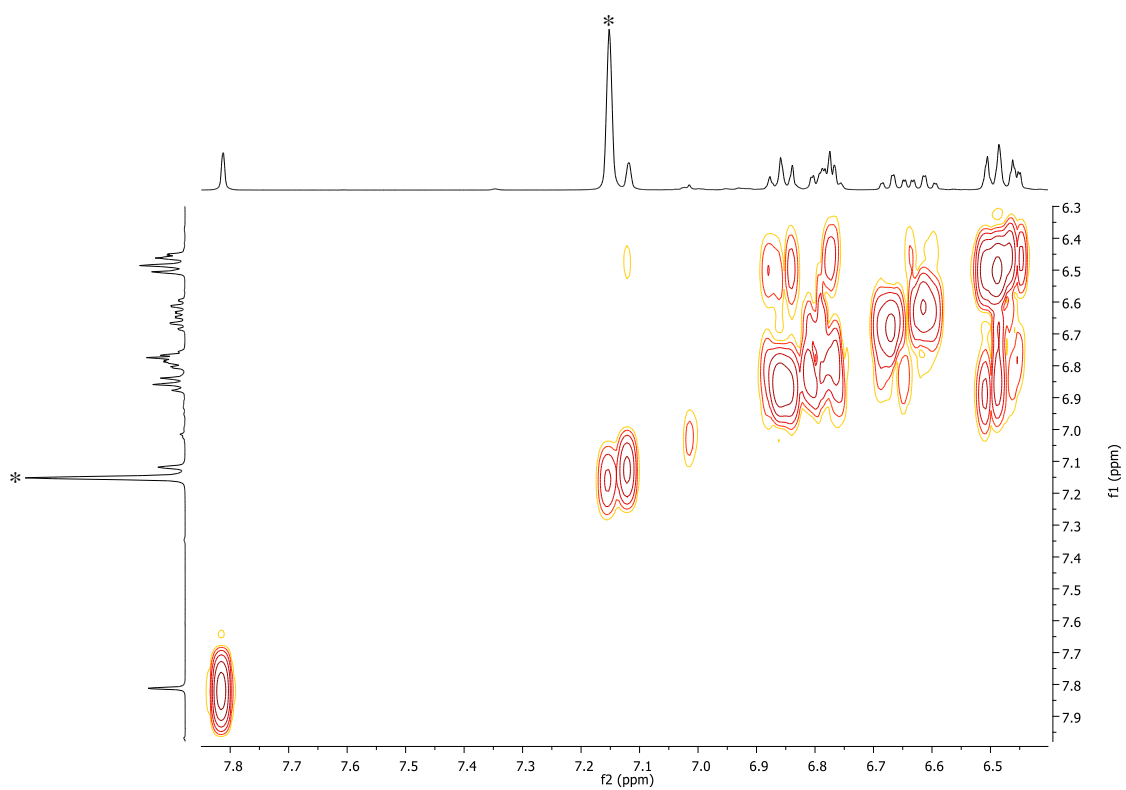


Figura A18. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn1**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

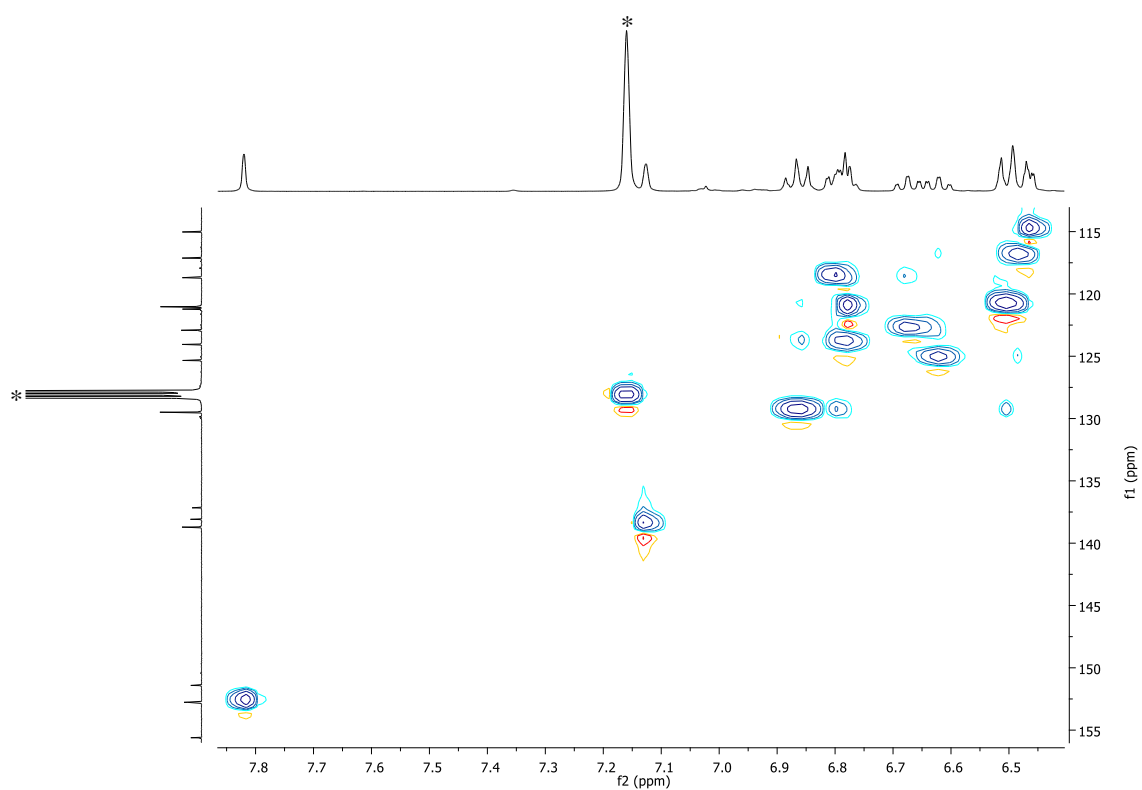


Figura A19. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn1**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

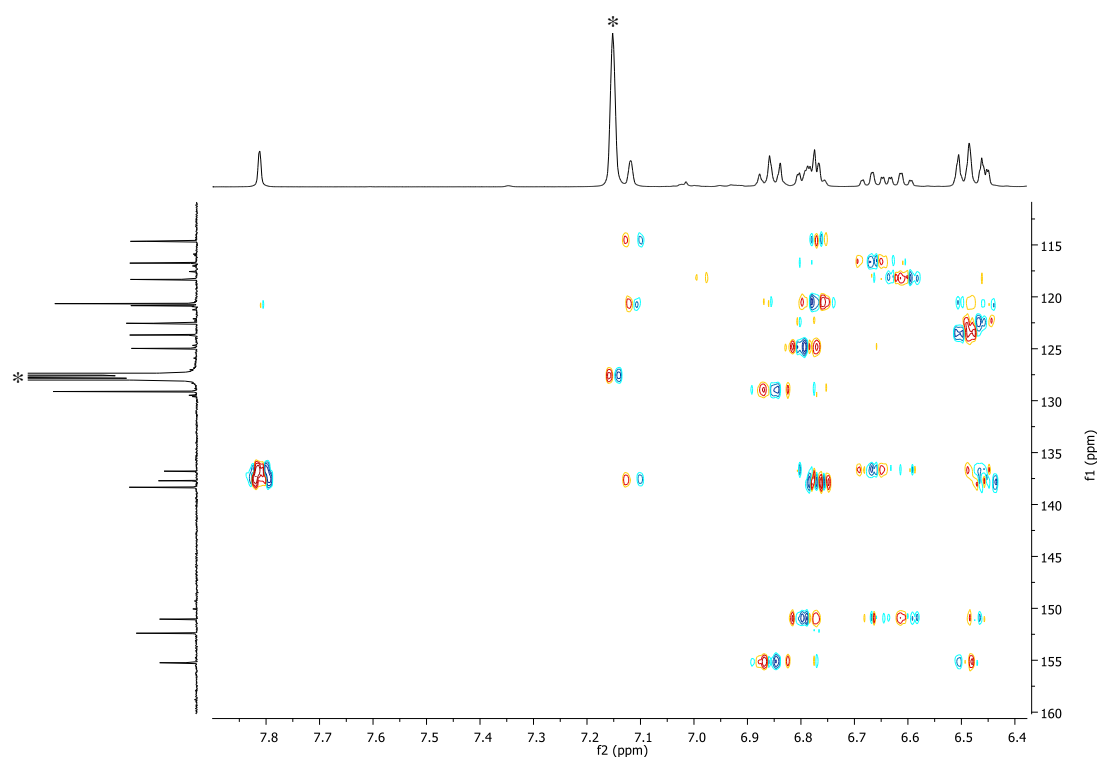


Figura A20. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn1**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

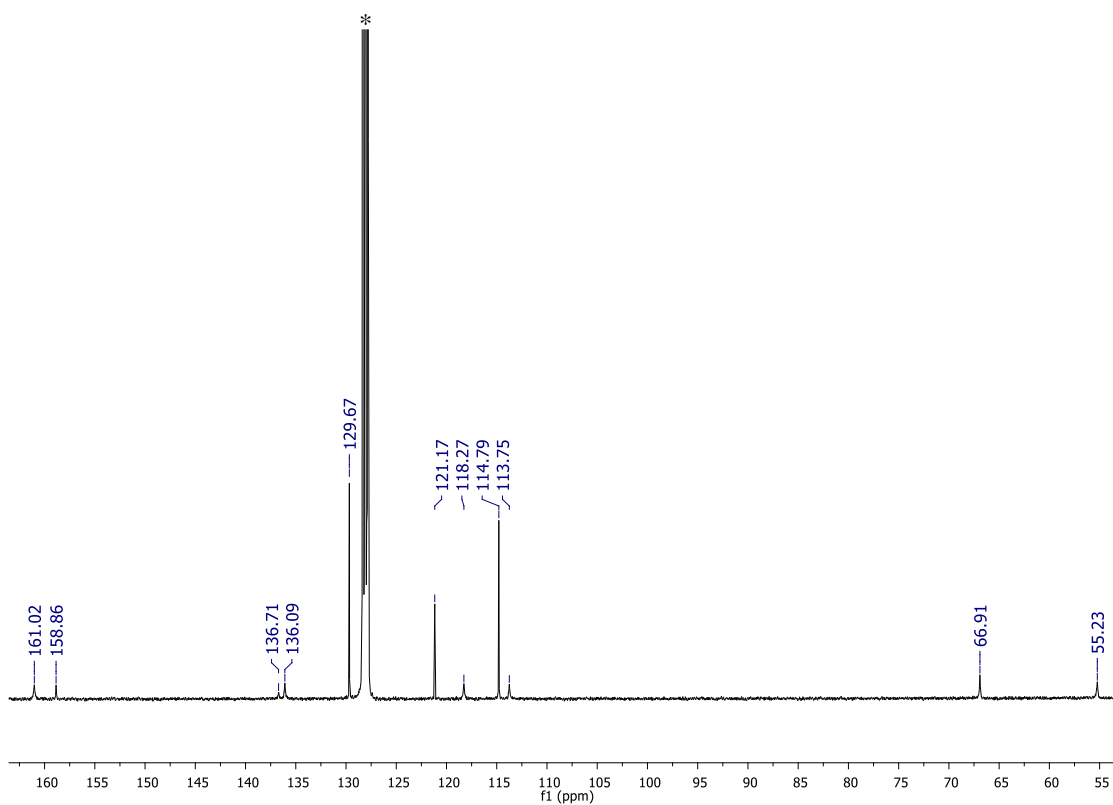


Figura A21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn2**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

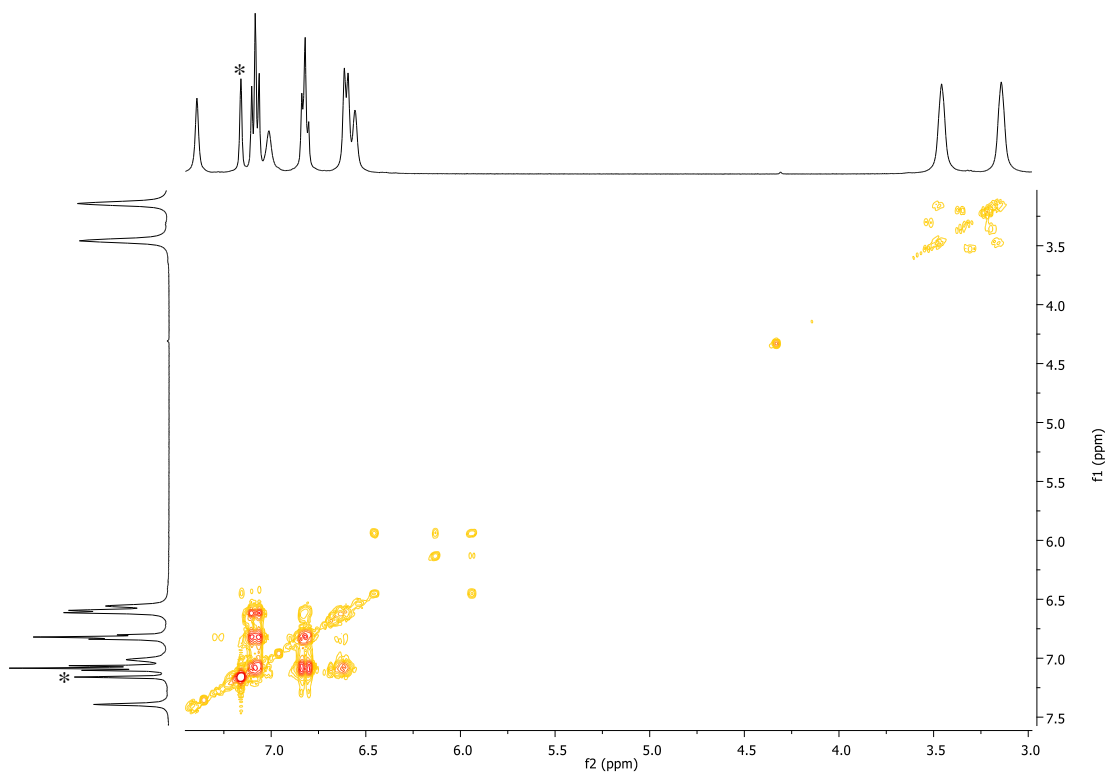


Figura A22. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn2**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

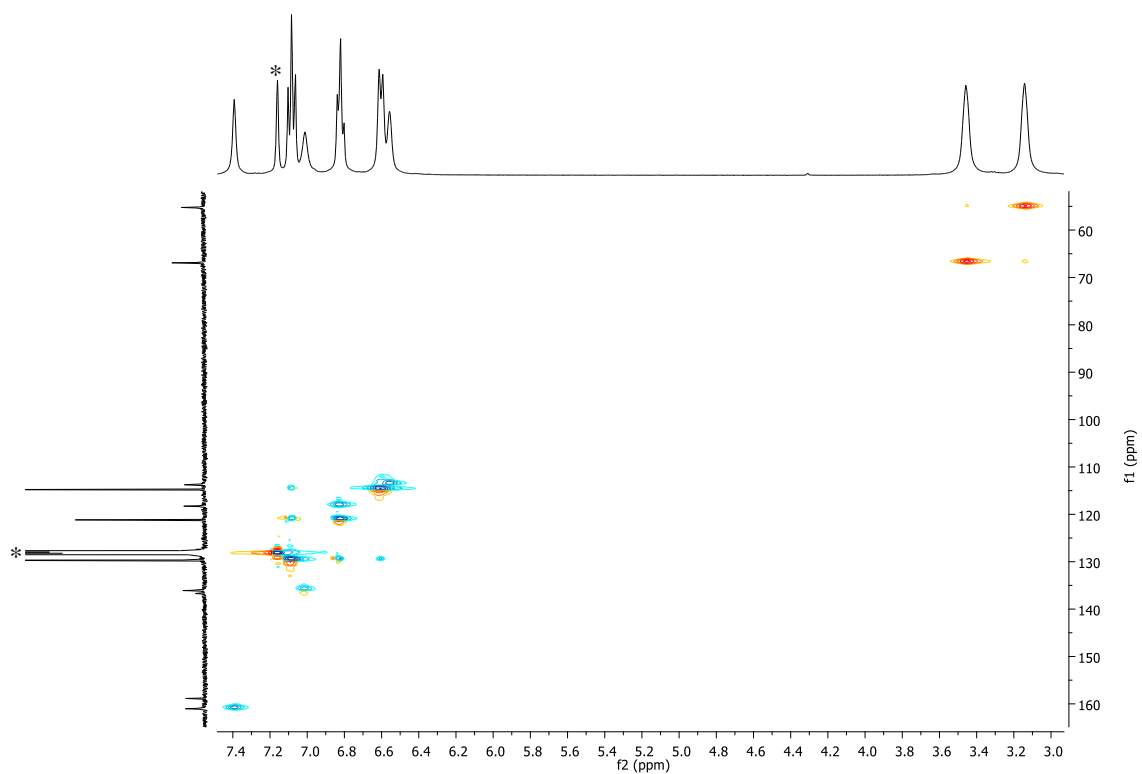


Figura A23. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn2**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

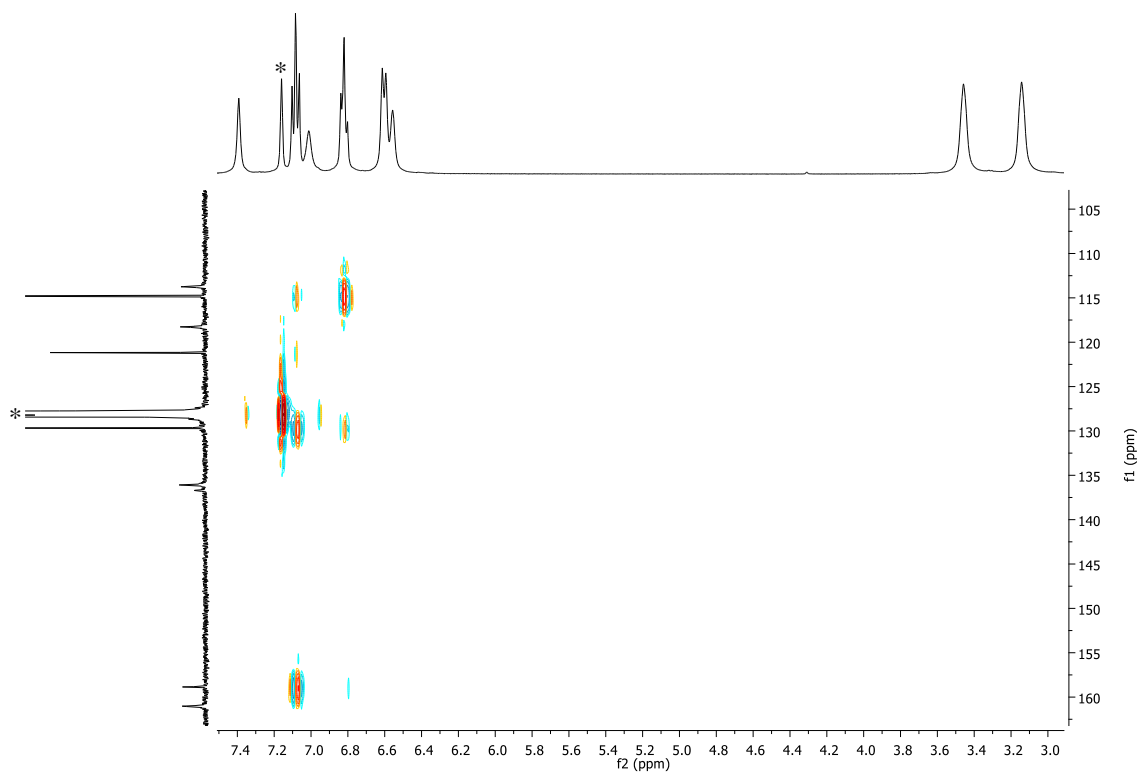


Figura A24. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn2**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.



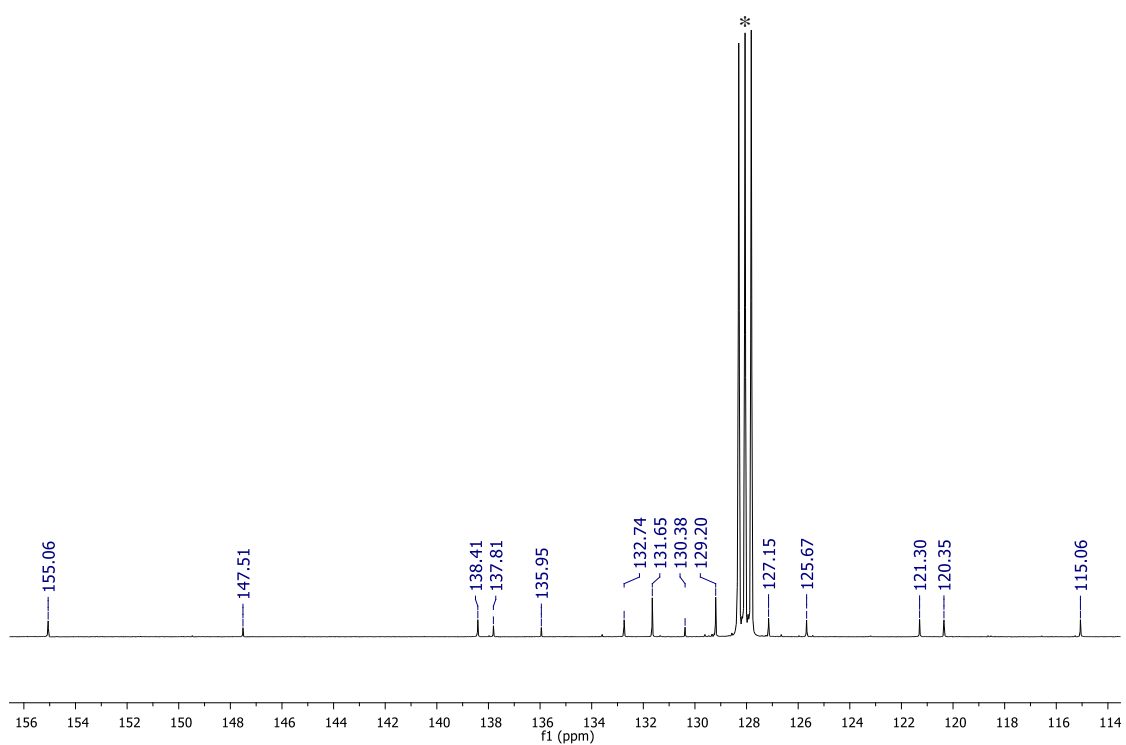


Figura A25. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn4**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

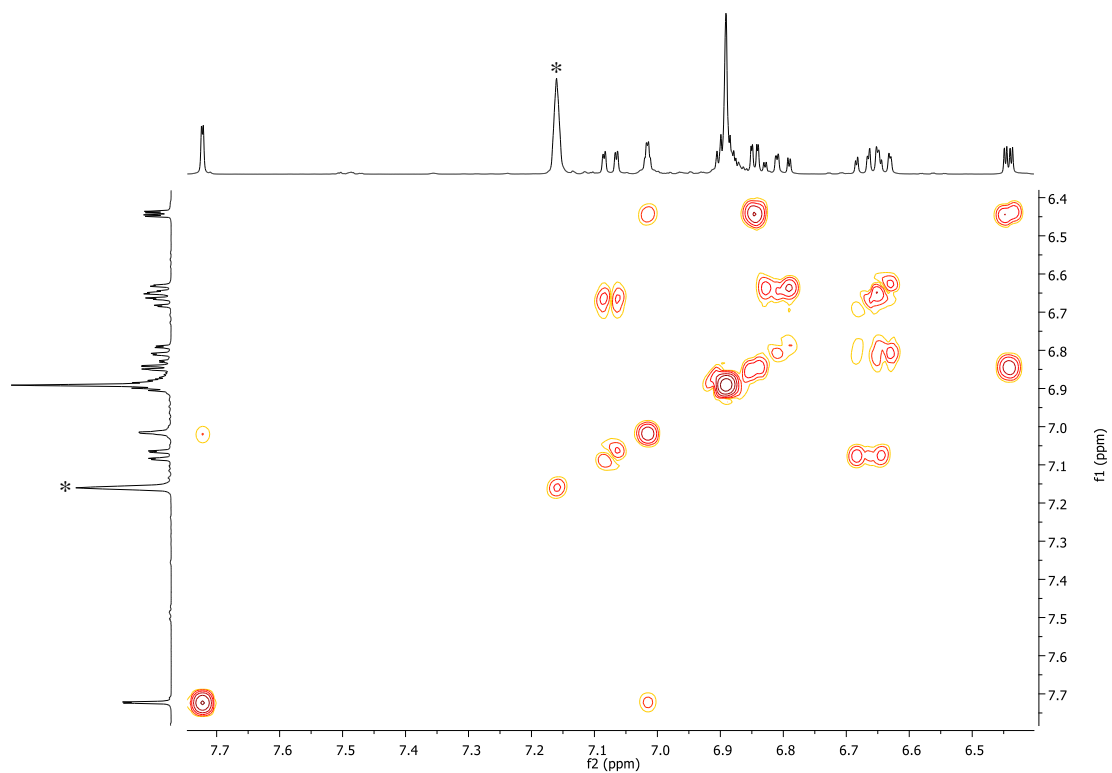


Figura A26. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn4**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

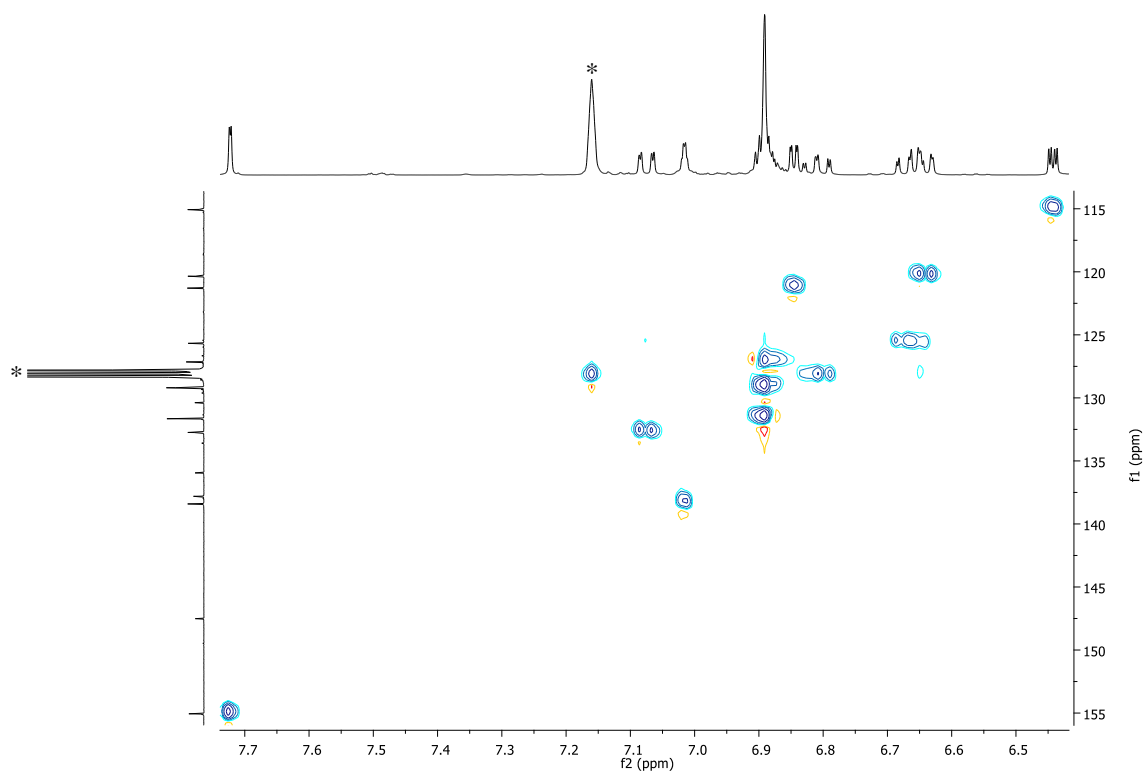


Figura A27. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn4**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

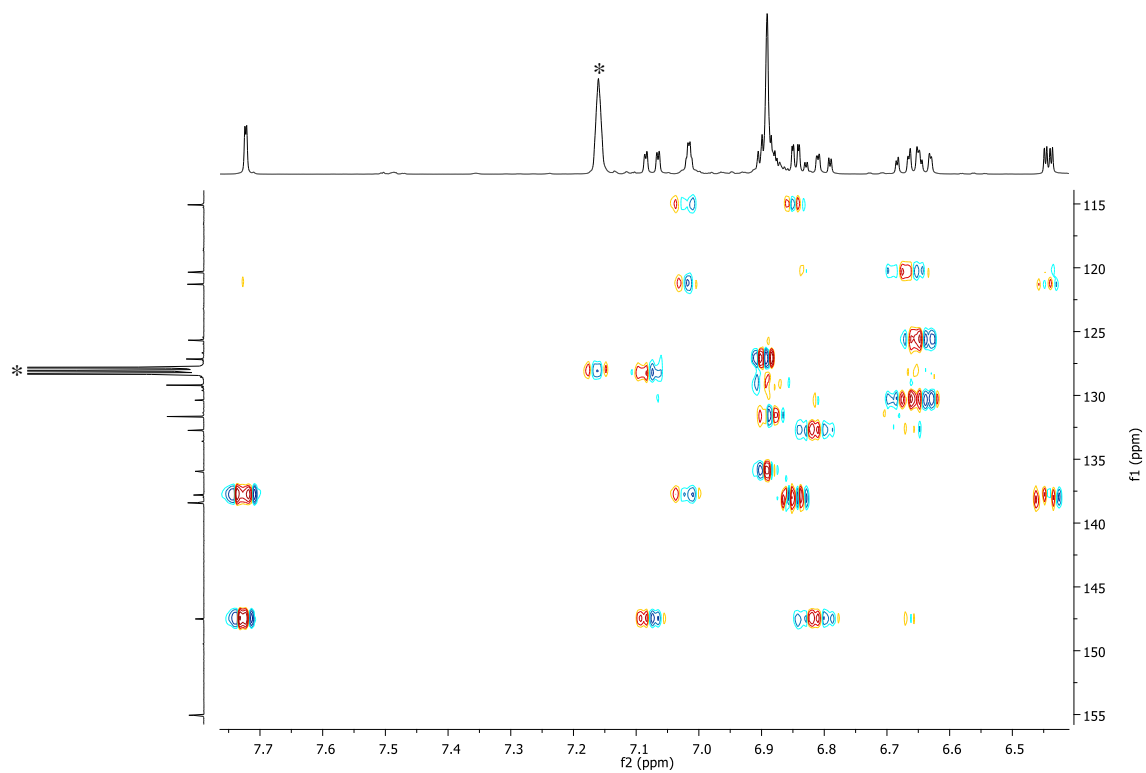


Figura A28. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn4**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

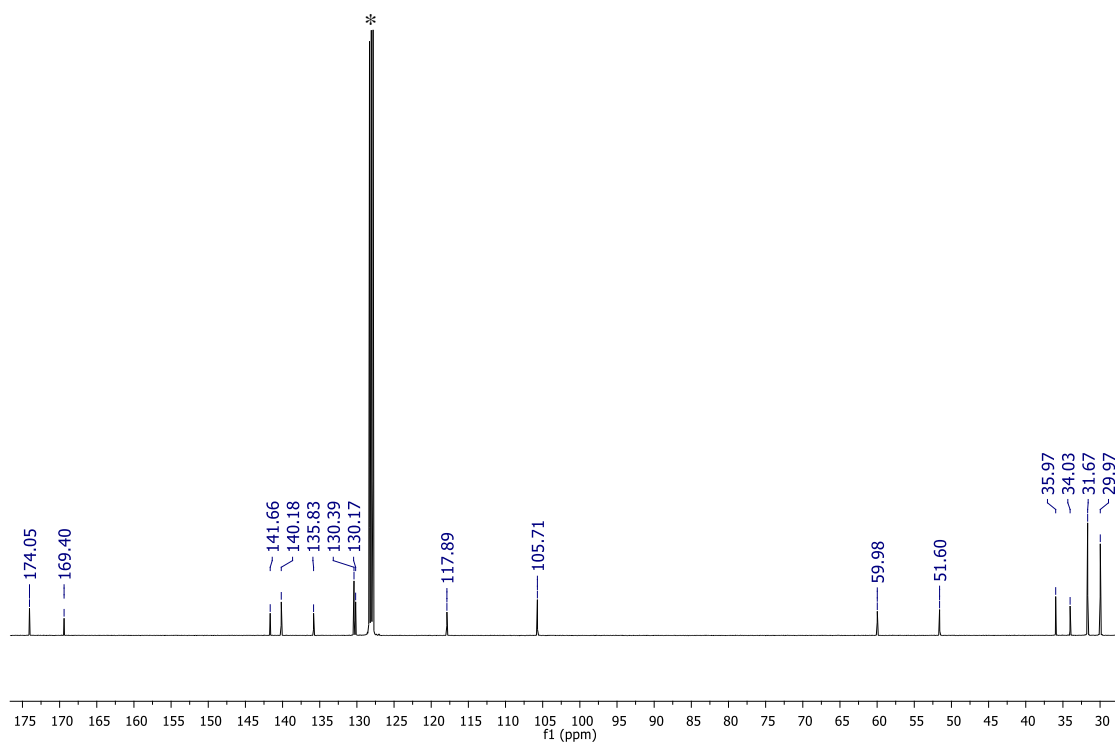


Figura A29. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn7**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

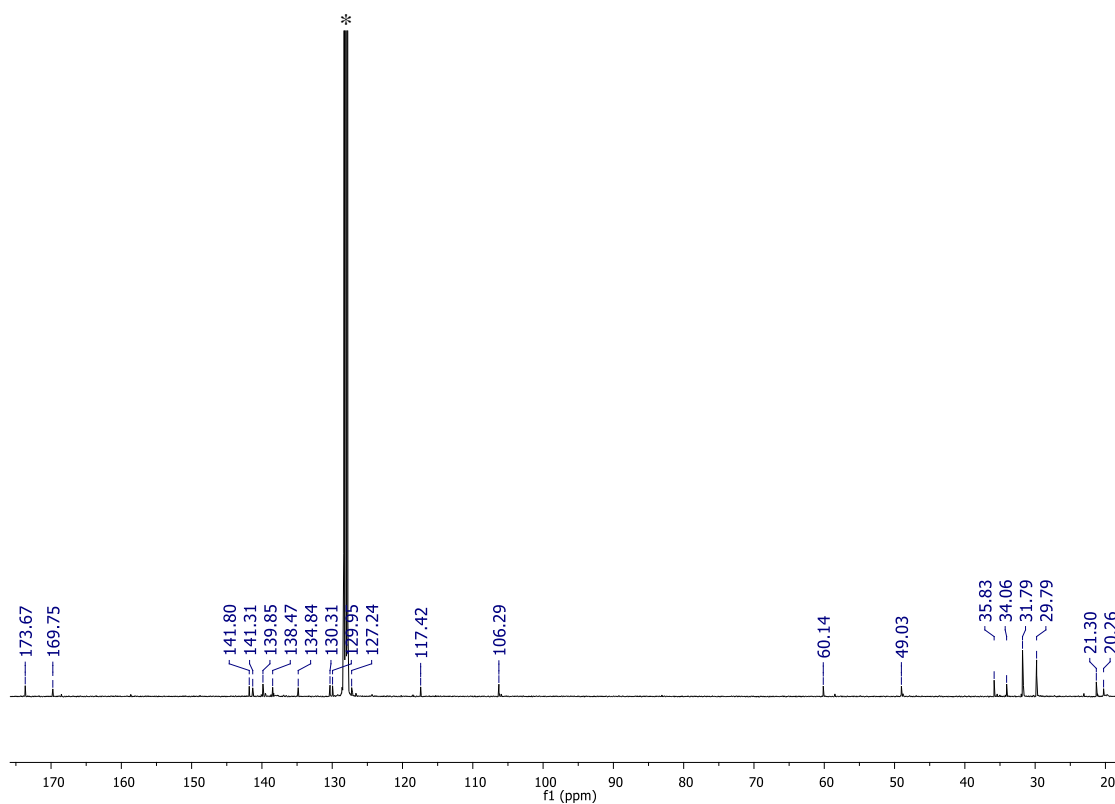


Figura A30. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn8**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

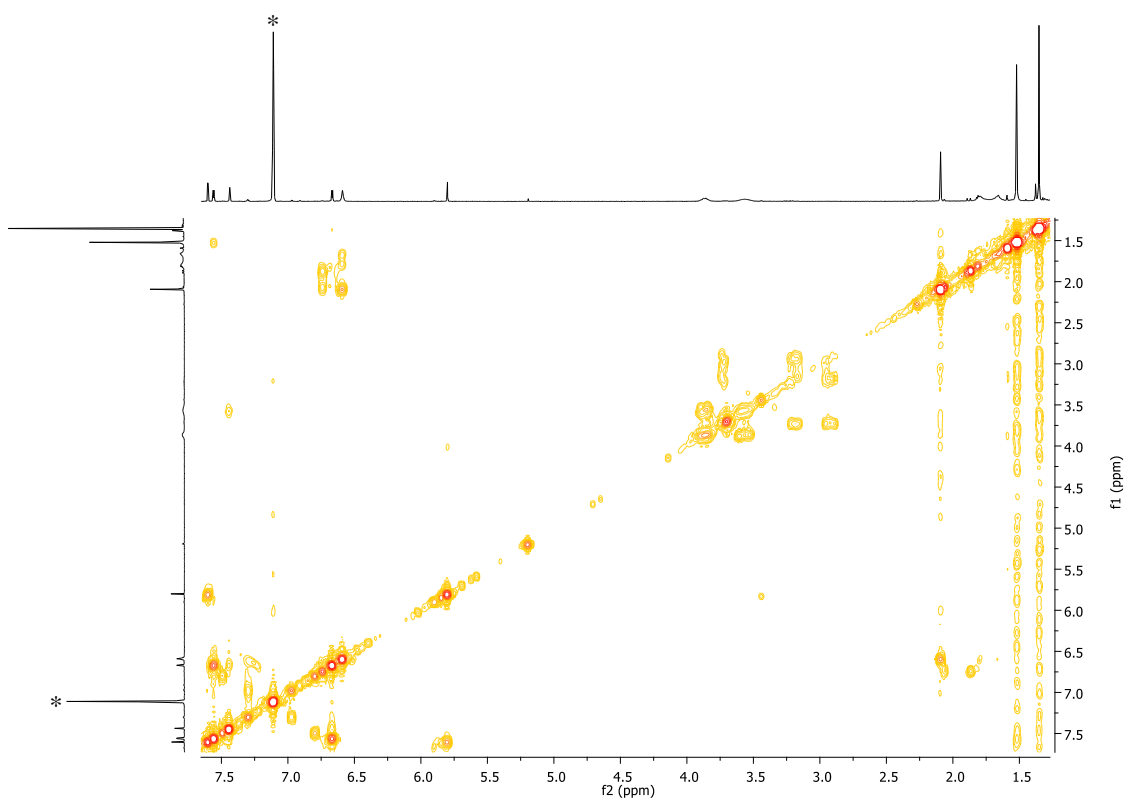


Figura A31. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn8**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

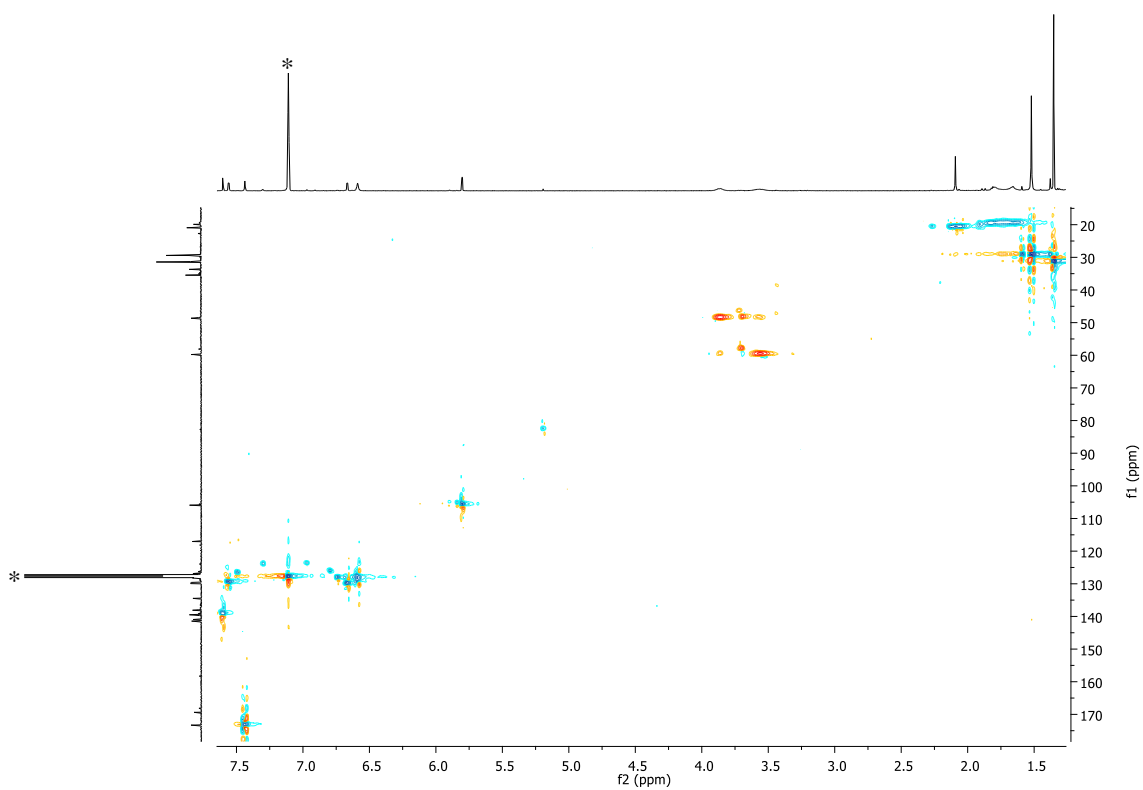


Figura A32. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn8**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

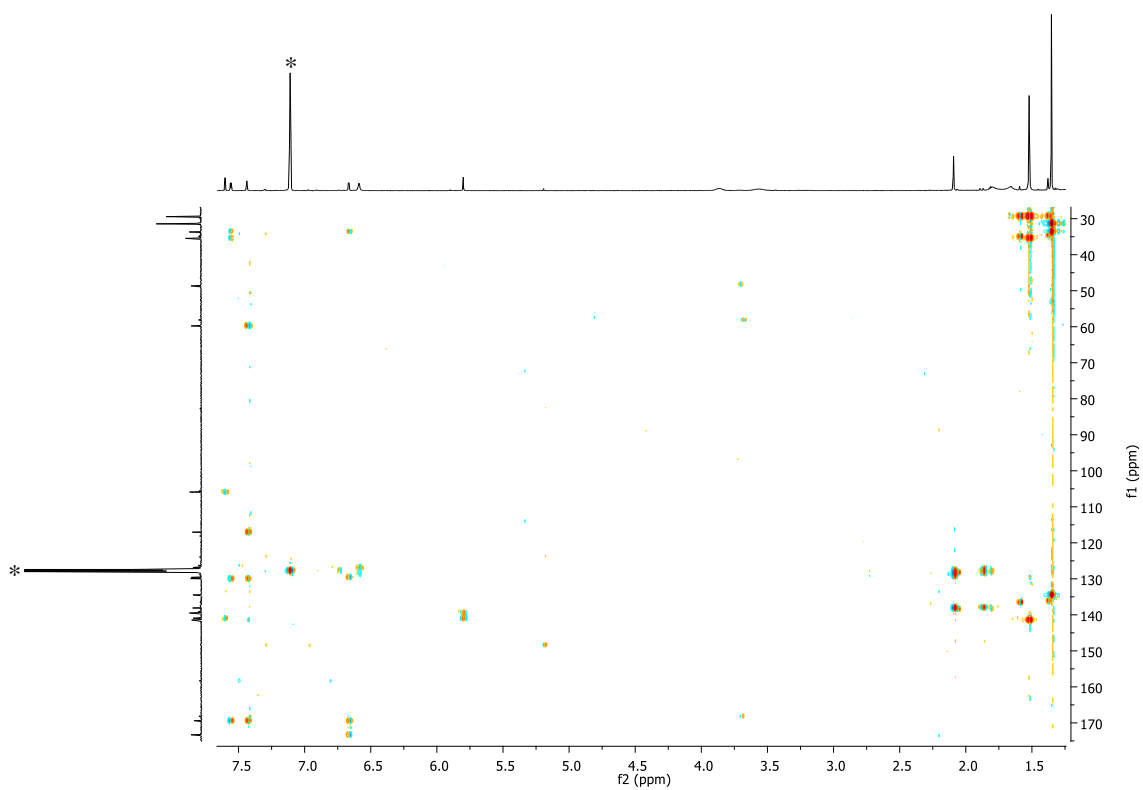


Figura A33. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Zn8**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

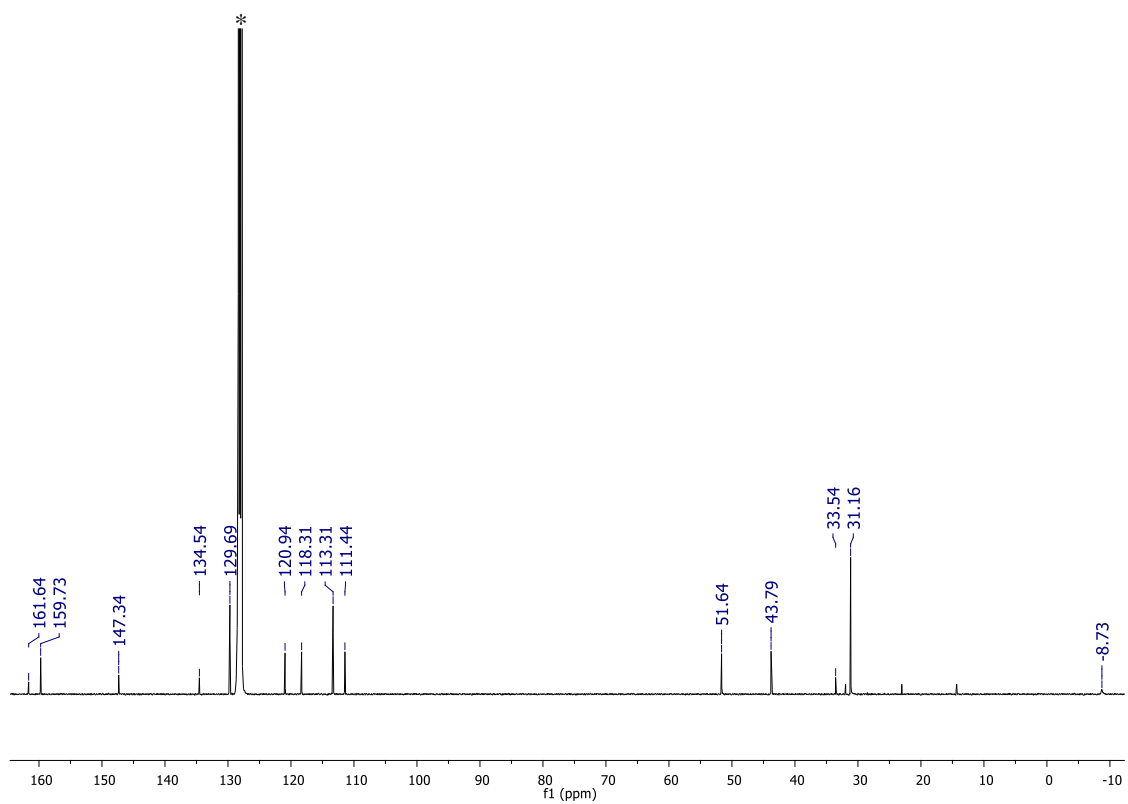


Figura A34. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A15**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

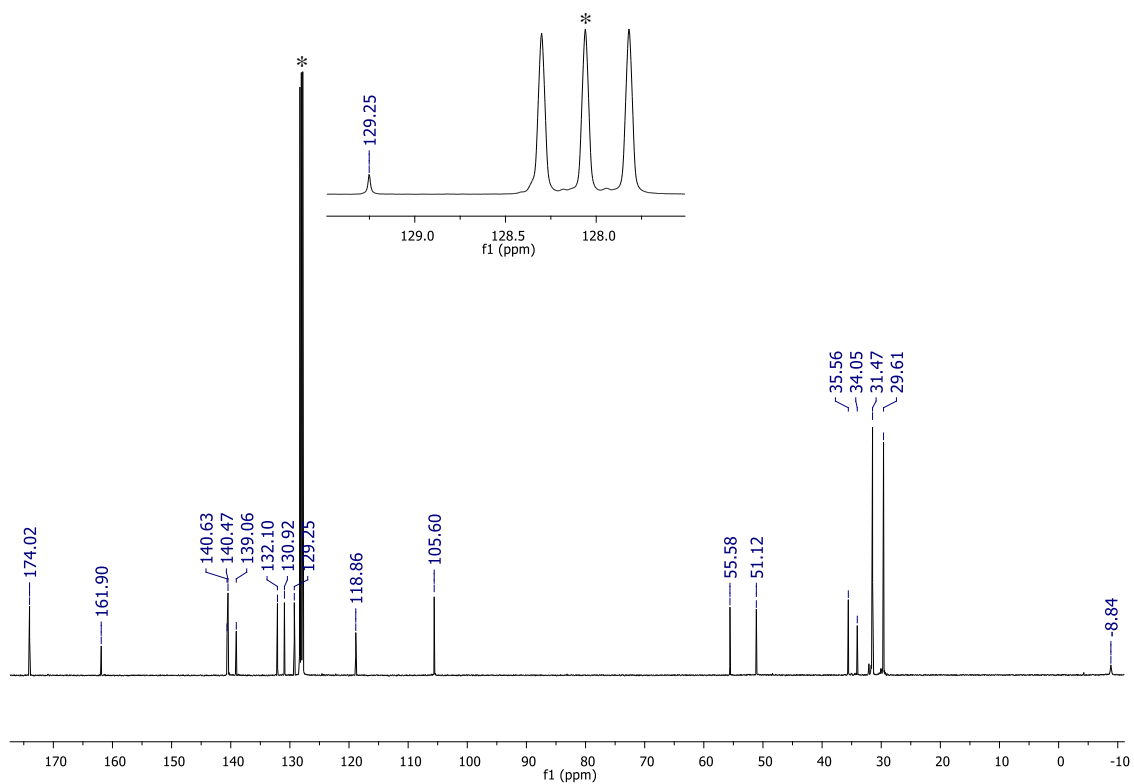


Figura A35. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al6**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

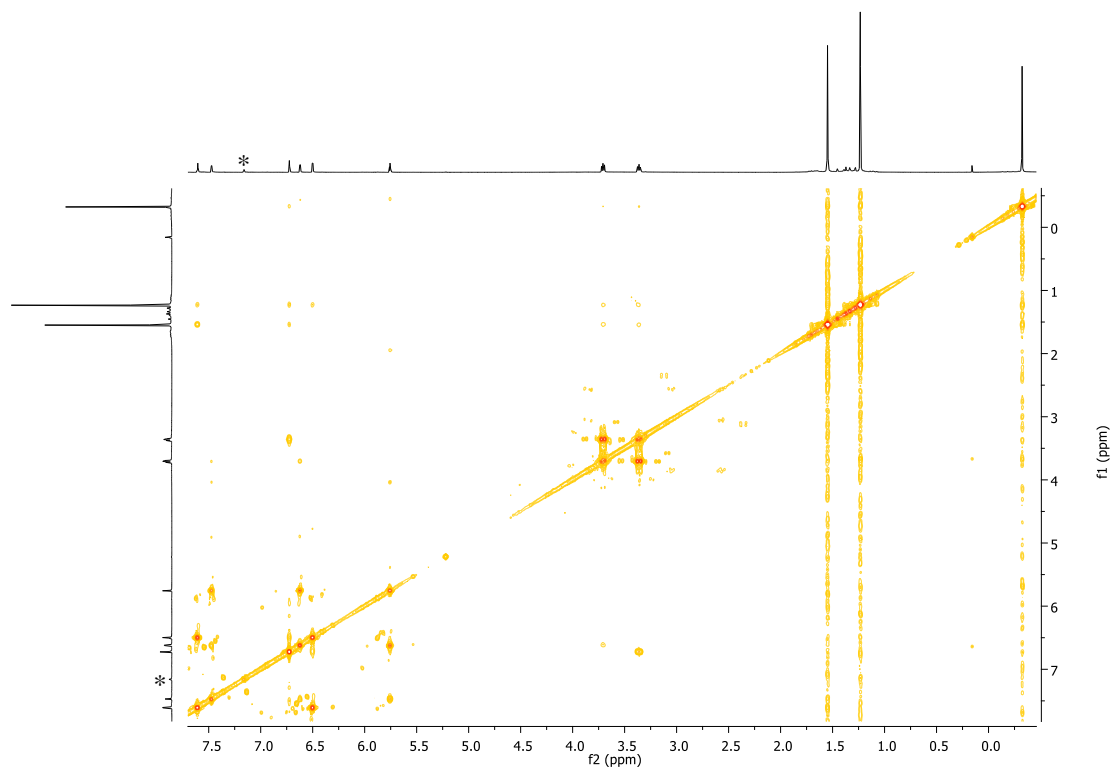


Figura A36. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al6**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

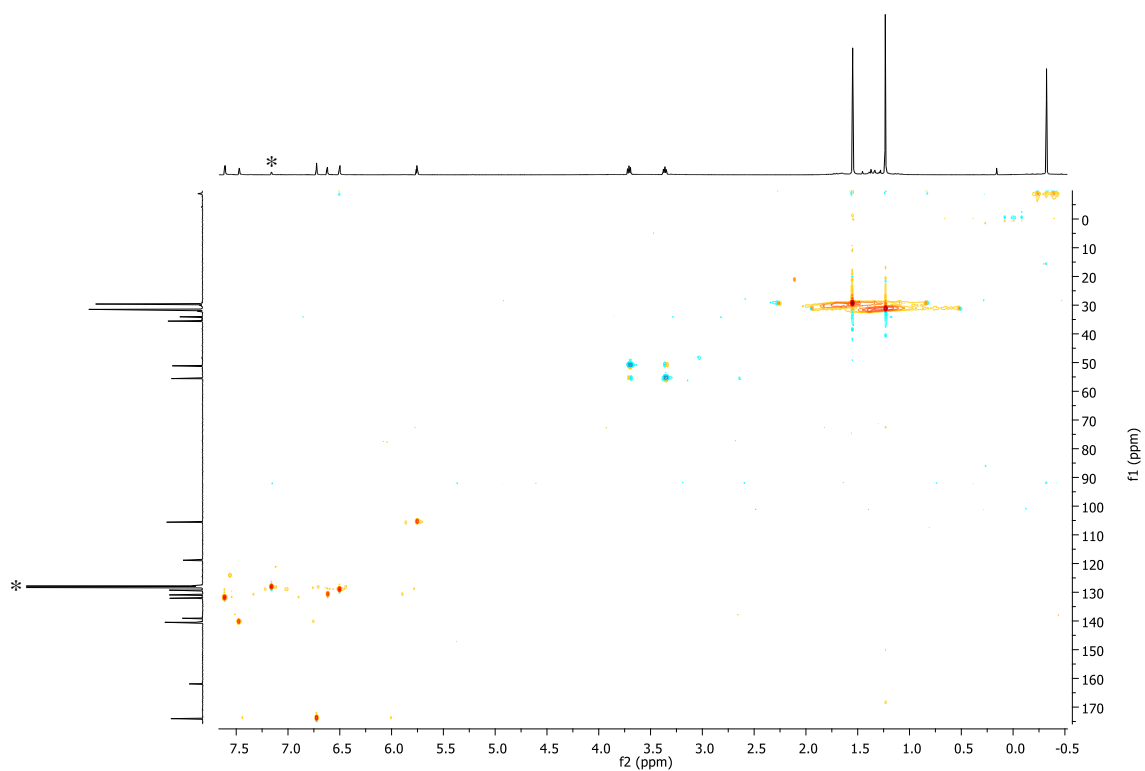


Figura A37. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al6**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

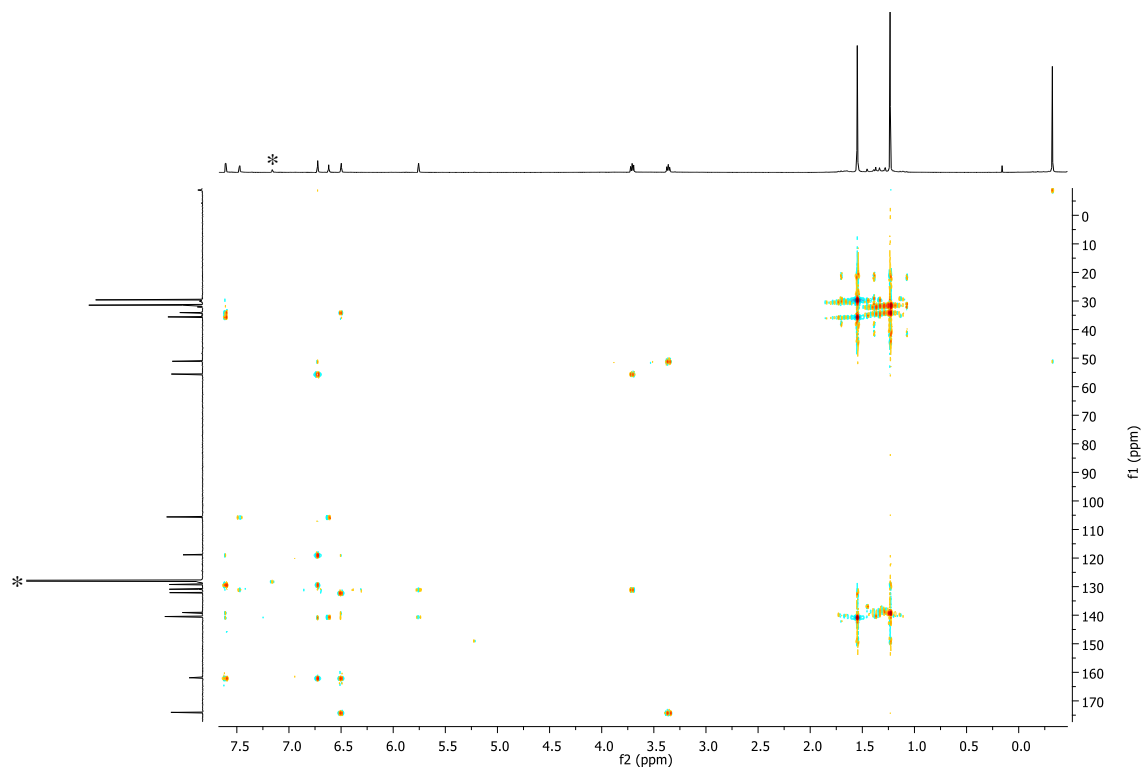


Figura A38. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **Al6**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

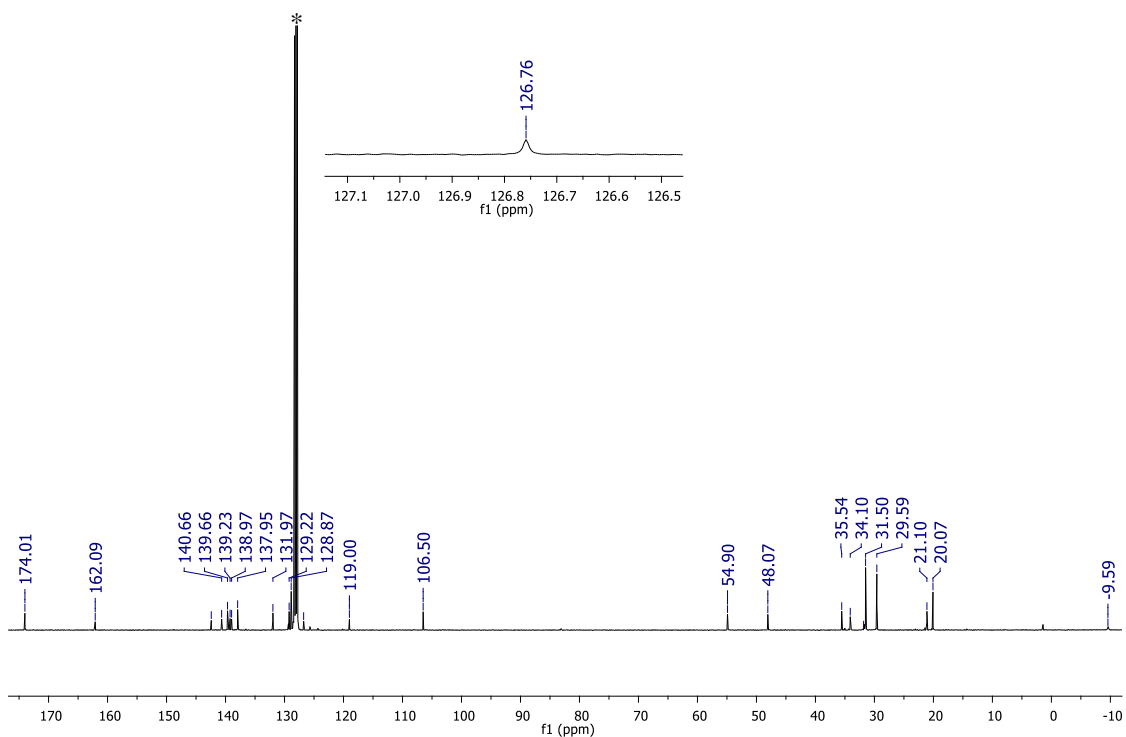


Figura A39. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A17**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

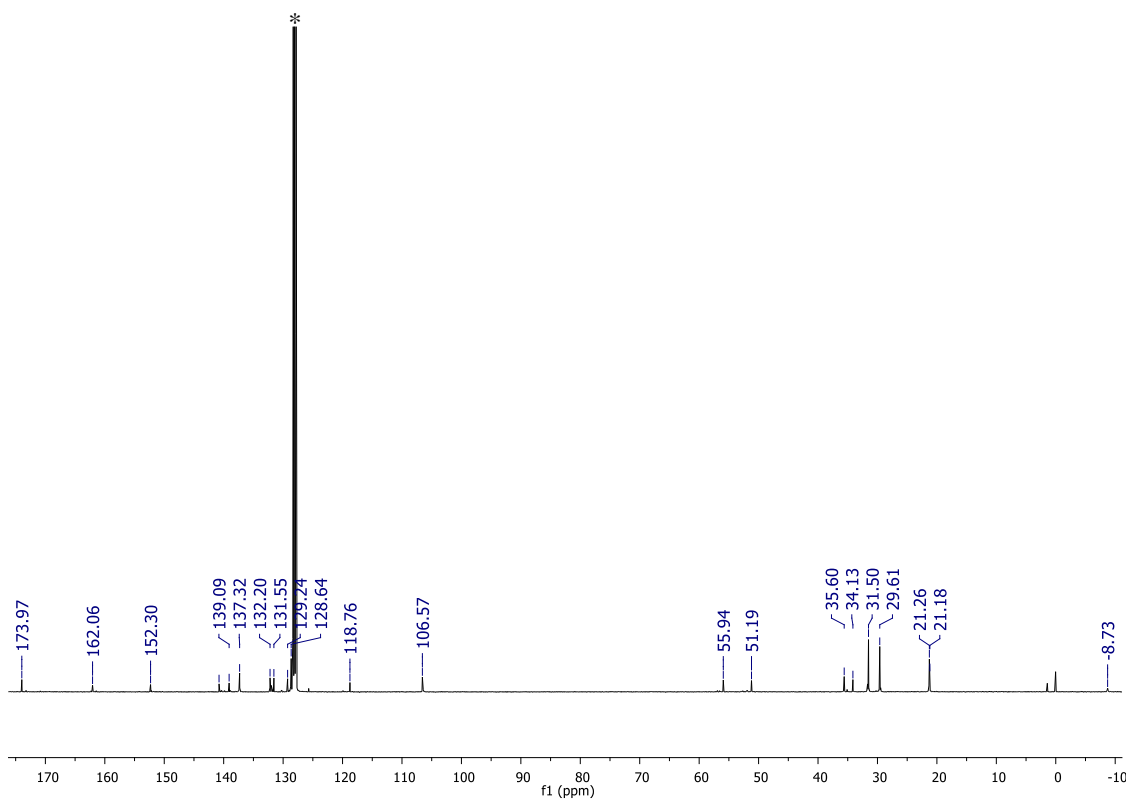


Figura A40. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A18**.  $^*\text{C}_6\text{D}_6$  residual.



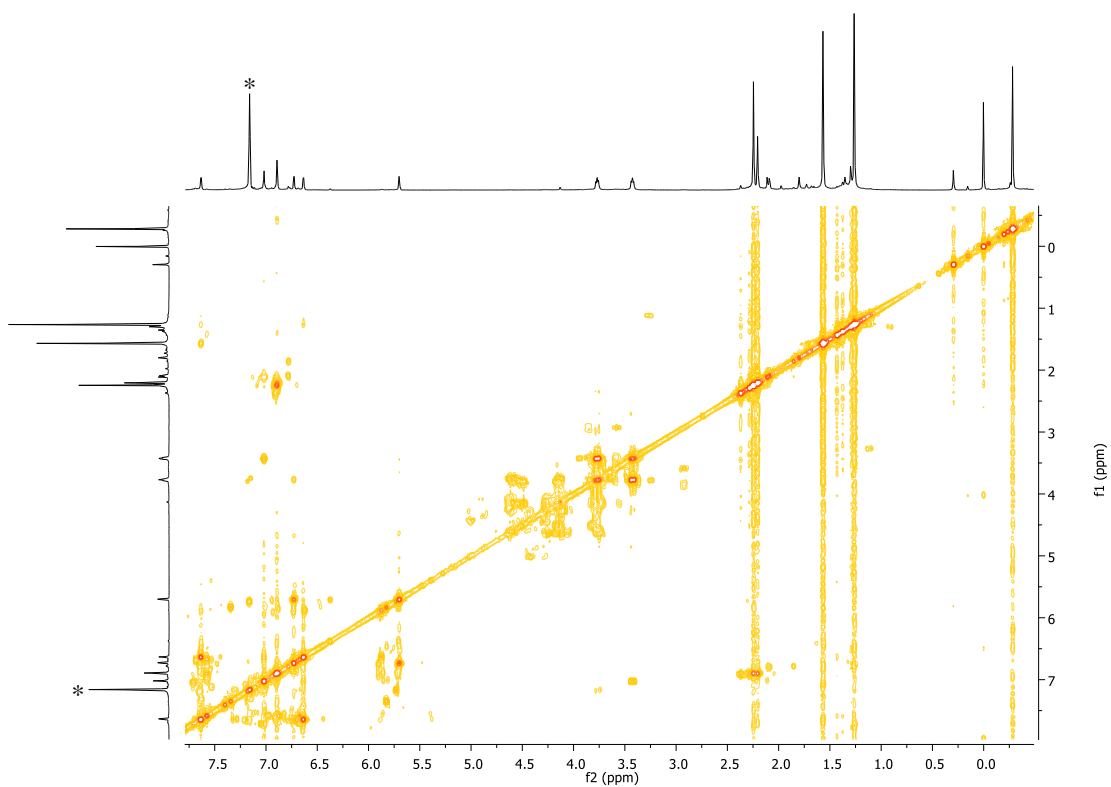


Figura A41. Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A18**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

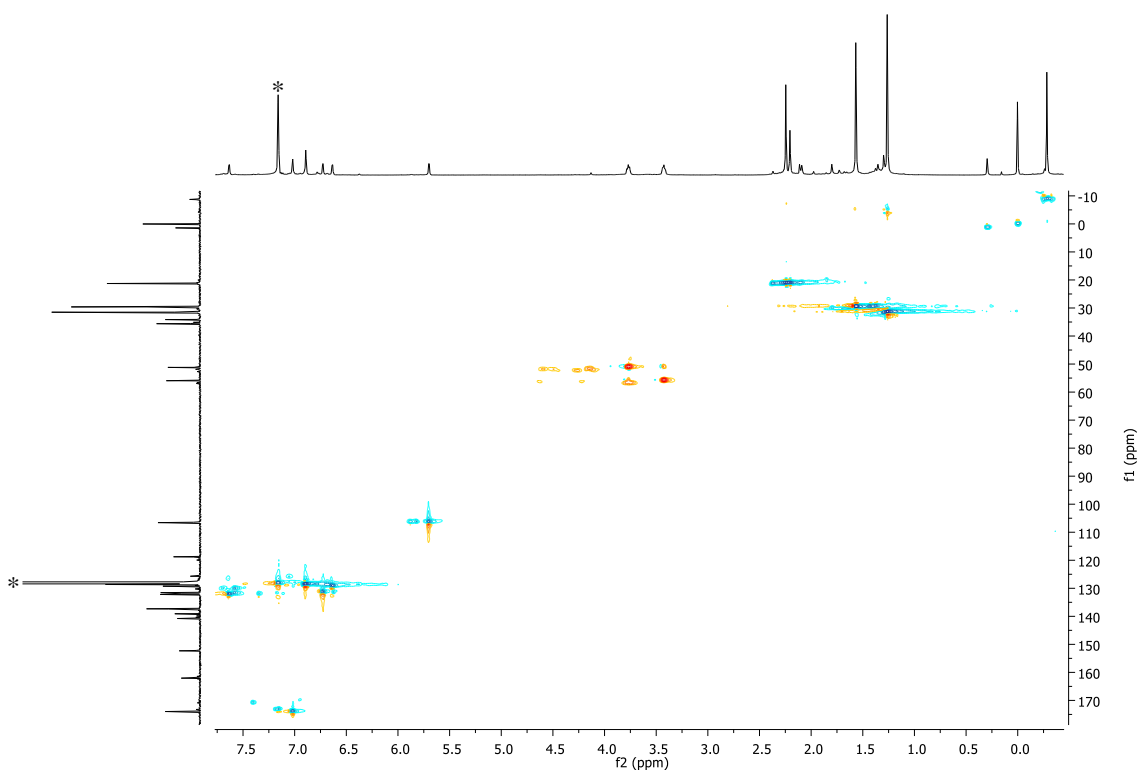


Figura A42. Espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A18**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.

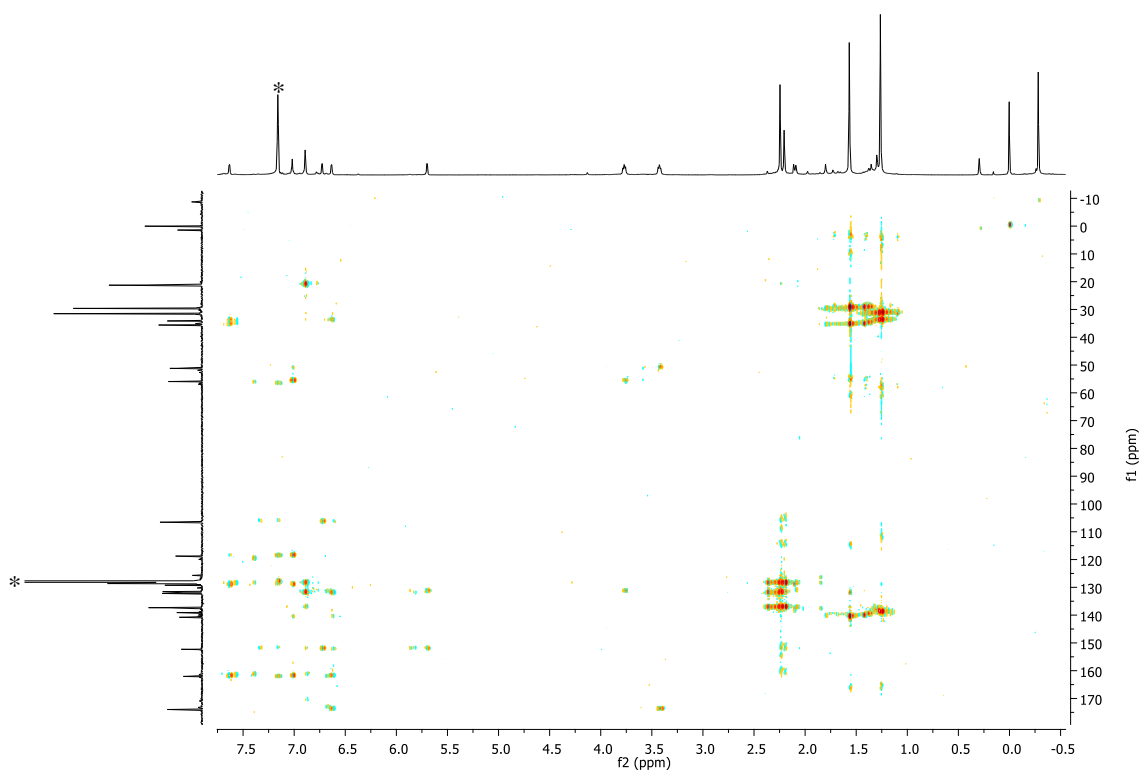


Figura A43. Espectro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (400 e 101 MHz, respectivamente,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) do catalisador **A18**. \* $\text{C}_6\text{D}_6$  residual.