

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE ZN(II) CONTENDO FENÓXI-IMINAS E APLICAÇÃO COMO INICIADORES PARA OBTENÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

IX Reunião Anual de Iniciação Científica da UFRRJ (RAIC 2021/2022) e III Reunião Anual de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (RAIDTec 2021/2022) - UFRRJ, 0ª edição, de 15/05/2023 a 19/05/2023
ISBN dos Anais: 978-65-5465-041-0

VICENTE; Milena Faleiro¹, FERREIRA; Leonardo da Cunha²

RESUMO

Introdução: A síntese de polilactídeos (PLA) tem destaque na área científica por ser um polímero biodegradável e biocompatível. Uma eficiente forma para produzir PLA é através da polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization*) (ROP) a partir do lactídeo (LA), com um iniciador/catalisador metálico. A ROP oferece um maior grau de controle de reação e da taticidade do polímero obtido, com maiores massas molares e menores polidispersões. Entre os fatores que afetam a ROP estão as características do catalisador/iniciador, como o tipo de metal empregado e a natureza do ligante, bem como suas características estruturais e eletrônicas. **Objetivo:** O objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização espectroscópica e estrutural de dois complexos de Zn(II) contendo fenóxi-iminas como ligantes e sua aplicação como iniciador/catalisador para obtenção de Poli(L-ácido Láctico) via ROP. **Metodologia:** Dois ligantes fenóxi-imínicos (L1 e L2) foram obtidos por meio da reação entre derivados aromáticos de salicildeído e anilina. As reações de L1 e L2 com $ZnEt_2$ na presença de n-butanol (n-BuOH) resultaram em dois complexos monometálicos tricoordenados de zinco(II) $[Zn(L1)(OBU)]$ (C1) e $[Zn(L2)(OBU)]$ (C2) que foram caracterizados por análise elementar, FTIR e espectroscopia de 1H RMN e análise elementar CHN. As geometrias e estruturas dos dois complexos foram investigadas por cálculos DFT (B3LYP/LACV3P**). Os dois complexos sintetizados foram testados como iniciadores de ROP de L-lactídeo (LLA) a 180 °C utilizando razões molares LLA/Zn de 500, 1000 e 2500. **Resultados e Discussão:** As análises espectroscópicas confirmam as estruturas moleculares dos ligantes e complexos, bem como as análises elementares; ligantes e complexos foram obtidos com bons rendimentos químicos. As estruturas moleculares de C1 e C2 otimizadas por cálculos DFT e corroboram as estruturas propostas, apresentando parâmetros geométricos similares aos encontrados na literatura. Os dois complexos apresentaram boa atividade catalítica, resultando em conversões máximas entre 78-94% para os compostos monometálicos em 2 h. Os polilactídeos obtidos com os complexos fenóxi-imínicos de Zn(II) apresentaram M_n de até 109.100 g/mol, polidispersão relativamente baixa ($M_w/M_n = 1,2-2,0$) e alta estereorregularidade. **Conclusão:** As estruturas propostas dos complexos foram validadas por todas estas diferentes técnicas de caracterização. Em todas as estruturas, ocorreu a coordenação do cátion metálico de zinco(II) aos nitrogênios imínicos e aos oxigênios dos grupos fenolatos presentes nos ligantes. Completando a esfera de coordenação, constatou-se a coordenação do zinco(II) ao grupamento n-butóxido através do átomo de oxigênio. Todos os complexos apresentam tricoordenação do cátion metálico e a geometria de coordenação proposta para todos é trigonal plana. Aparentemente, o complexo que apresenta menor estereoe impedimento próximo ao centro metálico e maior distância de ligação M-OR (C2), promovem reações de polimerização mais rápidas, uma vez que o primeiro efeito está associado à etapa de coordenação e o segundo a etapa de inserção de monômero em reações do tipo ROP. Através dos resultados obtidos foi possível concluir que os poli(L-lactídeos) sintetizados a partir dos iniciadores aqui preparados apresentaram alta regularidade estrutural e baixos valores de polidispersão, evidenciados pela análise de GPC e pelas análises térmicas. **Palavras-chave:** L-

¹ UFRRJ, milenafaleiro@outlook.com

² UFRRJ, mravel4@yahoo.com.br

lactídeo, zinco, complexos, fenóxi-imina, polimerização.

PALAVRAS-CHAVE: L-lactídeo, zinco, complexos, fenóxi-imina, polimerização