

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA SOINE PENNING

**COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES PIRROL-IMINA
EMPREGADOS NA POLIMERIZAÇÃO DA ϵ -CAPROLACTONA**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA SOINE PENNING

**COMPLEXOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES PIRROL-IMINA
EMPREGADOS NA POLIMERIZAÇÃO DA ϵ -CAPROLACTONA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do curso de
Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Químico Industrial.

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil

Orientador

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Co-orientador

Porto Alegre

2018

Aos meus pais, Lídio e Luciana, por todo incentivo.

Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela vida e por ter me abençoado infinitamente ao longo dessa jornada.

À minha família: meus pais, Lídio e Luciana, que não mediram esforços para me ver chegar até aqui, que torceram por mim e por estarem comigo mesmo longe. Aos meus irmãos, Miquéias e Oséias pelos momentos de descontração e pelo apoio. Ao meu namorado, Nilson, pelo amor, cumplicidade e companheirismo. À minha cunhada, Thayla, pela amizade. Às minhas tias, Elisa, Christina, Heloísa e Beatriz, por serem minhas mães de coração e pelo incentivo. Amo muito todos vocês.

À Andressa, minha irmã que a UFRGS deu. Agradeço pelos conselhos, pelos momentos de descontração (que foram muitos), pela ajuda nas apresentações e pelas aventuras que tivemos nesses quase quatro anos de convívio. Muito sucesso, tu vais longe.

À minha doutoranda, agora doutora, Alessandra, por todos os ensinamos no laboratório, pela ajuda na construção desse trabalho e pela amizade. Te admiro muito.

Ao meu orientador, Marcelo, pela oportunidade na iniciação científica e pela ajuda na realização desse sonho.

Ao meu co-orientador, Osvaldo, pelos ensinamentos.

Muito obrigada a todos os professores e colegas do LAMOCA laboratórios 106 e 306, pelos momentos de conversa e risadas. À dona Zenaide e ao Lucas.

Aos amigos da graduação, Ana Paula, Lucas e Marianne pelas conversas, risadas, por escutarem meus choros e pelos estudos. Desejo todo sucesso do mundo para vocês.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Química

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À todas as pessoas que, de uma forma ou outra, ajudaram na realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE ESQUEMAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
ABREVIATURA, SIGLA E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE.....	3
2.1 POLI(ϵ -CAPROLACTONA): UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL	3
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA PCL.....	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	8
2.3 CATALISADORES UTILIZADOS NA PAA DA CAPROLACTONA.....	9
2.3.1 Catalisadores de Zinco.....	9
3. OBJETIVOS.....	13
3.1 OBJETIVO GERAL	13
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA	14
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
5.1 MÉTODO GERAL	15
5.2 SOLVENTES E REAGENTES	15
5.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA.....	16
5.3.1 2-(C ₄ H ₄ N-2'-CH=N)Ph-2-OPh - L1(H)	16
5.3.2 2-(C ₄ H ₄ N-2'-CH=N)C ₂ H ₄ Oph - L2(H).....	16
5.3.3 2-(C ₄ H ₄ N-2'-CH=N)CH ₂ Ph-2-OMe - L3(H)	17
5.3.4 2-(C ₄ H ₄ N-2'-CH=N)Ph-2-SPh - L4(H).....	18
5.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Zn ^{II} BIS-PIRROL-IMINA	19
5.4.1 [bis{2-(C ₄ H ₃ N-2'-CH=N)Ph-2-OPh}Zn] - Zn1	19

5.4.2	[bis{2-(C ₄ H ₃ N-2'-CH=N)C ₂ H ₄ OPh}Zn] - Zn ₂	20
5.4.3	[bis{2-(C ₄ H ₃ N-2'-CH=N)CH ₂ Ph-2-OMe}Zn] - Zn ₃	20
5.4.4	[bis{2-(C ₄ H ₃ N-2'-CH=N)Ph-2-SPh}Zn] - Zn ₄	21
5.5	PROCESSO TÍPICO DE POLIMERIZAÇÃO DA ε-CAPROLACTONA ...	22
5.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
5.6.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	23
5.6.2	Análise Elementar – CHN	23
5.6.3	Difração de raios X em Monocristal.....	23
5.6.4	Espectrometria de Massas de Alta Resolução	24
5.6.5	Cromatografia por Exclusão de Tamanho	24
5.6.6	Cálculos de conversão, massa molar teórica (<i>M_n, teo</i>) e massa molar RMN (<i>M_n, RMN</i>).....	24
5.6.6.1	Conversão	24
5.6.6.2	Massa molar teórica (<i>M_n, teo</i>)	25
5.6.6.3	Massa molar RMN (<i>M_n, RMN</i>)	25
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1	Pré-ligantes pirrol-imina	26
6.2	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Zn ^{II} BIS- PIRROL-IMINA E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DA ε-CAPROLACTONA	27
6.2.1	Preparação dos catalisadores Zn ₁ -Zn ₄	27
6.2.2	Caracterização em solução por espectroscopia de RMN e análise elementar	28
6.2.3	Caracterização no estado sólido por difração de raios X em monocristal	32
6.2.4	Polimerização por abertura de anel da ε-CL empregando Zn ₁ -Zn ₄	35
7.	CUSTOS.....	40
8.	CONCLUSÕES.....	42
9.	REFERÊNCIAS.....	43
	ANEXOS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção da ϵ -caprolactona a partir da ciclohexanona na Solvay	4
Figura 2. Rotas de síntese da PCL: policondensação da matéria-prima ácido 6-hidróxi hexanóico e polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona	4
Figura 3. Representação adaptada do mecanismo de coordenação-inserção	6
Figura 4. Representação adaptada do mecanismo de monômero-ativado.....	7
Figura 5. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de coordenação-inserção	7
Figura 6. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de monômero ativado.....	8
Figura 7. Representação adaptada da PAA quando realizada com uma maior quantidade de álcool (agente de transferência de cadeia) em relação ao catalisador	8
Figura 8. Representação esquemática das reações secundárias intramoleculares e intermoleculares	9
Figura 9. Catalisador de Zn^{II} bis-ligante tridentado N,N,N pirrolil-piridil-amino por Auria	10
Figura 10. Catalisador de Zn^{II} bipyridina-fenolato por Hsieh.....	10
Figura 11. Catalisador de Zn^{II} bis-ligante pirrol-imina por Babu e Muralidharan	11
Figura 12. Rota geral de síntese dos pré-ligantes pirrol-imina L1(H)-L4(H)	26
Figura 13. Rota geral de síntese dos catalisadores de Zn^{II} bis-imina-pirrol Zn1-Zn4....	28
Figura 14. Estruturas propostas para os catalisadores de Zn^{II} bis-pirrol-imina Zn1-Zn4.	29
Figura 15. Espectro de RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador Zn1	29
Figura 16. Espectro de RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador Zn2	30
Figura 17. Espectro de RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador Zn3	31
Figura 18. Espectro de RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador Zn4	31
Figura 19. Estrutura molecular do catalisador Zn1	33
Figura 20. Estrutura molecular do catalisador Zn3	34
Figura 21. Polimerização por abertura de anel da caprolactona promovida pelos catalisadores Zn1-Zn4.....	35
Figura 22. RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador Zn1 na presença de 1 equivalente de BnOH a 130 °C.....	38

Figura 23. RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) do BnOH (a) e do catalisador Zn1 + 1
equivalente de BnOH (b)..... 39

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do pré-ligante L1(H).....	16
Esquema 2. Síntese do pré-ligante L2(H).....	16
Esquema 3. Síntese do pré-ligante L3(H).....	17
Esquema 4. Síntese do pré-ligante L4(H).....	18
Esquema 5. Síntese do catalisador Zn1	19
Esquema 6. Síntese do catalisador Zn2	20
Esquema 7. Síntese do catalisador Zn3	20
Esquema 8. Síntese do catalisador Zn4	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L1(H)-L4(H)	27
Tabela 2. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos catalisadores Zn1-Zn4	31
Tabela 3. Polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona promovida pelos catalisadores Zn1-Zn4	36
Tabela 4. Custos empregados na síntese do pré-ligante L1(H)	40
Tabela 5. Custos empregados na síntese do complexo Zn1	40

ABREVIATURA, SIGLA E SÍMBOLOS

BnOH	álcool benzílico
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
CHN	análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
C ₆ D ₆	benzeno deuterado
d	dubleto
dd	duplo dubleto
ESI (em inglês)	ionização por <i>eletrospray</i>
SEC (em inglês)	cromatografia por exclusão de tamanho
Hz	Hertz
<i>J</i>	constante de acoplamento
<i>k_i</i>	constante de iniciação
<i>k_p</i>	constante de propagação
<i>k_{tr}</i>	constante de transferência de cadeia
<i>L</i>	ligante auxiliar
<i>{L}M-Nu</i>	fórmula geral de um catalisador
m	multiplete
<i>M</i>	metal
<i>MBnOH</i>	massa molar do álcool benzílico
MHz	megahertz
<i>MCL</i>	massa molar da caprolactona
<i>M_n</i>	massa molar numérica média
<i>M_n, SEC</i>	massa molar obtida experimentalmente a partir da análise de cromatografia de exclusão de tamanho
<i>M_n, RMN</i>	massa molar calculada a partir do RMN de ¹ H do polímero purificado
<i>M_n, teo</i>	massa molar calculada a partir do RMN de ¹ H do polímero bruto
<i>M_w</i>	massa molar ponderal média
<i>M_w/M_n</i>	distribuição de massa molar
Nu	nucleófilo
PAA	polimerização por abertura de anel

PCL	poli(ϵ -caprolactona)
RMN ^1H	espectroscopia de ressonância magnética de próton
RMN ^{13}C	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C
s	singleto
sl	singleto largo
t	triplete
td	triplete de dupletos
Zn	zinco
ZnEt ₂	dietilzinco
ϵ -CL	ϵ -caprolactona
Å	ångström
®	marca registrada
δ	deslocamento químico

RESUMO

Complexos de zinco contendo ligantes do tipo pirrol-imina foram preparados e aplicados em reações de polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona em solução ou em massa, na presença de álcool benzílico como coiniador/agente de transferência de cadeia.

Os complexos Zn^{II} bis-pirrol-imina **Zn1-Zn4** demonstraram que a estrutura do ligante influencia na atividade da polimerização. Nas reações realizadas em solução, o complexo **Zn1** mostrou-se mais ativo aumentando a temperatura de 80 °C para 100 °C e os complexos **Zn2-Zn3** apresentaram distribuição bimodal. Já nas reações de polimerização em massa a 130 °C, os complexos mostraram-se mais ativos que em solução sendo possível alcançar altas conversões em apenas uma hora de reação para **Zn1**, **Zn2** e **Zn4**. Utilizando 5 e 10 equivalentes de álcool benzílico os complexos foram mais ativos e para **Zn1** e **Zn4** conseguiu-se diminuir o tempo reacional. Os polímeros obtidos apresentaram distribuição relativamente estreita de massa molar.

Todos sistemas Zn^{II} bis-pirrol-imina levaram à formação de PCL *via* mecanismo de monômero ativado.

Palavras-chaves: Complexos de Zn^{II} , Pirrol-imina, Polimerização por Abertura de Anel, ϵ -caprolactona, Poli(ϵ -caprolactona).

ABSTRACT

Zinc catalysts containing pyrrole-imine ligands were prepared and used for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone either in the solution or under bulk conditions, with benzyl alcohol as co-initiator/chain-transfer agent.

Zn^{II} bis-pyrrolide-imine catalysts **Zn1-Zn4** demonstrated the structure of the ligands, influence the activity of the polymerization. In the reactions carried out in solution, the **Zn1** complex was shown to be more active by increasing the temperature from 80 °C to 100 °C and the **Zn2-Zn3** complexes showed a bimodal distribution. In the bulk polymerization reactions at 130 °C, the complexes were more active than in solution and it was possible to achieve high conversions in only one hour of reaction for **Zn1**, **Zn2** and **Zn4**. Using 5 and 10 equivalents of benzyl alcohol the complexes were more active and for **Zn1** and **Zn4** the reaction time was shortened. The obtained polymers showed a relatively narrow distribution of molar mass.

All Zn^{II} bis-pyrrole-imine systems led to the formation of PCLs *via* activated monomer mechanism.

Keywords: Zn^{II} Complexes, Pyrrol-imine, Ring-opening Polymerization, ϵ -caprolactone, Poly (ϵ -caprolactone).

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos os materiais poliméricos obtidos a partir de olefinas ganharam grande espaço no mercado por possuírem inúmeras aplicações em diferentes áreas como agricultura, materiais de construção, equipamentos médicos, dentre outros.¹ Devido a sua facilidade de obtenção em termos sintéticos, ao baixo custo de produção e a versatilidade desses materiais, eles se tornaram os substitutos ideais para materiais metálicos.^{2,3,4}

Segundo uma pesquisa realizada no ano de 2017 pela revista *Science Journals*, foram produzidos 8,3 bilhões de toneladas de plástico no mundo, obtidos a partir de hidrocarbonetos, entre os anos de 1950 a 2015. De todo o plástico produzido, 19 % estão em uso, 12 % foram incinerados, 9 % reciclados e 60 % foram descartados em aterros sanitários ou de forma inapropriada no meio ambiente e permanecerão nesses lugares por muitos anos devido a não biodegradabilidade desses materiais.⁵

Em razão desse grande acúmulo de lixo e de alterações climáticas, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para minimizar esses problemas, substituindo parcialmente esses materiais por polímeros biodegradáveis.

De acordo com a norma ASTM D 6400-99⁶, polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser degradados por microrganismos naturais como bactérias, fungos e algas, gerando subprodutos como dióxido de carbono, água, metano e outros materiais de baixa massa molecular. A degradação desses materiais não deixa resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos.^{1,6}

Dentro desse contexto está a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), um poliéster alifático altamente hidrofóbico obtido a partir de uma fonte fóssil. Esse material vem sendo estudado por ser biocompatível com o corpo humano e principalmente, por ser biodegradável. Suas aplicações incluem diferentes áreas, como por exemplo biomédica, microeletrônica e embalagens.^{7,8}

Um dos métodos de obtenção desse material é a polimerização por abertura de anel (PAA) do monômero ϵ -caprolactona (ϵ -CL) promovida por catalisadores metálicos, orgânicos ou enzimáticos.^{7,9} Industrialmente, a poli(ϵ -caprolactona) é produzida pela Solvay Interlox (CAPA®), Dow Union Carbide (Tones®) e Daicel (Celgrens®) através da PAA utilizando octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalisador.^{4,8}

Para que ocorra a expansão das aplicações da PCL os estudos estão voltados, principalmente, no desenvolvimento de catalisadores altamente eficazes, não tóxicos, altamente ativos e produtivos, tendo melhor relação custo-benefício.

Nos últimos anos, diversas classes de catalisadores baseados em metais como magnésio^{10,11}, ferro¹², titânio¹³, zircônio¹⁴, índio¹⁵ e alumínio^{16,17} foram sintetizados para avaliar a influência de diferentes átomos doadores, fatores estéricos e eletrônicos sobre o processo de polimerização.

Ainda, trabalhos realizados em sistemas baseados em zinco têm recebido especial atenção por serem derivados de um metal barato, facilmente disponível e biocompatível, sendo esta última característica muito importante na área biomédica. Alguns exemplos do emprego na PAA de catalisadores de Zn^{II} contendo ligantes do tipo benzimidazol¹⁸, bipyridina-fenolato¹⁹, pirazolil-piridina²⁰, escorpianatos²¹ e pirrol²² são relatados na literatura e se mostraram promissores na PAA.

Considerando a importância desse tema e inspirados em bons resultados obtidos por nosso grupo de pesquisa referente a aplicação de catalisadores de Zn^{II} contendo ligantes pirrol-imina na PAA do *rac*-lactídeos²³, planejamos aplica-los frente a reações de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona. Avaliando o papel do ligante e os parâmetros experimentais sobre a atividade desses complexos.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 POLI(ϵ -CAPROLACTONA): UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL

Atualmente, os plásticos são essenciais no nosso dia a dia sendo empregados em praticamente todas as áreas, tanto para bens duráveis como para descartáveis. Sua produção é dominada por poliolefinas. Contudo, o consumo desses materiais está gerando várias preocupações relacionadas a alterações climáticas e ao grande acúmulo de resíduos sólidos pelo fato de possuírem elevada resistência à degradação demorando anos para se decompor. Em razão disso, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para minimizar esses problemas substituindo esses materiais por polímeros biodegradáveis.¹⁴

Polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser degradados mediante a ação de microrganismos, como bactérias fungos ou algas.¹ A degradação ocorre em um curto período de tempo, dependendo principalmente do peso molecular, grau de cristalinidade do polímero e das condições de degradação.⁷ Nesse processo ocorre a formação de subprodutos como dióxido de carbono, água, metano e outros materiais de baixa massa molecular.¹ Eles podem ser provenientes de fontes renováveis como milho, beterraba e cana de açúcar, como por exemplo o polilactídeo (PLA)²⁴ ou provenientes de fontes fósseis como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL).¹

A poli(ϵ -caprolactona) é um poliéster alifático com grau de cristalinidade que pode atingir 69 % e, devido a essa propriedade, possui um período de degradação maior quando comparada a outros poliésteres, o que a torna ideal para a liberação de medicamentos a longo prazo.²⁵ Ainda, esse polímero possui grande miscibilidade com outros polímeros, sendo muito aplicado como aditivo.⁷

A degradação da PCL ocorre em duas etapas: primeiro acontece a absorção de água seguida da degradação das regiões amorfas. Quando todas as regiões amorfas foram degradadas ocorre a hidrólise das regiões cristalinas a partir do final da cadeia em direção ao centro (segunda etapa). A degradação é auto-catalisada pelos ácidos carboxílicos liberados durante a hidrólise dos grupos ésteres.⁷

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA PCL

Industrialmente, a ϵ -caprolactona é obtida a partir da oxidação da ciclohexanona pelo ácido peracético, conforme mostra a Figura 1.⁷

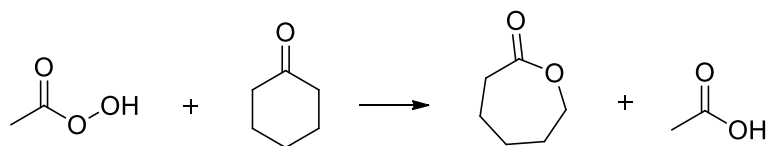


Figura 1. Produção da ϵ -caprolactona a partir da ciclohexanona na Solvay.⁷

A partir da obtenção da matéria-prima, o PCL pode ser obtido de duas formas: através da condensação do ácido 6-hidroxi hexanóico (polimerização em etapas) ou pela polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona, Figura 2. A primeira rota sintética, possui algumas desvantagens como longos tempos reacionais, formação de água como subproduto e altas temperaturas. Tais condições levam à formação de polímeros de baixa massa molar e ampla distribuição de massa molar devido ao crescimento aleatório das cadeias poliméricas. Já a PAA permite um maior controle reacional obtendo polímeros com peso molecular mais elevado e distribuição estreita de massa molar. Também, os parâmetros reacionais como temperatura e tempo reacional são mais brandos e as reações secundárias são limitadas, sendo assim possível obter polímeros com microestrutura bem definidas.⁹

Devido a essas características, a PAA é a rota sintética mais utilizada na obtenção da PCL. Industrialmente, é produzida pela Solvay Interox (CAPA®), Dow Union Carbide (Tones®) e Daicel (Celgrens®) através da PAA utilizando octanoato de estanho (Sn(Oct)₂) como catalisador e álcool 1-dodecanol como iniciador.⁸

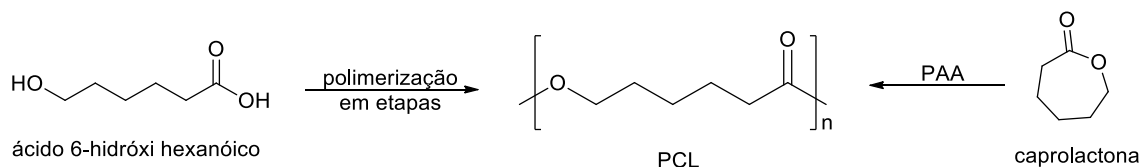


Figura 2. Rotas de síntese da PCL: policondensação da matéria-prima ácido 6-hidroxi hexanóico e polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona.

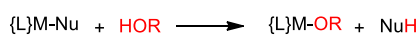
2.2.1 Polimerização por abertura de anel

A polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona é o método mais eficiente para a obtenção de poli(ϵ -cactrolactona), podendo ser realizada tanto em solução quanto em massa, ou seja, livre de solventes. Para dar início à polimerização é necessário o uso de catalisadores. Na PAA, geralmente são utilizados complexos metálicos, nos quais dependendo da escolha conduzem a polimerização por diferentes mecanismos, como por exemplo coordenação-inserção ou monômero ativado.

2.2.1.1 Mecanismo de coordenação-inserção

Neste mecanismo, Figura 3, um complexo organometálico do tipo $\{L\}M-Nu$, onde L é um ligante auxiliar, M o átomo metálico e Nu um grupo nucleofílico, geralmente um alcóxido, capaz de abrir o monômero heterocíclico. Quando Nu é um grupo alquil, a espécie ativa $\{L\}M-alcóxi$ precisa ser gerada através da adição de um álcool ao sistema. Após a formação da espécie ativa, ela se coordena ao monômero através do átomo de oxigênio da carbonila, tornando a ligação $C=O$ mais suscetível ao ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do grupo Nu , provocando a clivagem da ligação acil-oxigênio do monômero e, assim, levando à abertura do anel. O crescimento da cadeia polimérica ocorre pela coordenação de outras moléculas de ϵ -caprolactona ao centro metálico, seguida de um ataque nucleofílico do oxigênio adjacente da cadeia em crescimento ao grupo carbonila do anel. Para terminar a reação, adiciona-se um doador de próton ao sistema, formando uma terminação OH e desativando o catalisador por meio de uma reação de hidrólise.²⁶

geração da espécie ativa



iniciação/propagação

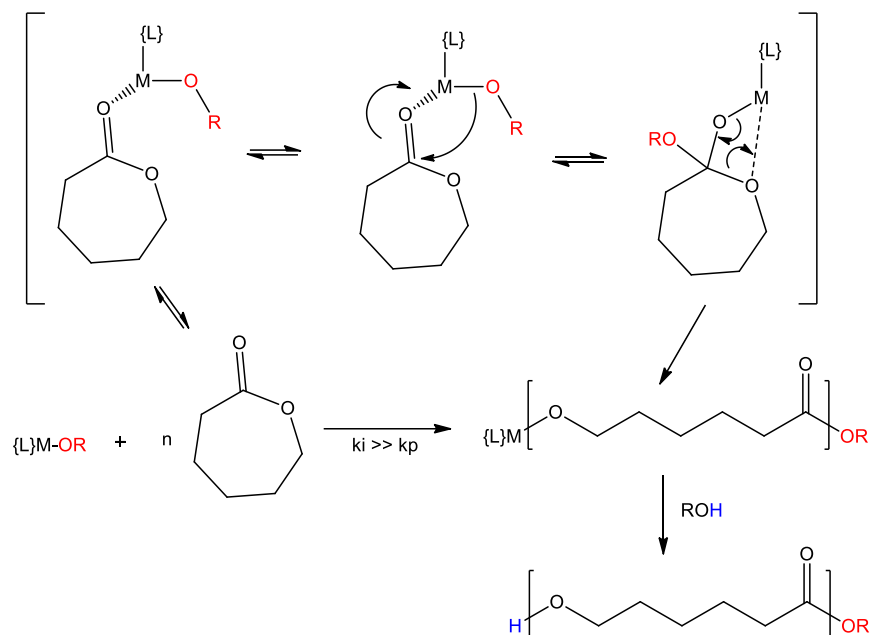


Figura 3. Representação adaptada do mecanismo de coordenação-inserção, com o grupo iniciador/coiniciador $\text{Nu} = \text{OR}$.²⁶

2.2.1.2 Mecanismo de monômero ativado

No mecanismo de monômero ativado, Figura 4, o centro metálico atua com um ácido de Lewis que inicialmente ativa o monômero se coordenando ao oxigênio carbonílico - monômero- $M\{L\}$. O nucleófilo externo, geralmente um álcool ROH , inicia a polimerização com um ataque ao átomo do carbono eletrofílico do grupo carbonila, resultando na abertura do anel heterocíclico *via* clivagem da ligação oxigênio-acil, formando assim uma molécula $\text{HO}-(\text{PCL})_n\text{-OR}$. Na etapa de propagação, a hidroxila terminal da molécula $\text{HO}-(\text{PCL})_n\text{-OR}$ reage com outra espécie monômero- $M\{L\}$. Para terminar a reação, é adicionado um doador de próton ao sistema que desativa o catalisador.²⁶

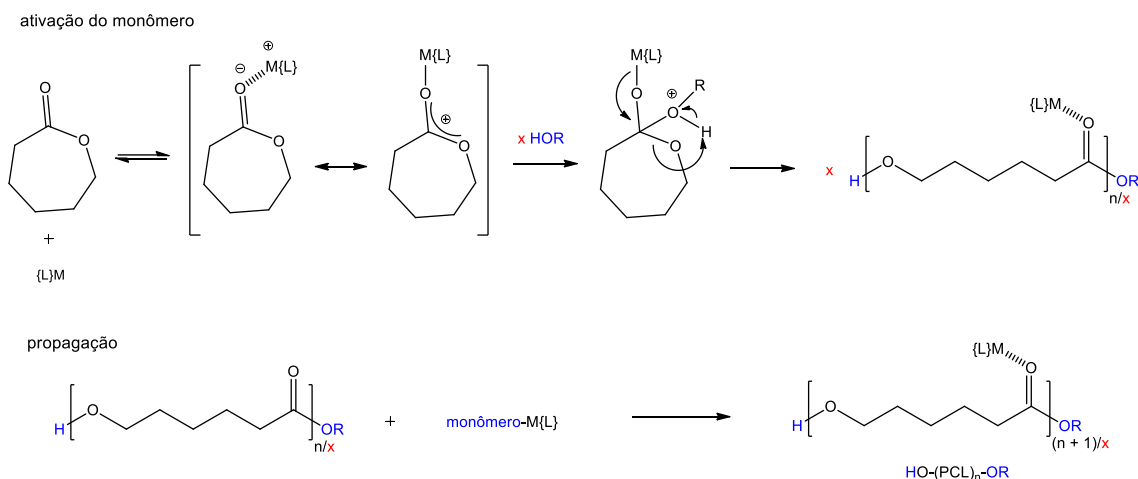


Figura 4. Representação adaptada do mecanismo de monômero-ativado.²⁶

2.2.1.3 Reação de equilíbrio/transferência de cadeia

Quando a polimerização por abertura de anel é realizada com maior quantidade de álcool em relação ao catalisador, ocorre uma reação de equilíbrio/transferência de cadeia.

No mecanismo de coordenação-inserção, a espécie propagante $\{L\}M-\{O---C(O)\}OR$ reage com uma espécie prótica introduzida em excesso e rapidamente é convertida em uma espécie inativa ($HO-(PCL)_n-OR$). Todas as moléculas de álcool introduzidas em excesso, a espécie $\{L\}M-O(alcóxido)$ e as cadeias poliméricas que contenham uma hidroxila terminal podem se comportar como agente de transferência de cadeias e levar à etapa de propagação.²⁶

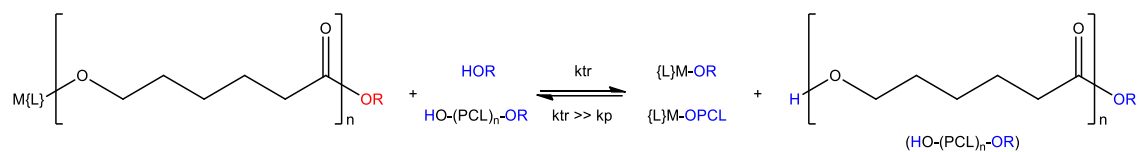


Figura 5. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de coordenação-inserção.²⁶

Já no mecanismo de monômero ativado, as moléculas de álcool em excesso, ou qualquer fonte prótica presente no meio reacional na forma de impurezas, seguidas das espécies $HO-(PCL)_n-OR$ formadas, podem atuar com um nucleófilo externo reagindo, assim, com outra espécie ativa (monômero coordenado ao centro metálico) na reação de equilíbrio/transferência de cadeia.²⁶

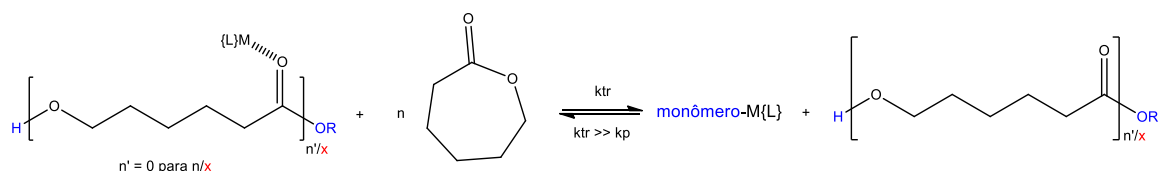


Figura 6. Representação adaptada da reação de equilíbrio/transferência de cadeia para o mecanismo de monômero ativado.²⁶

É importante ressaltar que para ocorrer a formação de polímeros com parâmetros controlados (massa molar, M_n e distribuição de massa molar, M_w/M_n) a etapa de iniciação deve ser mais rápida que a de propagação ($k_i \gg k_p$). As reações de transferência de cadeia devem ser mais rápidas do que a reação de propagação ($k_{tr} \gg k_p$) e as reações secundárias não devem ocorrer ou é imprescindível que sejam minimizadas.²⁶ Além disso, o número de moléculas poliméricas formadas é igual ao número de moléculas do agente de transferência introduzido e, quanto maior for essa quantidade, menor a massa molar do polímero (Figura 7).

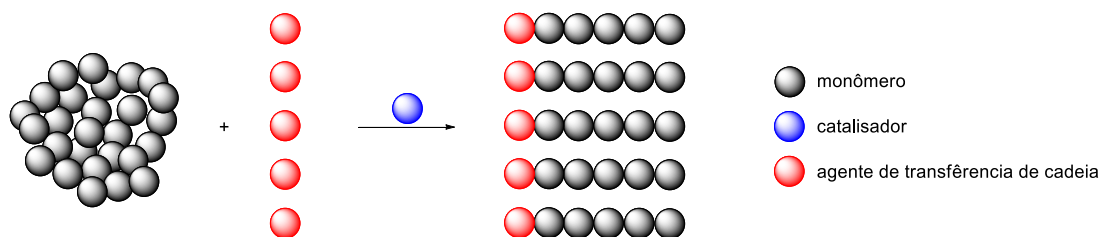


Figura 7. Representação adaptada da PAA quando realizada com uma maior quantidade de álcool (agente de transferência de cadeia) em relação ao catalisador.⁹

2.2.1.4 Reações secundárias

As reações secundárias ou também chamadas de reações de transesterificação, podem ocorrer de forma intramolecular ou intermolecular (Figura 8). Nas reações intramoleculares as cadeias poliméricas reagem consigo mesma, reduzindo a massa molar do polímero resultante e originando moléculas cíclicas. Já nas reações intermoleculares as cadeias poliméricas reagem com outra ocorrendo assim redistribuição da cadeia polimérica. Essas reações levam a formação de cadeias poliméricas de diferentes tamanhos e, conseqüentemente, à ampliação da distribuição de massa molar.²⁷

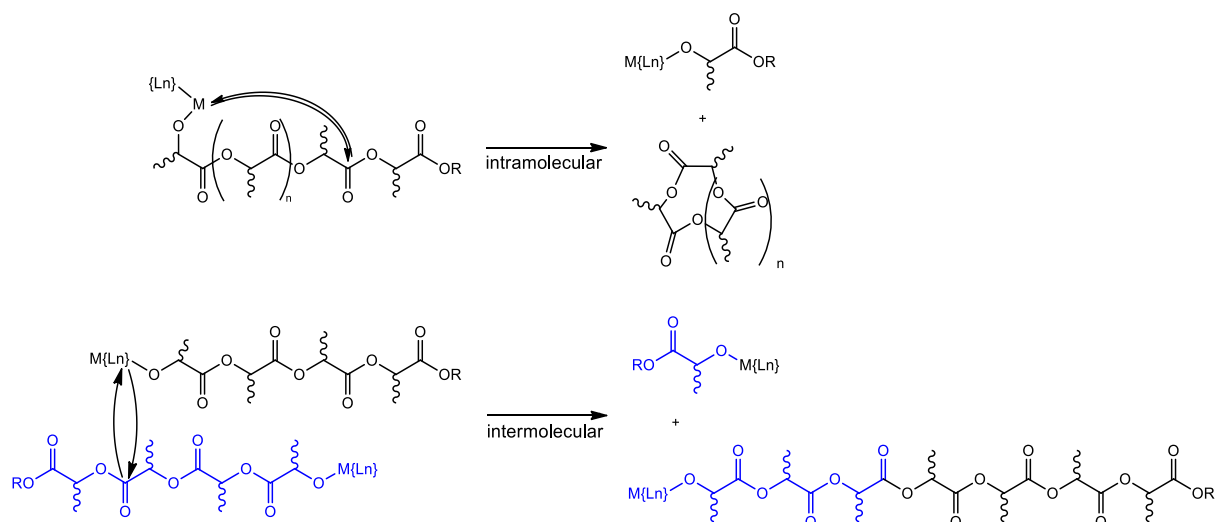


Figura 8. Representação esquemática das reações secundárias intramoleculares e intermoleculares.²⁷

2.3 CATALISADORES UTILIZADOS NA PAA DA CAPROLACTONA

Nas reações de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona, o que determina os parâmetros de atividade e controle da polimerização (massa molar e distribuição de massa molar) é a estrutura do ligante auxiliar, devido às propriedades estéricas e eletrônicas. A combinação adequada de um metal juntamente com um ligante também contribui na geração de um catalisador eficiente.

Neste trabalho, os catalisadores à base de Zn^{II} são relatados devido à sua importância em termos de atividade ou com especial relevância para o estudo em questão. Usando esse critério, são discutidos de forma a apresentar uma visão breve do seu desempenho nas reações de PAA do monômero ϵ -caprolactona.

2.3.1 Catalisadores de Zinco

Os sistemas baseados em zinco estão recebendo especial atenção por serem derivados de um metal relativamente barato, facilmente disponível e biocompatível, sendo essa última característica muito importante para a área biomédica.

Auria e colaboradores¹¹ aplicaram um catalisador de Zn^{II} bis-ligante tridentado *N,N,N* pirrolil-piridil-amino (Figura 9) na polimerização da ϵ -caprolactona.

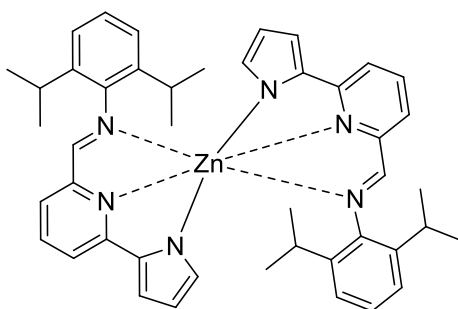


Figura 9. Catalisador de Zn^{II} bis-ligante tridentado N,N,N pirrolil-piridil-amino por Auria.¹¹

Esse catalisador não se mostrou ativo em reações de polimerização na temperatura de 25 °C, mesmo utilizando metanol como iniciador. Ao aumentar a temperatura para 100 °C e utilizando álcool benzílico como iniciador foi possível alcançar conversão quantitativa de 200 equivalentes de monômero em 720 min de reação, obtendo-se um polímero com distribuição relativamente estreita de massa molar ($M_w/M_n = 1,37$). A partir de estudos realizados por RMN de 1H , os autores propuseram que a reação ocorreu através do mecanismo de monômero ativado.

Hsieh e seu grupo¹⁹ aplicaram o catalisador de Zn^{II} bipyridina-fenolato (Figura 10) na PAA em solução de tolueno, utilizando a razão $[CL]_0 : [Zn]_0 : [BnOH]_0 = 100 : 1 : 2$.

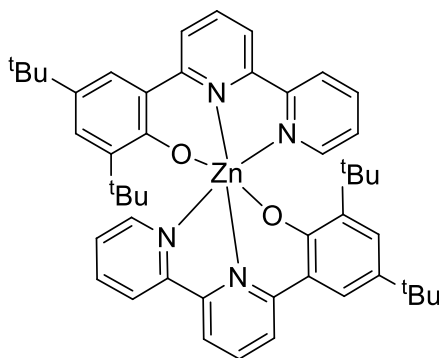


Figura 10. Catalisador de Zn^{II} bipyridina-fenolato por Hsieh.¹⁹

Para a polimerização realizada a 50 °C foi obtido um polímero com 94 % de conversão em 24 h de reação e distribuição de massa molar igual a 1,42. Já aumentando a temperatura para 70 °C, foi possível diminuir o tempo reacional para 13 h, obtendo 88 % de conversão, porém a distribuição de massa molar tornou-se ampla ($M_w/M_n = 1,77$). Os autores atribuíram o controle limitado do catalisador ao impedimento estérico do centro metálico de zinco.

A partir de estudos realizados com RMN de ^1H foi possível observar a terminação da cadeia polimérica que contém em uma extremidade o grupo éster benzílico e na outra um grupo hidroxila, formada com a desativação do catalisador, sugerindo assim que a reação de polimerização ocorre através do mecanismo de coordenação-inserção.

Babu e Muralidharan²⁸ utilizaram o catalisador de Zn^{II} bis-ligante pirrol-imina na polimerização da ϵ -caprolactona (Figura 11).

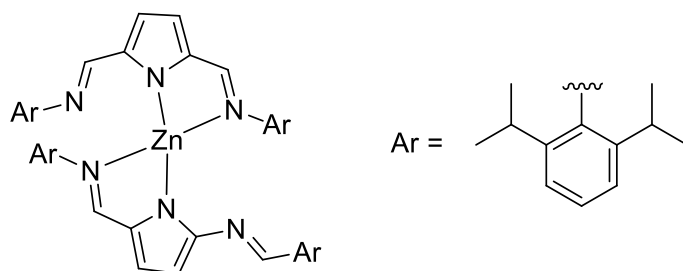


Figura 11. Catalisador de Zn^{II} bis-ligante pirrol-imina por Babu e Muralidharan.²⁸

Inicialmente, os autores investigaram diferentes tipos de álcoois para atuar como iniciador. As reações foram realizadas em solução de tolueno a $25\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h de reação na razão $[\text{CL}]_0: [\text{Zn}]_0: [\text{ROH}]_0 = 100: 1: 1$. Utilizando BnOH a reação mostrou-se controlada devido à distribuição estreita de massa molar ($M_w/M_n = 1,12$) e boa concordância entre as massas experimentais e teóricas, sendo possível alcançar 98 % de conversão. Já na presença de etanol, obteve-se boa conversão, porém menor controle na distribuição de massa molar. Para o álcool isopropílico foram obtidos polímeros com conversão semelhante ao etanol, porém com M_w/M_n estreita. E por fim, o álcool *tert*-butanol foi avaliado e observou-se menor taxa de conversão devido ao maior impedimento estérico e a menor nucleofilicidade desse álcool. Tendo estes resultados, observou-se que a utilização de um álcool com caráter mais nucleofílico e características estéricas moderadas acelerava a reação de PAA, desta forma, os autores realizaram estudos mais detalhados utilizando álcool benzílico com iniciador.

Após este estudo inicial, foram realizadas reações de polimerização em massa nas temperaturas de 25 , 60 e $100\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados mostraram que é possível diminuir o tempo reacional aumentando a temperatura, pois nas reações a $25\text{ }^\circ\text{C}$ precisou-se de 6 h para atingir 94 % de conversão, enquanto que a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 2 h obteve-se 92 % de conversão. Ainda, foram obtidos polímeros com distribuição estreita de massa molar e boa concordância entre os valores de massa molar experimental e teórica. Nas reações de

polimerização em solução de tolueno nas temperaturas de 25 e 60 °C, foram obtidos resultados similares ao descrito para a polimerização em massa.

Os autores destacam que o impedimento estérico em torno do centro metálico exerceu um papel importante na PAA impedindo que reações secundárias ocorressem, sendo possível obter polímeros com distribuição estreita de massa molar. Ainda, eles sugerem que a polimerização ocorreu através do mecanismo de coordenação-inserção devido a presença do grupo terminal $C_6H_5CH_2O$, proveniente do álcool benzílico introduzido e dos picos de baixa intensidade em δ 3, 64 ppm referente ao H em posição α em reação a terminação OH ($CH(OH)(CH_3)$), no RMN de 1H , mostrando que a polimerização foi iniciada pela inserção do grupo BnO na ϵ -CL.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores baseados em Zn^{II} a partir de ligantes tridentados pirrol-imina contendo átomos doadores de nitrogênio e oxigênio ou enxofre, com posterior aplicação frente a reações de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar pré-ligantes tridentados pirrol-imina contendo átomos doadores de nitrogênio e oxigênio ou enxofre;
- Sintetizar e caracterizar precursores catalíticos de Zn^{II} a partir dos pré-ligantes sintetizados;
- Avaliar a viabilidade desses compostos em promover a polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona.

4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Em razão do elevado tempo de degradação de materiais poliméricos há um grande acúmulo de lixo em aterros sanitários e no meio ambiente. Tentativas de reduzir esse problema, incinerando esses materiais, por exemplo, geram alterações climáticas devido ao dióxido de carbono liberado durante a queima. Desta forma, a ciência e a indústria buscam novas tecnologias para minimizar esses problemas, substituindo esses materiais por polímeros biodegradáveis que podem ser degradados por microrganismos.

Dentro desse contexto está a poli(ϵ -caprolactona) um poliéster alifático biocompatível com o corpo humano e biodegradável. Um dos métodos de obtenção desse polímero é a polimerização por abertura de anel promovida, principalmente, por catalisadores metálicos.

Para que ocorra a expansão das aplicações da PCL os estudos estão voltados, principalmente, no desenvolvimento de catalisadores altamente eficazes, não tóxicos, altamente ativos e produtivos, tendo melhor relação custo-benefício. Desta forma, complexos de zinco têm recebido especial atenção por serem derivados de um metal barato, facilmente disponível e biocompatível, sendo esta última característica muito importante na área biomédica

Portando, este trabalho tem como proposta tecnológica desenvolver sistemas catalíticos com centro metálico de zinco contendo ligantes tridentados pirrol-imina que sejam eficientes na polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona e, assim obter um polímero biodegradável que poderá substituir os materiais utilizados atualmente.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 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.

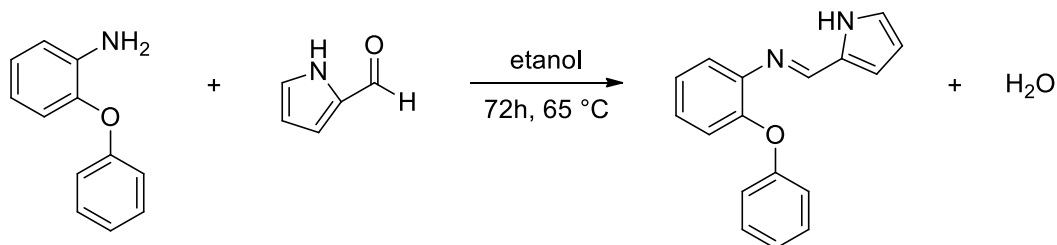
5.2 SOLVENTES E REAGENTES

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_2); álcool benzílico (99% - Dinâmica) foi seco com CaH_2 , destilado por meio do sistema trap-a-trap e armazenado com peneira molecular de 4 Å (Sigma-Aldrich); metanol foi destilado na presença de Mg° ativado por I_2 ; etanol e ácido acético glacial, 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_2), solução 1,0 M em hexano da Sigma-Aldrich, foi usado como recebido. Benzeno deuterado, C_6D_6 , (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_3 , (Cambridge Isotope Laboratories) foi usado sem tratamento prévio. ϵ -caprolactona (Sigma-Aldrich) foi seca com CaH_2 , destilada por meio do sistema trap-a-trap e armazenado na câmara de luvas.

5.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA

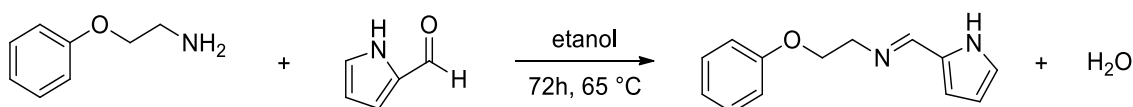
5.3.1 2-(C₄H₄N-2'-CH=N)Ph-2-OPh - L1(H)



Esquema 1. Síntese do pré-ligante L1(H).²⁹

O pré-ligante L1(H) foi preparado conforme Esquema 1. 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 constante agitação 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 ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 6,08 (t, ³J_{HH} = 2,8 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,26 (s, 1H, 3-pirrol), 6,41 (d, ³J_{HH} = 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 ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 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 C₁₇H₁₄N₂O: C, 77,84; H, 5,38; N, 10,68. Experimental: C, 77,26; H, 5,09; N, 10,69.

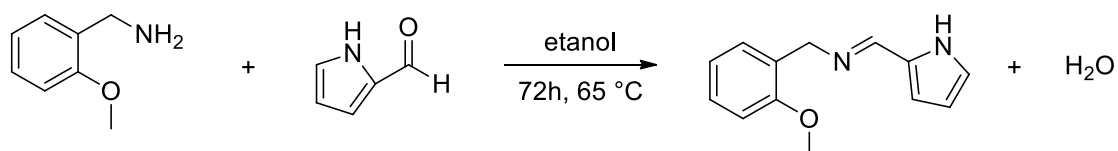
5.3.2 2-(C₄H₄N-2'-CH=N)C₂H₄OPh - L2(H)



Esquema 2. Síntese do pré-ligante L2(H).³⁰

O pré-ligante L2(H) foi preparado conforme Esquema 2, 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 ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 3,55 (td, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ e 1,2 Hz, 2H, CH_2), 3,86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, 2H, CH_2), 6,17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ 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, $\text{CH}=\text{N}$). RMN ^{13}C (101 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 59,64 (1C, CH_2), 67,74 (1C, CH_2), 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, $\text{CH}=\text{N}$), 159,42 (1C, Caro). Análise elementar calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Experimental: C, 72,55; H, 7,02; N, 13,06.

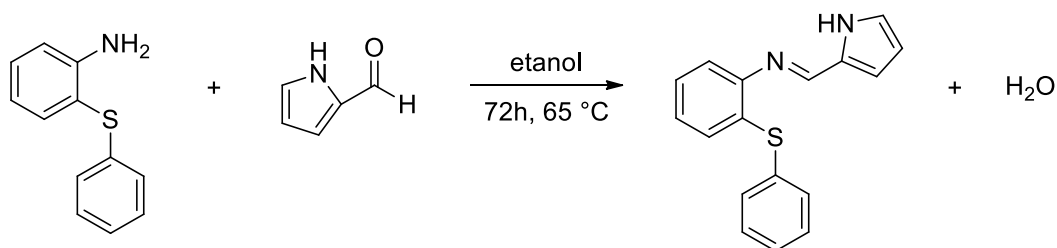
5.3.3 2-($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ -2'- $\text{CH}=\text{N}$) CH_2Ph -2-OMe - L3(H)



Esquema 3. Síntese do pré-ligante L3(H).²⁹

O pré-ligante L3(H) foi preparado conforme Esquema 3, usando um procedimento similar ao descrito para L1(H), iniciando com metoxibenzilamina (0,360 g, 2,63 mmol) e pirrol-2-carboxialdeído (0,250 g, 2,63 mmol), resultando em um sólido marrom escuro (0,439 g, 78 %). RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 3,28 (s, 3H, CH_3), 4,77 (s, 2H, CH_2), 6,16 (m, 1H, 4-pirrol), 6,37 (s, 1H, 3-pirrol), 6,40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ e 1,6 Hz, 1H, 5-pirrol), 6,55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, Haro), 6,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 1H, Haro), 7,11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, 1H, Haro), 7,30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1H, Haro), 7,91 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). RMN ^{13}C (101 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 54,81 (1C, CH_3), 59,04 (1C, CH_2), 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, $\text{CHaro} + \text{C}_6\text{D}_6$), 128,62 (1C, Caro), 129,75 (1C, CHaro), 130,75 (1C, 2-pirrol), 153,36 (1C, $\text{CH}=\text{N}$), 157,57 (1C, Caro). Análise elementar calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Experimental: C, 72,81; H, 6,68; N, 13,20.

5.3.4 2-(C₄H₄N-2'-CH=N)Ph-2-SPh - L4(H)

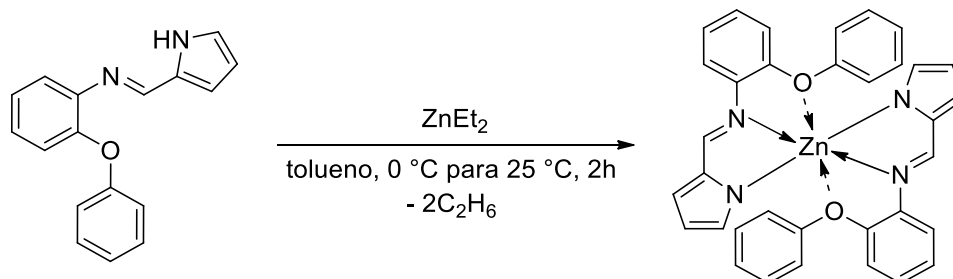


Esquema 4. Síntese do pré-ligante L4(H).²⁹

O pré-ligante L4(H) foi preparado conforme Esquema 4, 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 ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 6,12 (t, ³J_{HH} = 3,0 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,30 (s, 1H, 3-pirrol), 6,44 (m, 1H, 5-pirrol), 6,71 (dd, ³J_{HH} = 7,6 e 1,2 Hz, 1H, Haro), 6,82 (td, ³J_{HH} = 7,6 e 1,4 Hz, 1H, Haro), 6,96 (m, 4H, Haro), 7,12 (dd, ³J_{HH} = 7,6 e 1,2 Hz, 1H, Haro), 7,41 (dd, ³J_{HH} = 8,0 e 1,2 Hz, 2H, Haro), 7,80 (s, 1H, CH=N), 9,82 (sl, 1H, NH-pirrol). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 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 C₁₇H₁₄N₂S: C, 73,35; H, 5,07; N, 10,06. Experimental: C, 73,05; H, 5,06; N, 10,02.

5.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE Zn^{II} BIS-PIRROL-IMINA

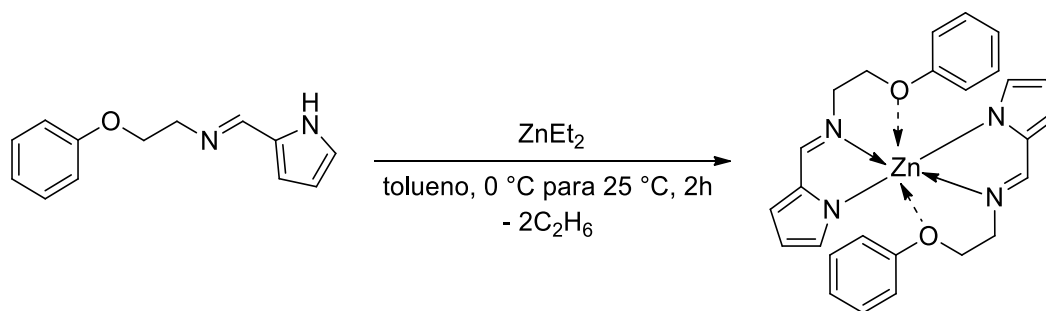
5.4.1 [bis{2-(C₄H₃N-2'-CH=N)Ph-2-OPh}Zn] - Zn1



Esquema 5. Síntese do catalisador **Zn1**.²³

O catalisador **Zn1** foi preparado conforme Esquema 5. 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 ZnEt₂ 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 CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 6,46-6,51 (m, 8H, Haro + 4-pirrol), 6,62 (td, ³J_{HH} = 7,2 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,67 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, Haro), 6,76-6,81 (m, 6H, Haro + 5-pirrol), 6,87 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 4H, Haro), 7,13 (s, 2H, 3-pirrol), 7,82 (s, 2H, CH=N). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 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 C₃₄H₂₆N₄O₂Zn: C, 69,45; H, 4,46; N, 9,53. Experimental: C, 69,05; H, 4,35; N, 9,30.

5.4.2 [bis{2-(C₄H₃N-2'-CH=N)C₂H₄OPh}Zn] - Zn2



Esquema 6. Síntese do catalisador **Zn2**.²³

O catalisador **Zn2** foi preparado conforme Esquema 6, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L2(H) (0,200 g, 1,8 mmol) e 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 ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 3,14 (s, 4H, CH₂), 3,46 (s, 4H, CH₂), 6,56 (s, 2H, 4-pirrol), 6,61 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, Haro), 6,82 (m, 4H, Haro + 5-pirrol), 7,01 (s, 2H, 3-pirrol), 7,08 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, Haro), 7,39 (s, 2H, CH=N). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 55,23 (2C, CH₂), 66,91 (2C, CH₂), 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 C₂₆H₂₆N₄O₂Zn: C, 63,49; H, 5,33; N, 11,39. Experimental: C, 63,11; H, 5,07; N, 11,01. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 491.1377 [M-H]⁺ (Calculado para C₂₆H₂₇N₄O₂Zn: 491.1425).

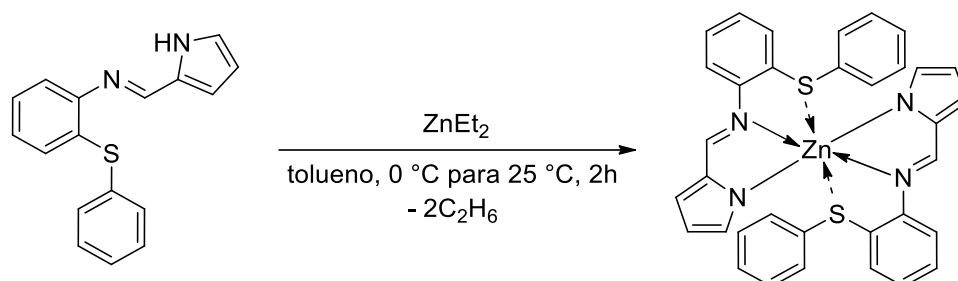
5.4.3 [bis{2-(C₄H₃N-2'-CH=N)CH₂Ph-2-OMe}Zn] - Zn3



Esquema 7. Síntese do catalisador **Zn3**.²³

O catalisador **Zn3** foi preparado conforme Esquema 7, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L3(H) (0,200 g, 1,8 mmol) e ZnEt₂ (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 Et₂O a temperatura ambiente. RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 3,07 (s, 6H, CH₃), 4,12 (s, 4H, CH₂), 6,38 (d, ³J_{HH} = 8,4 Hz, 2H, Haro), 6,51 (dd, ³J_{HH} = 3,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, 4-pirrol), 6,71 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, Haro), 6,79 (dd, ³J_{HH} = 3,6 Hz e 1,2 Hz, 2H, 5-pirrol), 6,83 (dd, ³J_{HH} = 7,2 e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,86 (s, 2H, 3-pirrol), 7,02 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 7,60 (d, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, CH=N). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 54,43 (2C, CH₃), 55,49 (2C, CH₂), 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 C₂₆H₂₆N₄O₂Zn: C, 63,49; H, 5,33; N, 11,39. Experimental: C, 63,40; H, 5,02; N, 11,28.

5.4.4 [bis{2-(C₄H₃N-2'-CH=N)Ph-2-SPh}Zn] - Zn4



Esquema 8. Síntese do catalisador **Zn4**.²³

O catalisador **Zn4** foi preparado conforme Esquema 8, seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Zn1**, iniciando com L4(H) (0,200 g, 1,4 mmol) e ZnEt₂ (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 ¹H (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 6,45 (dd, ³J_{HH} = 3,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, 4-pirrol), 6,63-6,69 (m, 4H, Haro), 6,81 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 6,84 (dd, ³J_{HH} = 3,6 Hz e 0,8 Hz, 2H, 5-pirrol), 6,87-6,9 (m, 10H, Haro), 7,01-7,03 (m, 2H, 3-pirrol), 7,06 (dd, ³J_{HH} = 7,6 Hz e 1,6 Hz, 2H, Haro), 7,72 (d, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, CH=N). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 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 + C₆D₆), 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 C₃₄H₂₆N₄S₂Zn: C, 65,85; H, 4,23; N, 9,04. Experimental: C, 65,32; H, 3,97; N, 8,81.

5.5 PROCESSO TÍPICO DE POLIMERIZAÇÃO DA ϵ -CAPROLACTONA

Em uma reação típica de polimerização em solução, (Tabela 4, entrada 1), **Zn1** (0,010 g, 17 μ mol) foi colocado em um Schlenk na câmara de luvas. Após tolueno (1,7 mL, $[\epsilon\text{-CL}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$), álcool benzílico (17 μ L de uma solução 1,0 M em tolueno, 17 μ mol) e ϵ -caprolactona (0,194 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 (20 h: note-se que os tempos reacionais não foram sistematicamente otimizados). A reação foi terminada com a adição de um excesso de H₂O (aproximadamente 0,2 mL de uma solução 10% em peso de H₂O em ácido acético glacial). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN ¹H 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 H₂O foi realizada quando o meio reacional se tornou viscoso ou quando o tempo de reação desejado foi alcançado.

5.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.6.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram adquiridos em espectrômetro Varian Inova 300 MHz ou Bruker 400 MHz, em tubos de RMN com válvula de Teflon a 25 ° C. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação aos hidrogênios residuais de C_6D_6 ($\delta = 7,16$ ppm e 128,06 ppm para ^1H e ^{13}C , respectivamente) ou CDCl_3 ($\delta = 7,26$ ppm para ^1H). As constantes de acoplamento (J) foram medidas em Hertz e as multiplicidades expressas abreviadamente (simpleto, s; simpleto largo, sl; duplete, d; duplo duplete, dd; tripleto, t; tripleto de dupletos, td e multiplete, m).

5.6.2 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.

5.6.3 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 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å), e combinações φ - e ω -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. Os refinamentos foram realizados com o pacote do programa SHELXL 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.

5.6.4 Espectrometria de Massas de Alta Resolução

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

5.6.5 Cromatografia por Exclusão de Tamanho

A massa molar (M_n , apresentada em 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 vazão de 1 mL min^{-1} . Todas as curvas de eluição foram calibradas com padrão de poliestireno (PS).

5.6.6 Cálculos de conversão, massa molar teórica (M_n, teo) e massa molar RMN (M_n, RMN)

5.6.6.1 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) δ 4,01-4,06 ppm, com o hidrogênio presente no polímero (H_p) δ 4,17-4,22 ppm, através da seguinte fórmula:

$$\% = \frac{Hp}{Hp + Hm} \times 100$$

5.6.6.2 Massa molar teórica (Mn, teo)

A partir do valor da conversão foram encontrados os valores para a massa molar teórica (Mn, teo) com $MnCL = 114,14 \text{ g mol}^{-1}$ e $MnBnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ a partir da fórmula descrita abaixo:

$$Mn, teo = \frac{[CL]}{[OH]} \times \text{conversão} \times MnCL + MnOH$$

5.6.6.3 Massa molar RMN (Mn, RMN)

Mediante a análise de RMN de 1H do polímero purificado, obteve-se o valor da Mn, RMN fazendo-se a relação da integral do hidrogênio referente à ligação CH_2 do polímero (PCL) na região de δ 4,17-4,22 ppm, ou seja, da repetição da unidade monomérica, com a relação da integral referente ao grupo da terminação da cadeia em δ 7,34 ppm para os hidrogênios provenientes do anel do álcool benzílico, com $MnCL = 114,14 \text{ g mol}^{-1}$, $MnBnOH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$, por meio da seguinte fórmula:

$$Mn, RMN = \frac{\frac{Int. PCL}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}}{\frac{Int. \text{ terminação da cadeia}}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}} \times MnCL + MnOH$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Pré-ligantes pirrol-imina

A rota geral para a síntese dos pré-ligantes imina-pirrol L1(H)-L4(H) está apresentada na Figura 12. Esses compostos foram sintetizados *via* reação de condensação da base de Schiff envolvendo a amina primária correspondente e pirrol-2-carboxialdeído, em etanol a 65 °C por 72 h. A purificação mediante consecutivas lavagens com pentano à temperatura ambiente levaram 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 ^1H e ^{13}C e análise elementar.

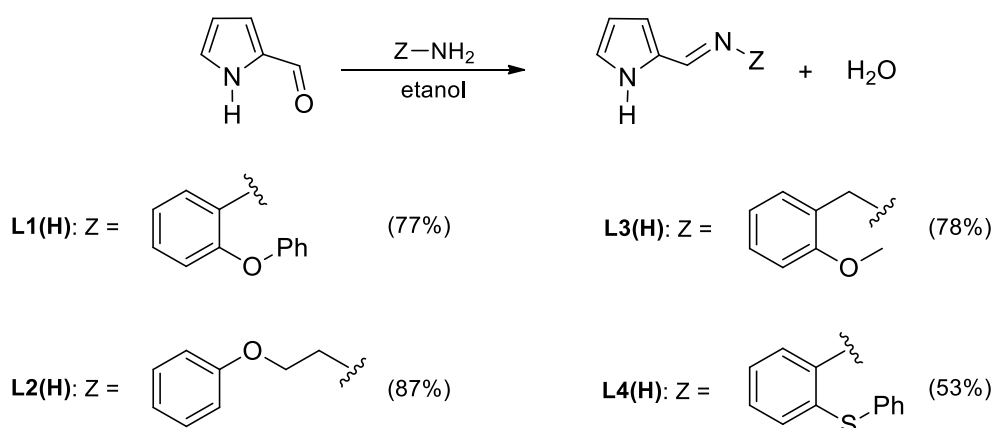


Figura 12. Rota geral de síntese dos pré-ligantes pirrol-imina L1(H)-L4(H).^{29,30}

Em geral, os espectros de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) indicaram a formação dos produtos desejados, principalmente pelo aparecimento de um singlete em δ 7,99 ppm L1(H), δ 7,76 ppm L2(H), δ 7,91 ppm L3(H) e δ 7,80 ppm L4(H), atribuído ao H ligado ao carbono da ligação C=N. Os espectros de RMN ^{13}C apresentaram o pico decorrente da formação da ligação CH=N em δ 151,07 ppm L1(H), δ 153,94 ppm L2(H), δ 153,36 ppm L3(H) e δ 150,40 ppm L4(H). Os espectros de RMN de ^1H dos pré-ligantes encontram-se em *Anexos* (Figuras A1-A4).

Ainda, conforme observado na Tabela 1, os resultados da análise elementar de C, H e N (%) para L1(H)-L4(H) estão de acordo com os valores teóricos calculados comprovando a eficiência das reações e a pureza dos produtos.

Tabela 1. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos pré-ligantes L1(H)-L4(H).

	Valor Teórico (%)			Valor Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
L1(H)	77,84	5,38	10,68	77,26	5,09	10,69
L2(H)	72,87	6,59	13,07	72,55	7,02	13,06
L3(H)	72,87	6,59	13,07	72,81	6,68	13,20
L4(H)	73,35	5,07	10,06	73,05	5,06	10,02

6.2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE Zn^{II} BIS-PIRROL-IMINA E USO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DA ϵ -CAPROLACTONA

6.2.1 Preparação dos catalisadores Zn1-Zn4

A rota geral de síntese para os catalisadores de Zn^{II} bis-pirrol-imina está apresentada na Figura 13. Esses compostos foram sintetizados através da reação entre ZnEt₂ e 2 equivalentes do pré-ligante correspondente, L1(H)-L4(H), em tolueno à temperatura ambiente por 2 h, ocorrendo a eliminação de etano como subproduto e a formação dos catalisadores de Zn^{II} bis-ligante **Zn1-Zn4**[†] em rendimentos de moderado a bons (52-85%) após a purificação em pentano. Os complexos foram isolados como sólidos que exibiram coloração variando entre amarelo (**Zn1**), marrom (**Zn2** e **Zn3**) e verde escuro (**Zn4**). Também mostraram-se 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 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 5A em *Anexos*.

[†]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)**.

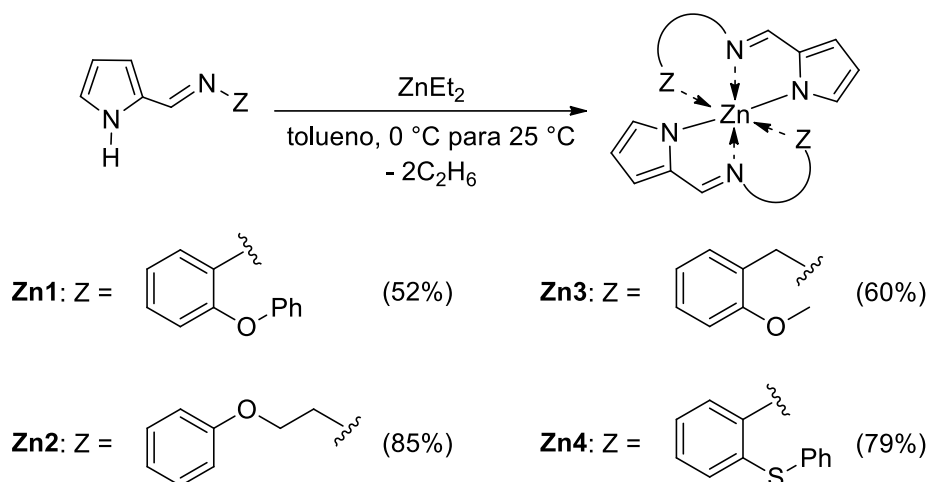


Figura 13. Rota geral de síntese dos catalisadores de Zn^{II} bis-imina-pirrol **Zn1-Zn4**.²³

6.2.2 Caracterização em solução por espectroscopia de RMN e análise elementar

A caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C dos catalisadores foi realizada em benzeno deuterado seco (C₆D₆) à temperatura ambiente.

Inicialmente, os produtos sintetizados **Zn1-Zn4** foram analisados por RMN de ¹H. De forma geral, os espectros demonstraram a ausência dos picos referentes ao H do NH_{pirrol}, indicando sua desprotonação e ligação do átomo doador ao centro metálico. A ausência dos picos de H do grupo 2CH₃CH₂- 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 CH=N foi significativamente deslocado para campo alto de δ 7,99 para 7,82 ppm **Zn1**, δ 7,76 para 7,39 ppm **Zn2**, δ 7,91 para 7,60 ppm **Zn3** e δ 7,80 para 7,72 ppm **Zn4**, quando comparado a sua posição no ligante livre correspondente. Esse resultado é consistente com a coordenação do átomo C=N ao centro metálico.

Em particular, nos espectros de RMN de ¹H dos compostos **Zn2** e **Zn3**, o deslocamento dos hidrogênios em PhOCH₂CH₂ (**Zn2**) e OCH₃ (**Zn3**) para campo alto em relação as suas posições no ligante livre (**Zn2**: δ 3,55 ppm e δ 3,86 ppm para δ 3,14 ppm e δ 3,46 ppm; **Zn3**: δ 3,28 ppm para δ 3,07 ppm) sugeriu fortemente que o átomo 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 14. Os espectros de RMN ^1H de todos os catalisadores estão exibidos nas Figuras 15 (**Zn1**); 16 (**Zn2**); 17 (**Zn3**) e 18 (**Zn4**) com integrações correspondentes a 26 hidrogênios.

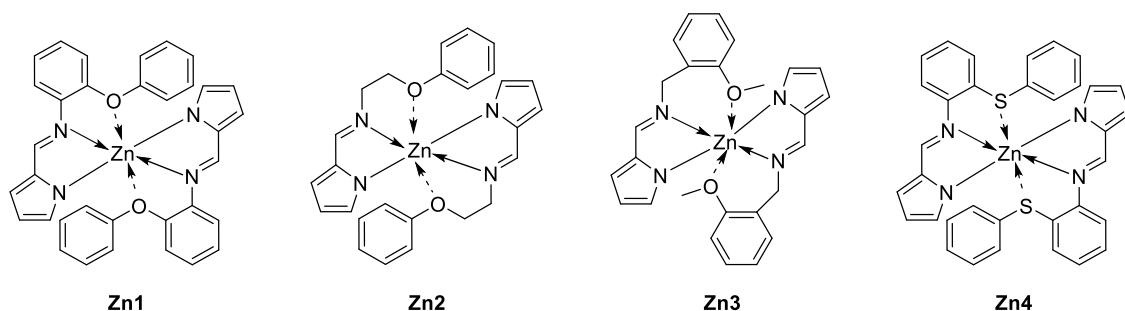


Figura 14. Estruturas propostas para os catalisadores de Zn^{II} bis-pirrol-imina **Zn1-Zn4**.

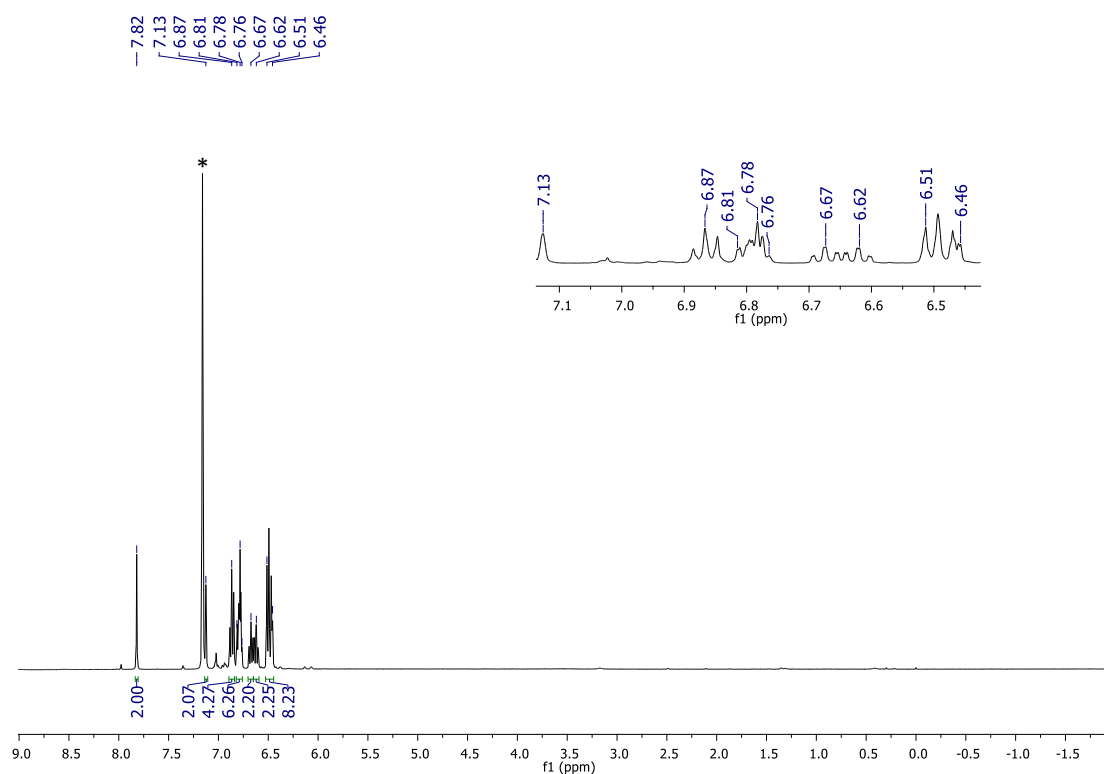


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador **Zn1**. * C_6D_6 residual.

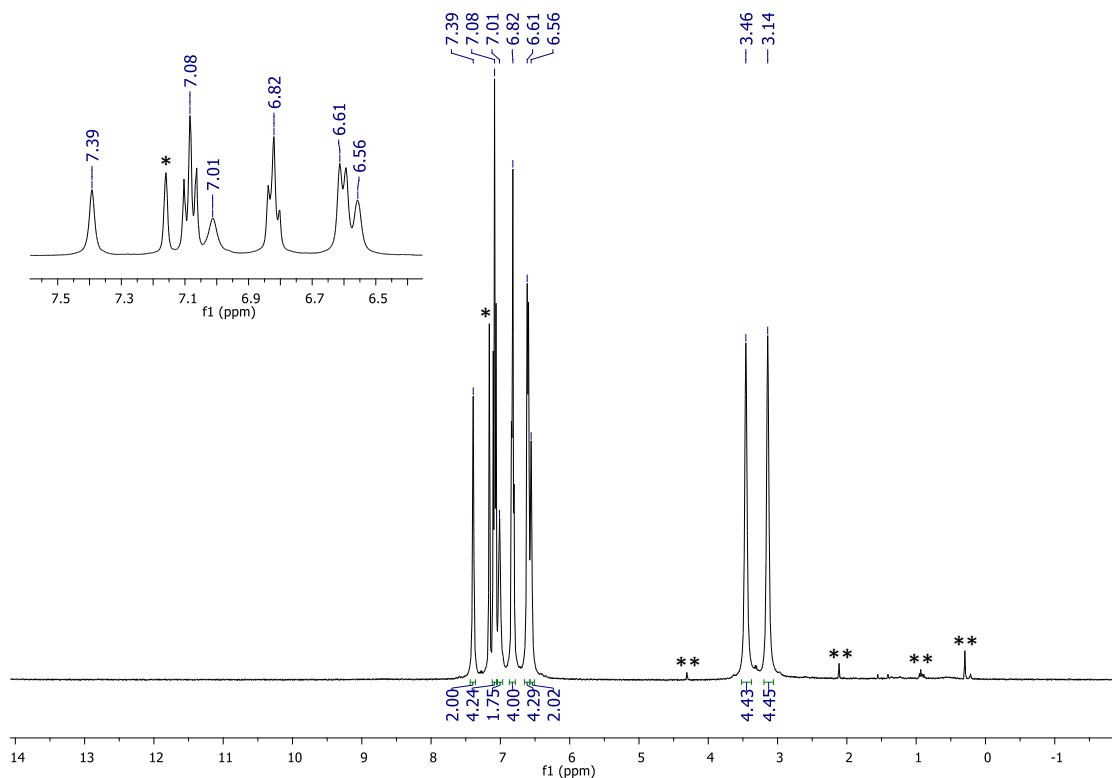


Figura 16. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$) do catalisador **Zn2**. * C_6D_6 residual. ** Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn2** em solução, solvente e silicone residual.

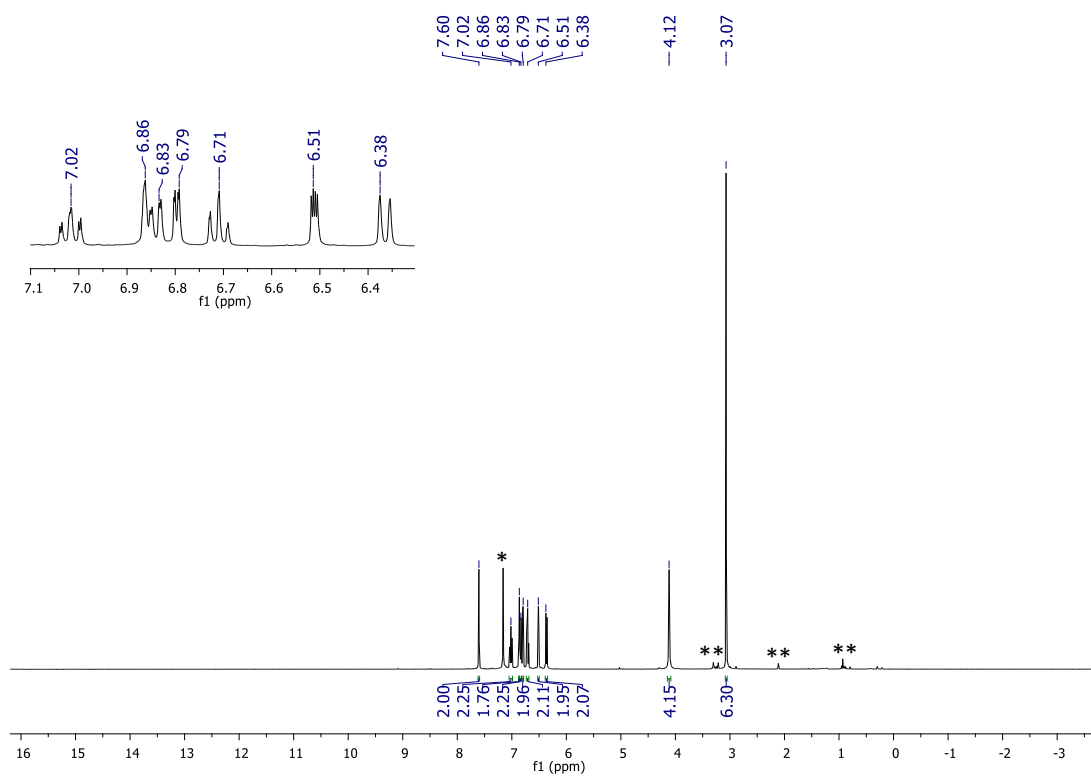


Figura 17. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador **Zn3**. * C_6D_6 residual. **Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn3** em solução, solvente e silicone residual.

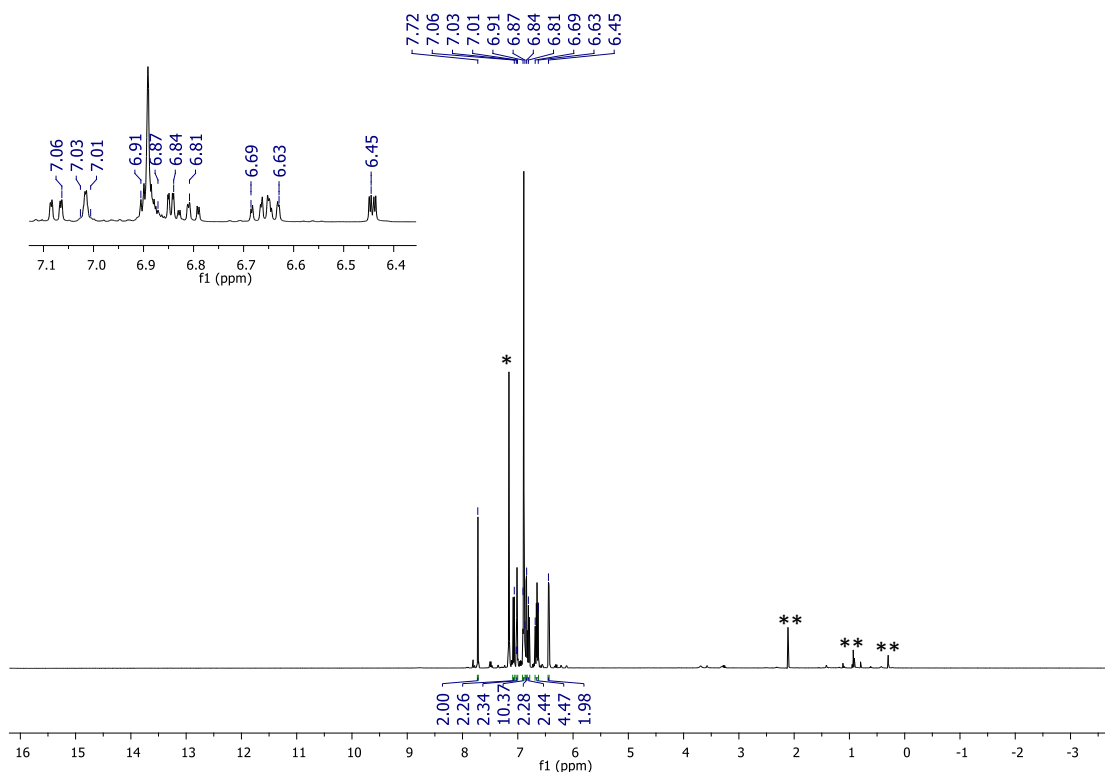


Figura 18. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador **Zn4**. * C_6D_6 residual, ** solvente e silicone residual

Ainda, conforme mostra a Tabela 2, os resultados da análise elementar de C, H e N (%) estão de acordo com os valores teóricos calculados para **Zn1-Zn4** com base nas estruturas propostas.

Tabela 2. Valores teóricos calculados e experimentais para a análise elementar dos catalisadores **Zn1-Zn4**.

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

6.2.3 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.³¹

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, à temperatura ambiente. As Figuras 19 e 20 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 são apresentados na Tabela III.

A análise da estrutura molecular do catalisador **Zn1** (Figura 19) demonstrou que o centro metálico de zinco adota uma geometria *pseudo*-octaédrica, se considerarmos 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_{pirrol} e PhO estão em posição *cis*. As distâncias de ligação entre Zn-N(2)_{pirrol} (2,0060(11) Å) e Zn-N(4)_{pirrol} (2,0113(12) Å) e Zn-N(1)_{imina} (2,0665(11) Å), Zn(1)-N(3)_{imina} (2,0622(12) Å) foram menores que a soma do raio covalente, indicando a ligação dos átomos de nitrogênio ao centro metálico. 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. 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.

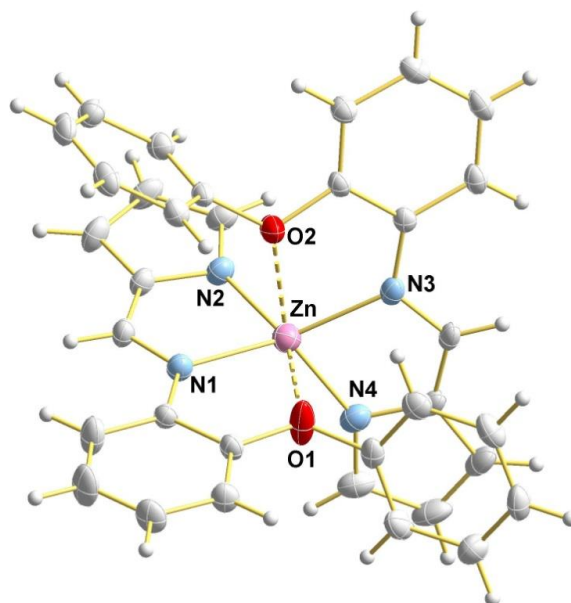


Figura 19. Estrutura molecular do catalisador **Zn1**. As elipsóides térmicas foram representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zn-N(1) = 2,0665(11); Zn-N(2) = 2,0060(11); Zn-N(3) = 2,0622(12); Zn-N(4) = 2,0113(12); Zn-O(1) = 2,5389(13); Zn-O(2) = 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 20), a análise de difração de raios X em monocristal revelou o centro metálico de zinco coordenado em quatro pontos por duas moléculas de ligante pirrol-imina, através dos átomos de N, exibindo uma geometria tetraédrica levemente distorcida. As distâncias de ligação entre Zn-N(2)_{pirrol} (1,974(3) Å), Zn-N(3)_{pirrol} (1,962(4) Å), Zn-N(1)_{imina} (2,037(4) Å) e Zn-N(4)_{imina} (2,043(3) Å) foram menores do que para o catalisador **Zn1**. 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), confirma 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.

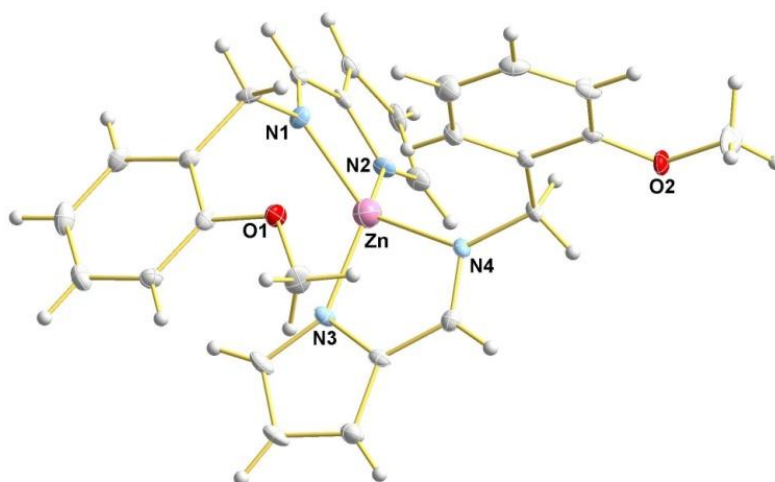


Figura 20. Estrutura molecular do catalisador **Zn3**. As elipsóides térmicas foram representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zn-N(1) = 2,037(4); Zn-N(2) = 1,974(3); Zn-N(3) = 1,962(4); Zn-N(4) = 2,043(3); N(1)-Zn-N(2) = 85,18(14); N(1)-Zn-N(3) = 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 ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do catalisador **Zn3** apontou o grupo OCH_3 como um singlete em δ 3,07 ppm, deslocando-se para campo alto em relação ao ligante livre L3(H) (δ 3,28 ppm, em C_6D_6 à temperatura ambiente), sugerindo a coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico de zinco quando em solução (*ver* Figura 17).

Os dados cristalográficos e de refinamento estão sumarizados na Tabela 1A em *Anexos*.

Infelizmente, para os demais catalisadores, sucessivas tentativas de cristalização 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.

6.2.4 Polimerização por abertura de anel da ϵ -CL empregando Zn1-Zn4

A série de catalisadores **Zn1-Zn4** foi avaliada na PAA do monômero ϵ -caprolactona (Figura 21). As reações foram realizadas em solução de tolueno tanto a 80 °C quanto a 100 °C na presença de álcool benzílico como coiniador/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:catalisador de $[CL]_0 : [Zn]_0 = 100 : 1$, onde, em solução, as reações foram realizadas na concentração de 1,0 mol L⁻¹ de ϵ -caprolactona. Os polímeros resultantes foram analisados por RMN de ¹H e Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC). Os resultados representativos estão resumidos na Tabela 3.

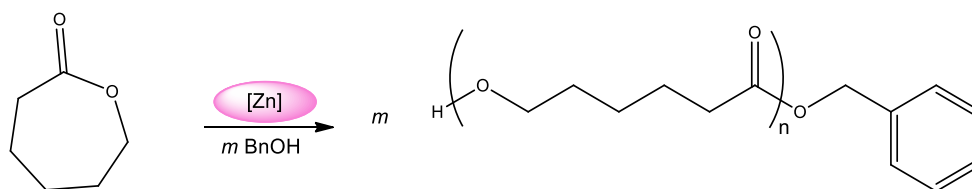


Figura 21. Polimerização por abertura de anel da caprolactona promovida pelos catalisadores **Zn1-Zn4**.

Inicialmente, os catalisadores foram testados em reações em solução de tolueno utilizando 1 equivalente de álcool benzílico. Para o complexo **Zn1** observou-se que o aumento da temperatura de 80 °C para 100 °C levou a uma maior conversão (entradas 1 e 2, Tabela 3), sendo obtido polímeros com distribuição estreita de massa molar ($M_w/M_n = 1,11-1,27$). Já nas reações de polimerização com complexos **Zn2-Zn4** foram obtidos polímeros com distribuição bimodal (entradas 8, 12 e 17, Tabela 3), resultado similar ao obtido na literatura.³²

Tabela 3. Polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona promovida pelos catalisadores **Zn1-Zn4**.^a

entrada	catalisador	[CL] ₀ : [M] ₀ : [BnOH] ₀	T (°C)	t (h)	Conv (%) ^b	Mn,teo ^c	Mn,SEC ^d	Mn,RMN ^e	M _w /M _n ^f
1 ^g	Zn1	100:1:1	80	20	47	5470	5350	7720	1,27
2 ^g	Zn1	100:1:1	100	20	84	9700	8530	4670	1,11
3	Zn1	100:1:1	130	0,25	35	4100	2740	3910	1,18
4	Zn1	100:1:1	130	0,50	54	6270	5180	5810	1,14
5	Zn1	100:1:1	130	1	98	11 290	7780	11 520	1,47
6	Zn1	100:1:5	130	0,50	97	2320	3100	2180	1,38
7	Zn1	100:1:10	130	0,50	100	1250	1780	1310	1,30
8 ^g	Zn2	100:1:1	80	20	23	2730	6690 (1420) ^h	2010	1,56 (1,25) ^h
9	Zn2	100:1:1	130	0,50	40	4670	2560	5810	1,31
10	Zn2	100:1:1	130	1	70	8100	4440	6450	1,23
11	Zn2	100:1:5	130	1	90	2160	2040	350	1,33
12 ^g	Zn3	100:1:1	80	20	46	5360	8240 (2880) ^h	5810	1,04 (1,07) ^h
13	Zn3	100:1:1	130	0,50	22	2620	1320	2010	1,37
14	Zn3	100:1:1	130	1	33	3870	2200	1450	1,22
15	Zn3	100:1:5	130	1	70	1700	1270	600	1,32
16	Zn3	100:1:10	130	1	82	1040	1130	280	1,28
17 ^g	Zn4	100:1:1	80	20	68	7870	7930 (3630) ^h	9620	1,03 (1,07) ^h
18	Zn4	100:1:1	130	0,50	62	7180	2350	1250	1,21
19	Zn4	100:1:1	130	1	98	11 290	5660	290	1,64
20	Zn4	100:1:5	130	0,50	86	2070	1940	390	1,30
21	Zn4	100:1:10	130	0,25	92	1160	1430	180	1,27

^aCondições gerais: polimerização em massa e Mn em g mol^{-1} . ^bConversão do monômero determinado por RMN ¹H da mistura reacional logo após o término da reação. ^c Mn teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula: $Mn,teo = [CL]_0/[OH]_0 \times \text{conversão do monômero} \times Mn,CL + Mn,OH$, com $Mn,CL = 114,14 \text{ g mol}^{-1}$ e $Mn,OH = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$. ^d Mn experimental determinado por SEC em THF *versus* padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). ^e Mn experimental determinado por RMN ¹H. ^fDistribuição da massa molar calculada a partir dos traços de SEC. ^gPolimerização em solução de tolueno, $[CL] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. ^hDistribuição bimodal foram observadas.

Para as polimerizações em massa, alta atividade catalítica foi alcançada em relação às polimerizações em solução. Nesses sistemas observou-se que com o aumento do tempo reacional, a conversão aumentou para todos os catalisadores, sendo obtido polímeros de massa molar experimental e teórica em boa concordância.

As reações utilizando **Zn1** e **Zn4** atingiram 98 % de conversão em apenas uma hora de reação, porém foram obtidos polímeros com ampla distribuição de massa molar,

($M_w/M_n = 1,64$) principalmente para o complexo **Zn4** (entradas 5 e 19, Tabela 3). Isso pode ser explicado devido à alta viscosidade do meio reacional que favorece a ocorrência de reações secundárias de transesterificação.²⁶ Ainda, observa-se que o átomo doador, oxigênio ou enxofre, não influencia na atividade do complexo uma vez que foram obtidos resultados similares para as polimerizações utilizando **Zn1** e **Zn4**.

O complexo **Zn2**, por sua vez, mostrou atividade moderada quando comparado ao **Zn1** e **Zn4**, sendo possível alcançar 70 % de conversão em uma hora (entrada 10, Tabela 3). Já o complexo **Zn3** mostrou-se o menos ativo devido à baixa conversão (33%) obtida na reação em uma hora (entrada 14, Tabela 3), contudo a M_n , SEC correspondeu bem ao valor de M_n , teo e distribuição estreita de massa molar foi obtida. Atribui-se a menor atividade desse complexo devido à formação de um anel de seis membros em sua estrutura, tornando-o mais estável e conseqüentemente menos reativo.

Também, foram realizados estudos aumentando a quantidade de álcool em relação ao catalisador (5 ou 10 equivalentes) com o objetivo de diminuir o tempo reacional e aumentar a conversão. Para a reação do complexo **Zn4** utilizando 10 equivalentes de álcool benzílico foi possível diminuir o tempo reacional para 0,25 h (15 min) obtendo quase a mesma conversão que para a polimerização com 1 equivalente de álcool. Para **Zn1** foi possível diminuir o tempo reacional para 0,5 h (30 min) quando se aumentou a quantidade de álcool para 5 equivalentes. Ainda, o aumento da quantidade de BnOH levou a um melhor controle de M_w/M_n e melhor concordância entre os valores de massa molar experimental e teórica (entrada 21 *versus* 19, Tabela 3)

Já para o complexo **Zn3** foi possível aumentar a conversão de 33 para 82 % quando se utilizou 10 equivalentes de álcool benzílico (entradas 16 *versus* 14, Tabela 3), porém não foi possível diminuir o tempo reacional. Para o complexo **Zn2** foi obtido resultado similar.

Nas reações realizadas com excesso de BnOH observa-se que com o aumento da quantidade de álcool a massa molar dos polímeros diminui, indicando assim que o álcool benzílico atua como um iniciador/agente de transferência de cadeia nesses sistemas catalíticos.

As análises de RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) dos polímeros obtidos relevaram em δ 7,34 ppm a presença da extremidade da cadeia possuindo o grupo terminal $C_6H_5CH_2O$, proveniente do álcool benzílico introduzido e dos picos de baixa intensidade em δ 3,64 ppm referentes ao H em posição α em relação a terminação OH ($CH(OH)CH_3$), Figura 22.

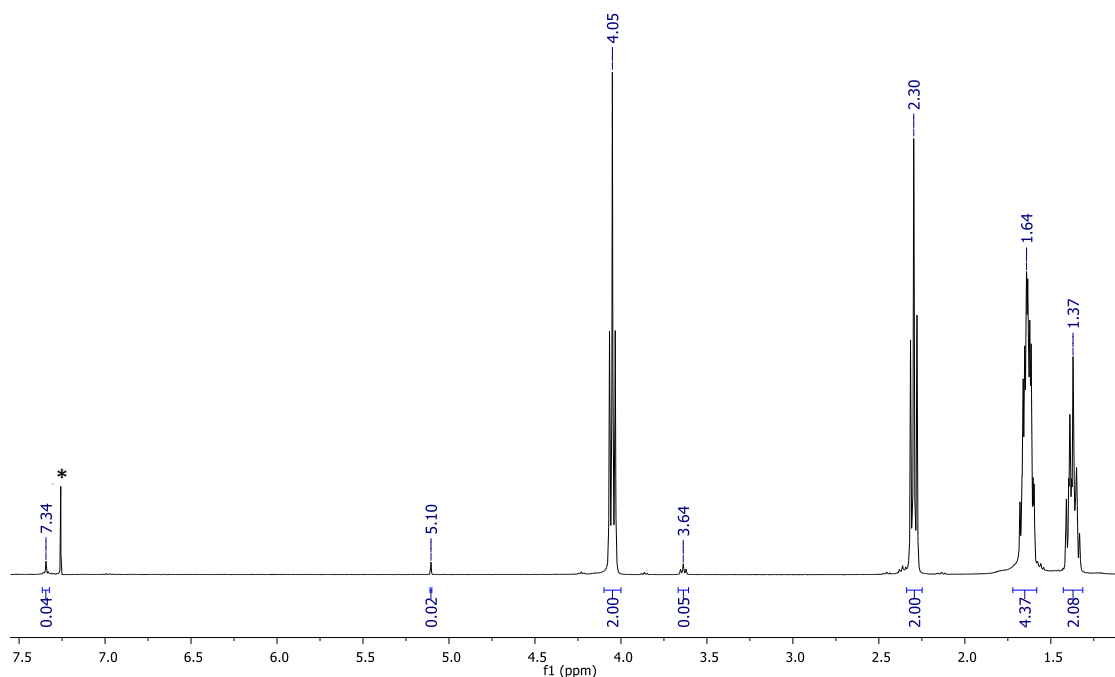


Figura 22. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do polímero preparado a partir do iniciador **Zn1** na presença de 1 equivalente de BnOH a 130 °C (entrada 5, Tabela 4).
* CDCl_3 residual.

Para estabelecer por qual dos mecanismos acontece a polimerização da ϵ -caprolactona foi monitorada, por 2 h, através de RMN ^1H a reação entre o complexo **Zn1** e 1 equivalente de BnOH. Conforme mostra a Figura 23 não ocorre nenhuma reação entre o complexo e o álcool, ou seja, não há a formação de uma espécie ativa $\{L\}M$ -alcóxido. Desta forma, sugere-se que a PAA ocorre *via* mecanismo de monômero-ativado e que os compostos de Zn atuam como ácido de Lewis ativando o monômero e o álcool benzílico como um nucleófilo externo. Assim, a polimerização por abertura de anel inicia-se quando o nucleófilo BnOH ataca uma molécula Zn^{II} -monômero ativado.²⁶

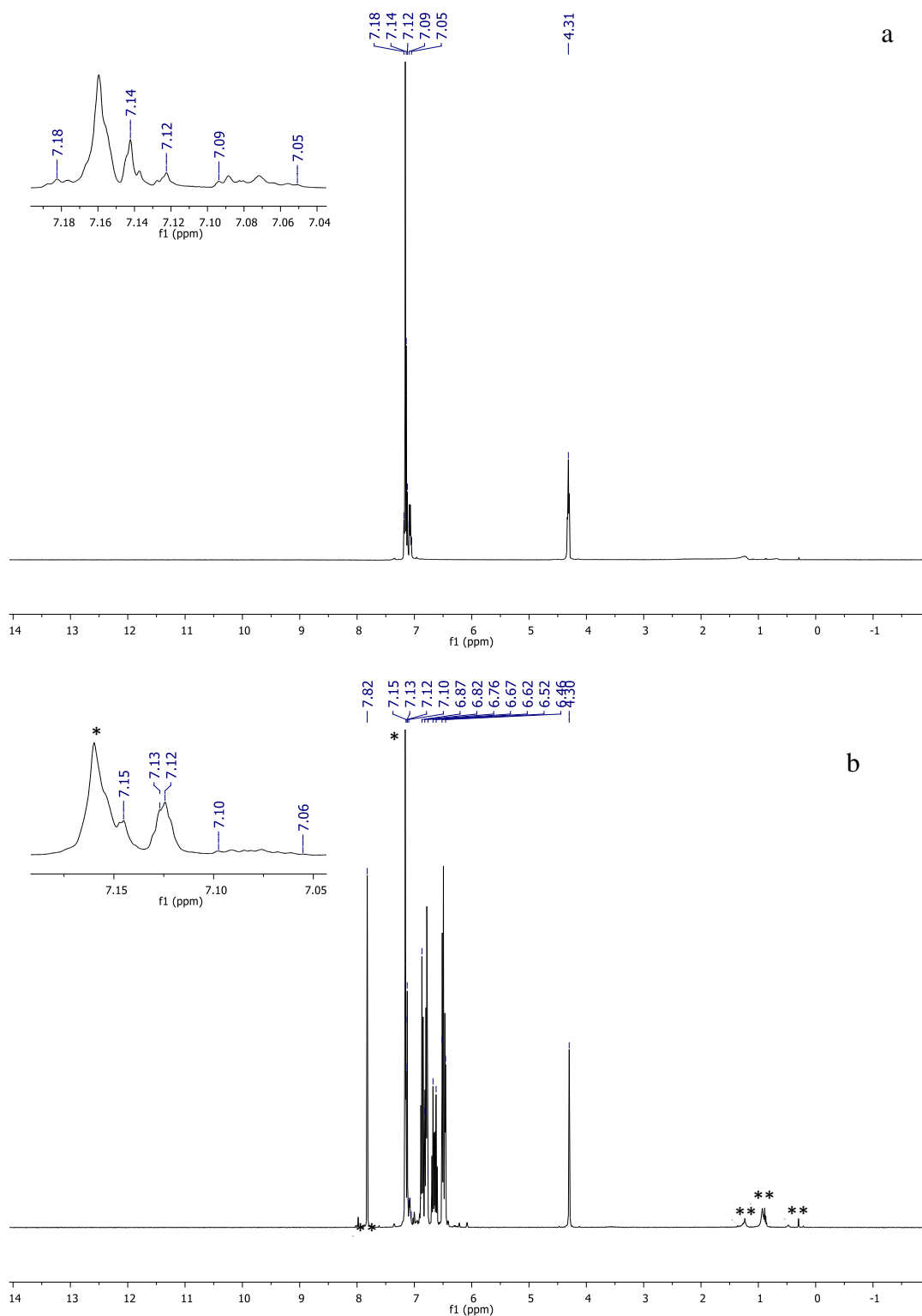


Figura 23. RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) do BnOH (a) e do catalisador **Zn1** + 1 equivalente de BnOH (b) Condições: 2 h a temperatura ambiente. * C_6D_6 residual. ** Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do **Zn1** em solução e silicone residual.

7. CUSTOS

Foi realizada uma estimativa do custo necessário para a síntese de 0,500 g de cada complexo apresentado neste trabalho, **Zn1-Zn4**, com base nos custos empregados para a síntese em escala laboratorial.

Os cálculos foram realizados cotando os preços de reagentes (Sigma-Aldrich) e solventes (Tédia) utilizados desde a síntese dos pré-ligantes. Cabe lembrar que equipamentos, vidrarias, construção de linhas de vácuo-argônio, reagentes utilizados na secagem de solventes, energia elétrica e mão-de-obra não foram incluídos no custo final dos complexos sintetizados.

Na Tabela 4 encontram-se os custos para a produção do ligante L1(H) e na Tabela 5 para o complexo **Zn1**. Para os demais complexos, **Zn2-Zn4**, a cotação encontra-se nas Tabelas A2-A7 em *anexo*.

Tabela 4. Custos empregados na síntese do pré-ligante **L1(H)**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
2-fenoxianilina	0,487 g	3,13
Pirrol-2-carboxaldeído	0,250 g	11,18
Etanol	75,00 mL	6,67
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,531 g de L1(H)		22,08

Tabela 5. Custos empregados na síntese do complexo **Zn1**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
L1(H)	0,200 g	8,32
ZnEt ₂	0,760 mL	3,22
Tolueno	10,00 mL	0,53
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,233 g de Zn1		13,16
Custo total para a produção de 0,500 g de Zn1		28,25

Cabe lembrar que os cálculos dos custos foram realizados a partir das sínteses realizadas em laboratório. Seus valores estão diretamente relacionados ao rendimento

obtido em cada etapa, desta forma, a otimização das sínteses pode levar à obtenção de maiores rendimentos, reduzindo assim o custo final dos complexos sintetizados. Portanto, baseados nessa informação, é possível viabilizar esses complexos para que sejam empregados em escala industrial.

8. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados quatro precursores catalíticos com centro metálico de Zn^{II} a partir de pré-ligantes tridentados do tipo pirrol-imina. Os complexos foram obtidos em rendimentos satisfatórios e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de RMN, difração de raios X em monocristal (**Zn1** e **Zn3**) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (**Zn2**).

Esses complexos foram testados em reações de polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona, utilizando a razão $[CL]_0: [Zn]_0 = 100: 1$, em solução de tolueno ou em massa (livre de solventes).

Nas polimerizações em solução, o complexo **Zn1** mostrou maior atividade na temperatura de 100 °C e distribuição estreita de massa molar quando comparado com a reação a 80 °C. Os complexos **Zn2-Zn4**, por sua vez, apresentaram distribuição bimodal.

Já nas reações de polimerização em massa, maior atividade catalítica foi obtida em relação às polimerizações em solução. Em uma hora de reação, os complexos **Zn1** e **Zn4**, apresentaram conversão de 98 % de reação, mostrando assim que o átomo doador (oxigênio *versus* enxofre) não influencia na atividade desses complexos. Os complexos **Zn2** e **Zn3**, mostraram maior atividade catalítica quando aumentou-se a quantidade de álcool benzílico, 5 ou 10 equivalentes, obtendo polímeros com M_n, SEC em boa concordância com M_n, teo e distribuição relativamente estreita de massa molar (M_w/M_n).

Segundo estudos realizados com RMN de 1H , pode-se propor que a reação de polimerização com os complexos Zn^{II} bis-pirrol-imina ocorre *via* mecanismo de monômero ativado devido ao não aparecimento de picos referente à formação do composto $\{L\}M$ -alcóxido.

Por fim, a partir da cotação dos preços de reagentes e solventes utilizados na síntese dos pré-ligantes e complexos, pode-se estimar o custo necessário para a síntese de 0,500 g de cada complexo. O valor variou entre R\$ 28,25 para o complexo **Zn1** e R\$ 74,51 para **Zn3**.

9. REFERÊNCIAS

1. Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S.; *J. Polym. Environ.*, **2011**, *19*, 637.
2. Gao, B.; Li, D.; Li, X.; Duan, R.; Pang, X.; Cui, Y., Duan, Q.; Chen, X.; *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4644–4652.
3. Sauter, D. W.; Taoufik, M.; Boisson, C.; *Polymers*, **2017**, *9*, 185.
4. Arbaoui, A.; Redshaw, C.; *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 801–826.
5. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Sci. Adv.* **2017**, *3*:e1700782.
6. ASTM D 6400-99 (1976) Standard specification for compostable plastics, annual book of standards. ASTM, Philadelphia.
7. Labet, M.; Thielemans, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3484.
8. Coulembier, O.; Degée, P.; Hedrick, J. L.; Dubois, P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 723–747 (2006).
9. Guillaume, S. M.; Carpentier, J.-F.; *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 898.
10. Wang, Y.; Zhao, W.; Liu, D.; Li, S.; Liu, X.; Cui, D.; Chen, X.; *Organometallics* **2012**, *31*, 4182–4190.
11. D’Auria, I.; Tedesco, C.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 12217.
12. Giese, S. O. K.; Egevardt, C.; Rüdiger, A. L.; Sá, E. L.; Silva, T. A.; Zawadzki, S. F.; Soares, J. F.; Nunes, G. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 2258–2268.
13. Gao, B.; Li, X.; Duan, R.; Pang, X.; *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 2404–2408.
14. Monica, F. D.; Luciano, E.; Roviello, G.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C.; *Macromolecules* **2014**, *47*, 2830–2841.
15. Guo, S.; Silvaram, H.; Yuan, D.; Huynh, H. V.; *Organometallics* **2013**, *32*, 3685–3696.
16. Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, S.; *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 4471–4485.
17. Liu, Y.; Dong, W. S.; Liu, J. Y.; Li, Y. S.; *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 2244–2251.
18. Li, J.; Deng, Y.; Jie, S.; Li, B. G.; *J. Organomet. Chem.* **2015**, *797*, 76–82.
19. Hsieh, Y.-L.; Lin, Y.-C.; Lee, G.-H.; Peng, C.-H.; *Polymer*, **2015**, *56*, 237.
20. Zikode, M.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P.; *Appl. Organometal. Chem.*, **2017**, *31*, e3556.
21. Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Sobrino, S.; Garcés, A.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 15107.
22. Qiao, S.; Ma, W.-A.; Wang, Z.-X.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2746.

23. Caovilla, A.; Penning, J. S.; Pinheiro, A. C.; Hild, F.; Stieler, R.; Dagonne, S.; Casagrande Jr., O. L.; Gil, M. P.; *J. Organometal. Chem.*, **2018**, 863, 95.
24. Kong, W.-L.; Wang, Z.-X.; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9126.
25. Kong, W. L.; Chai, Z. Y.; Wang, Z. X.; *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 14470–14480.
26. Ajellal, N.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8363.
27. Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 6147.
28. Babu, H. V.; Muralidharan, K.; *RSC Adv.*, **2014**, 4, 6094.
29. Pinheiro, A. C.; Virgili, A. H.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 91524.
30. Pinheiro, A. C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16073.
31. 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.
32. Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H.; *Dalt. Trans.* **2009**, 8803–8810.

ANEXOS

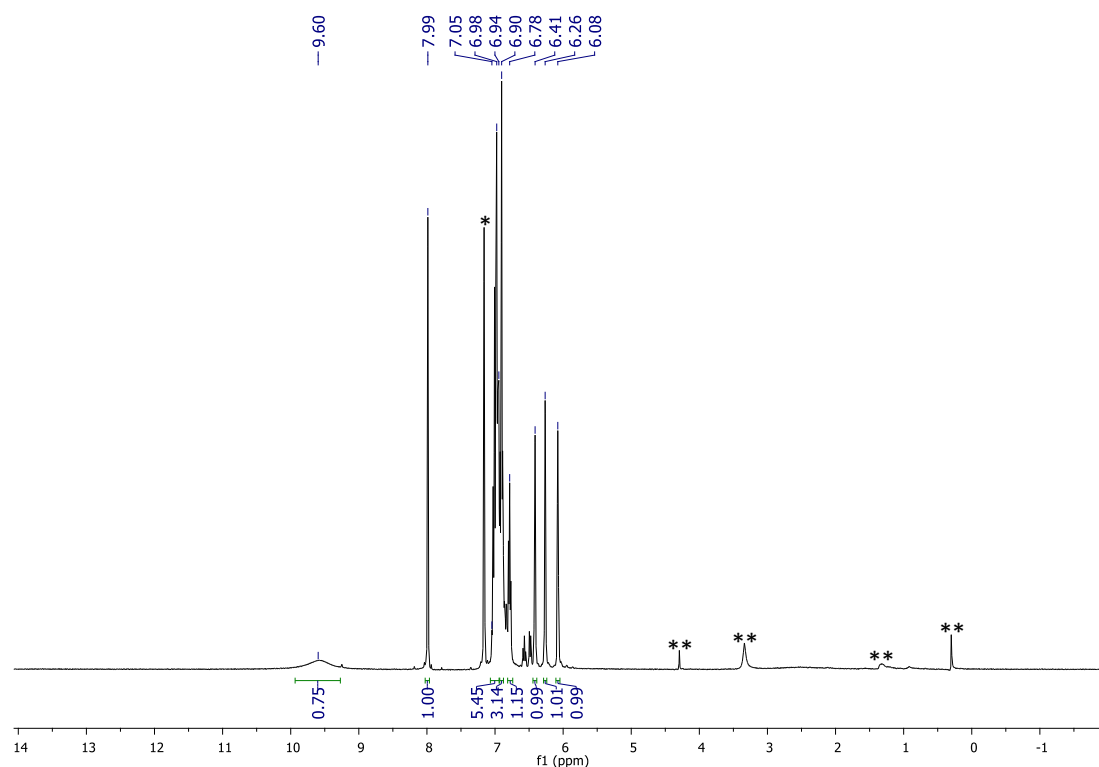


Figura A1. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do pré-ligante pirrol-imina L1(H). * C_6D_6 residual. **Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do L1(H) em solução e silicone residual.

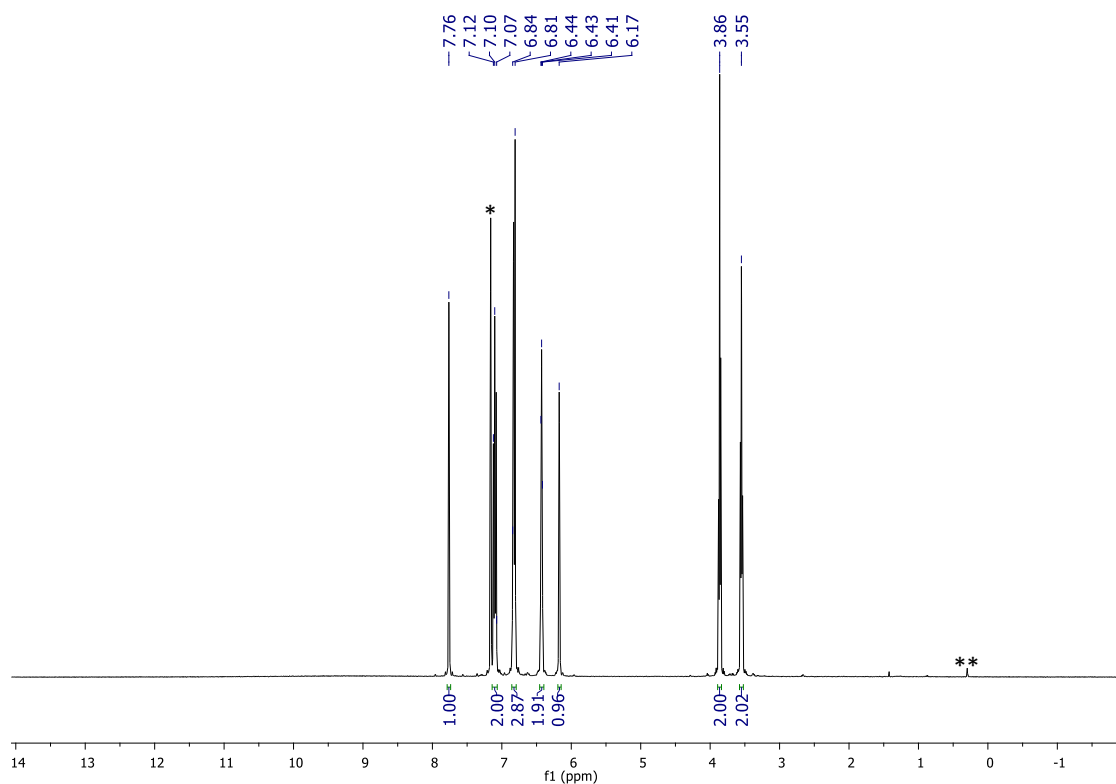


Figura A2. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C) do pré-ligante pirrol-imina L2(H). * C_6D_6 residual e **silicone residual.

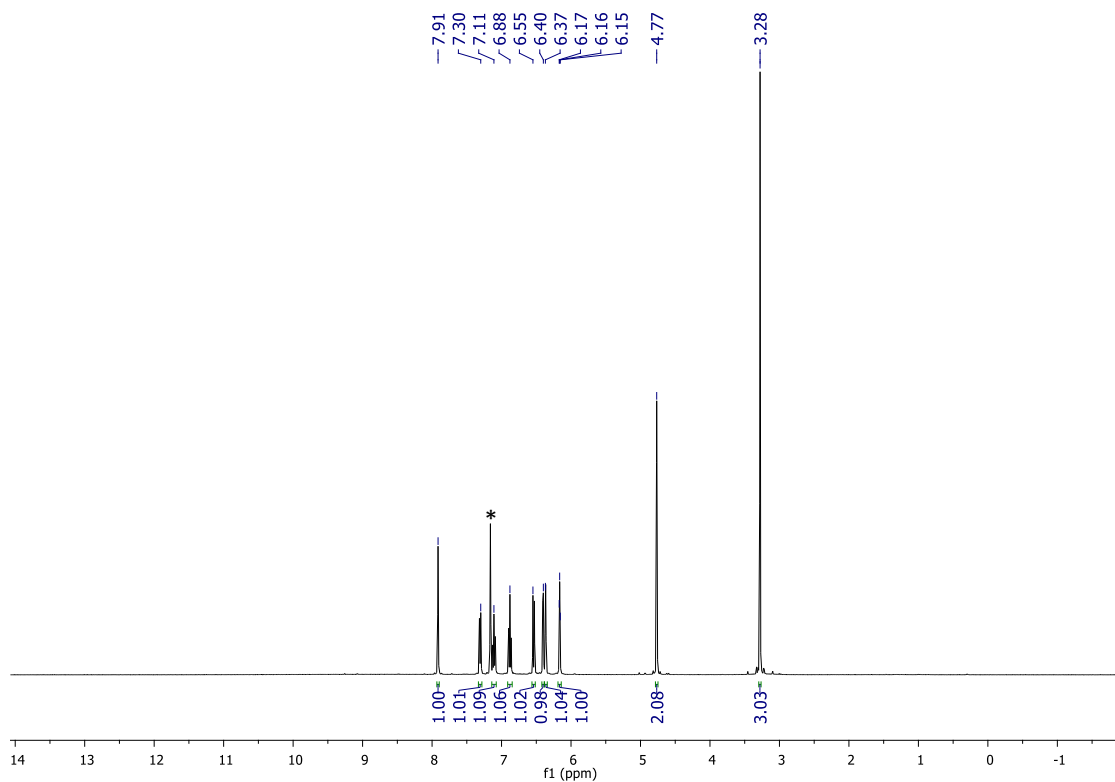


Figura A3. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$) do pré-ligante pirrol-imina L3(H). * C_6D_6 residual.

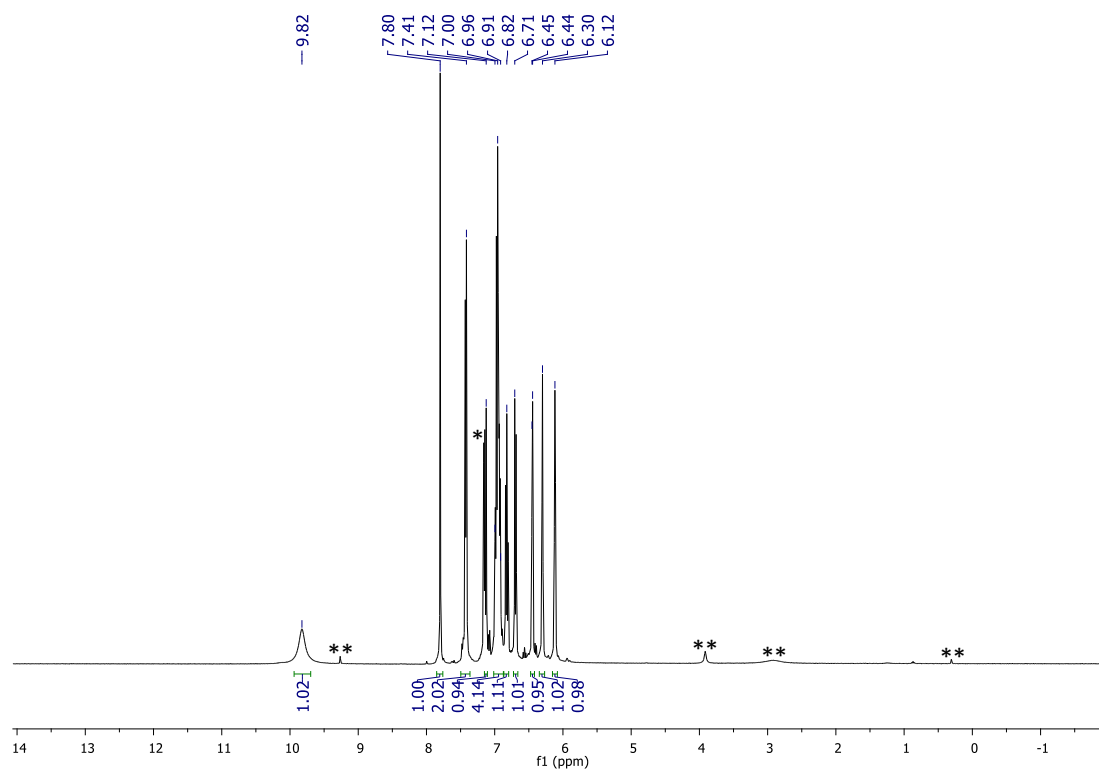


Figura A4. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$) do pré-ligante pirrol-imina L4(H). * C_6D_6 residual. ** Refere-se a presença de produto(s) não identificado(s) que surgem da decomposição do L4(H) em solução e silicone residual.

Tabela A1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para **Zn1** e **Zn3**.

	Zn1	Zn3
Formula molecular	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₂ Zn	C ₂₆ H ₂₆ N ₄ O ₂ Zn
Massa molecular (g mol ⁻¹)	587,96	491,88
Temperatura (K)	173(2)	100(2)
Sistema cristalino	Triclinic	Orthorhombic
Grupo espacial	<i>P</i> (-1)	<i>Pna</i> 2 ₁
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)
α (°)	94,6890(10)	90
β (°)	93,0030(10)	90
γ (°)	114,6120(10)	90
Volume (Å ³)	1388,43(11)	2317,1(2)
<i>Z</i>	2	4
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1,406	1,410
Coefficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	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> _{int})	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> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	0,0453	0,0451
w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	0,0828	0,1268
<i>R</i> ₁ (todos os dados) ^a	0,0961	0,0597
w <i>R</i> ₂ (todos os dados) ^a	0,0948	0,1321
<i>S</i> on <i>F</i> ^{2 a}	1,000	1,016
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,566 and -0,561	0,619 and -0,948

^a Conforme definido pelo programa SHELXL.

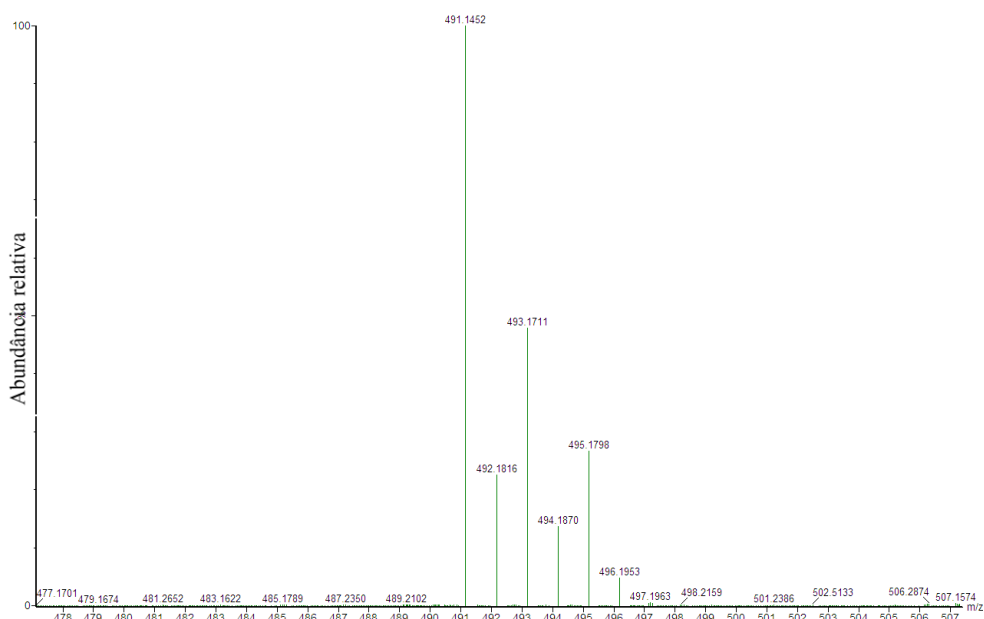


Figura A5. Espectro de massas de alta resolução com ionização por *eletrospray* do catalisador **Zn2**. Pico do íon molecular $[(C_{13}H_{13}N_2O)_2Zn-H]^+$ em $m/z = 491,1452$ com erro experimental de 5 ppm em reação ao padrão isotópico $m/z = 491,1425$.

Tabela A2. Custos empregados na síntese do pré-ligante **L2(H)**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
2-fenoxietilamina	0,360 g	90,36
Pirrol-2-carboxaldeído	0,250 g	11,18
Etanol	75,00 mL	6,67
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,416 g de L2(H)		109,31

Tabela A3. Custos empregados na síntese do complexo **Zn2**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
L2(H)	0,200 g	52,55
ZnEt ₂	0,93 mL	3,94
Tolueno	10,00 mL	0,53
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,390 g de Zn2		58,12
Custo total para a produção de 0,500 g de Zn2		74,51

Tabela A4. Custos empregados na síntese do pré-ligante **L3(H)**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
Metoxibenzilamina	0,360 g	15,39
Pirrol-2-carboxaldeído	0,250 g	11,18
Etanol	75,00 mL	6,67
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,439 g de L3(H)		34,34

Tabela A5. Custos empregados na síntese do complexo **Zn3**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
L3(H)	0,200 g	15,64
ZnEt ₂	0,93 mL	3,94
Tolueno	10,00 mL	0,53
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,362 g de Zn3		21,21
Custo total para a produção de 0,500 g de Zn3		29,30

Tabela A6. Custos empregados na síntese do pré-ligante **L4(H)**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
2-feniltioanilina	0,529 g	4,90
Pirrol-2-carboxaldeído	0,250 g	11,18
Etanol	75,00 mL	6,67
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,389 g de L4(H)		23,85

Tabela A7. Custos empregados na síntese do complexo **Zn4**.

Reagente/Solvente	Quantidade Utilizada	Valor (R\$)
L4(H)	0,200 g	12,26
ZnEt ₂	0,71 mL	3,00
Tolueno	10,00 mL	0,53
Pentano	6,00 mL	1,10
Custo total para a produção de 0,267 g de Zn4		16,90
Custo total para a produção de 0,500 g de Zn4		31,64