

COMPLEXOS DE COBRE(II) COM BASES DE SCHIFF TRIDENTADAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DE ÉSTERES CÍCLICOS

**BRUNA HOLZ XAVIER¹; ROMINA PATRÍCIA FONSECA²; LUIZA HELENA SILVA
DA ROSA²; ALESSANDRA CAOVILLA²; ADRIANA CASTRO PINHEIRO³**

¹*Universidade Federal de Pelotas – brunaholzxavier@yahoo.com.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – luizahsr@gmail.com*

²*Universidade Federal do Rio Grande do Sul- alecaovilla@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas- adrianacastropinheiro@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O Polilactídeo (PLA) e a policaprolactona (PCL), polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, vêm sendo amplamente estudados como candidatos promissores a substituição parcial de polímeros obtidos à base de petróleo.

A crescente preocupação com a sustentabilidade global tem alavancado inúmeras possibilidades na preparação desses materiais poliméricos e, consequentemente, algumas perspectivas comerciais, relacionadas principalmente, à produção de materiais de embalagem e sistemas biomédicos têm surgido (CARPENTIER, 2009). Porém, apesar do interesse por estes polímeros ter crescido muito nos últimos anos, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais. A polimerização por abertura de anel (PAA) de ésteres cílicos é um dos métodos de produção desses materiais biodegradáveis e biocompatíveis com uma variedade potencialmente ampla de aplicações práticas (NIFANT'EV, 2017). Neste processo, o crescimento de cadeia ocorre com significativo controle com relação à massa molecular e à polidispersão (M_w/M_n) em comparação a outros processos de polimerização.

Nos últimos anos, diversas classes de catalisadores baseados em metais tais como magnésio (JONES, 2017), zinco (GIL, 2018), gálio (DAGOBORNE, 2017), e lantanídeos (SHEN, 2013) foram sintetizadas para se avaliar a influência de diferentes átomos doadores, fatores estéricos e eletrônicos sobre o processo de PAA de ésteres cílicos. Porém, complexos de Cu(II) ainda são pouco explorados. O cobre é conhecido como o terceiro metal mais abundante em humanos após o ferro e o zinco, sendo que os íons de cobre em sistemas biológicos são versáteis e cruciais para muitos processos biológicos. Compostos de Cu(II) contendo diferentes ligantes podem apresentar altas conversões em reações de PAA e diferentes microestruturas de polímeros vem sendo estudadas, alguns exemplos são mostrados na Figura 1.

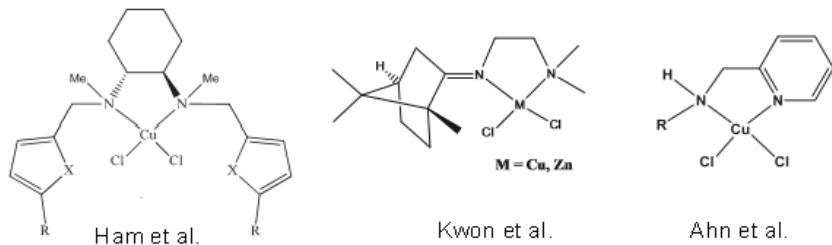


Figura 1. Exemplos de complexos de Cu(II) aplicados na PAA de ésteres cílicos.

Considerando os aspectos acima, reportamos neste trabalho a síntese e a caracterização de novos complexos de Cu(II) contendo ligantes tridentados amina-imina-fenolato com átomos doadores N, bem como a aplicação preliminar

dos complexos 2a -2d frente a reações de polimerização por abertura de anel do rac-lactídeo (rac-La) e da ϵ -caprolactona, os quais foram associados ao álcool benzílico (BnOH), que atua tanto como coiniciador quanto como agente de transferência de cadeia (ATC).

2. METODOLOGIA

Procedimentos Gerais

Reagentes comerciais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, N-feniletlenodiamina, 8-aminoquinolina 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído e 2-hidroxinaftaldeído foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação. O monômero ϵ -caprolactona foi obtido da Sigma-Aldrich, seco com CaH_2 , destilado e armazenado sob atmosfera inerte. Álcool benzílico (99%, Dinâmica) foi seco com CaH_2 sob atmosfera inerte, destilado por meio do sistema trap-a-trap e armazenado com peneira molecular de 4 Å (Aldrich). Monômero rac-La (Aldrich) foi purificado mediante uma recristalização em álcool isopropílico (80 °C), seguido por duas recristalizações em tolueno (100 °C). Após, esse monômero foi seco e armazenado em baixa temperatura sob atmosfera inerte. Os pré-ligantes $[\text{C}_9\text{H}_2\text{N}-8-(\text{N}=\text{CH})-2,4\text{-terc-butil}-2-(\text{HOC}_6\text{H}_2)]$ (1a), $[\text{Ph}(\text{NH})-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{N}=\text{CH})-2,4\text{-terc-butil}-2-(\text{HOC}_6\text{H}_2)]$ (1b), $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-8-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{HOC}_{10}\text{H}_6)]$ (1c) e $[\text{Ph}(\text{NH})-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{OHC}_{10}\text{H}_6)]$ (1d) foram preparados seguindo procedimentos descritos na literatura (CASAGRANDE JR., 2018).

Síntese dos Complexos de Cu(II)

$[\text{Cu}\{\text{C}_9\text{H}_2\text{N}-8-(\text{N}=\text{CH})-2,4\text{-terc-butil}-2-(\text{HOC}_6\text{H}_2)\}\text{Cl}]$ (2a): A uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,075 g, 0,44 mmol) em metanol (10 mL), mantida sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionada gota a gota uma solução do pré-ligante 1a (0,200 g, 0,44 mmol) em metanol (10 mL). A mistura reacional foi deixada a temperatura ambiente por 24 h com agitação constante. Então, a mistura reacional foi filtrada utilizando cânula filtro. O filtrado foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo 2a foi obtido como um sólido de cor laranja com rendimento de 75 % (0,150 g, 0,33 mmol). IV (ATR, cm^{-1}): ν 1610 (C=N).

$[\text{Cu}\{\text{Ph}(\text{NH})-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{N}=\text{CH})-2,4\text{-terc-butil}-2-(\text{HOC}_6\text{H}_2)\}\text{Cl}]$ (2b): Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para 2a, iniciando com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,075 g, 0,44 mmol) e 1b (0,200 g, 0,44 mmol). O complexo 2b foi obtido como um sólido de cor verde escuro, com rendimento de 79 % (0,156 g; 0,350 mmol). IV (ATR, cm^{-1}): ν 1618 (C=N).

$[\text{Cu}\{\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-8-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{HOC}_{10}\text{H}_6)\}\text{Cl}]$ (2c): Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para 2a, iniciando com uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,114 g, 0,67 mmol) em THF (10 mL), e 1c (0,200 g, 0,67 mmol) em THF (10 mL). O complexo 2c foi obtido como um sólido de cor marrom com rendimento de 84 % (0,168 g, 0,42 mmol).

$[\text{Cu}\{\text{Ph}(\text{NH})-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{OHC}_{10}\text{H}_6)\}\text{Cl}]$ (2d): Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para 2c, iniciando com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,117 g, 0,69 mmol) e 1d (0,200 g, 0,69 mmol). O complexo 2d foi obtido como um sólido de cor marrom com rendimento de 76 % (0,152 g, 0,39 mmol).

Procedimento de Polimerização

Em uma reação típica de polimerização do rac-lactídeo em solução, 2a–2d ($1,7 \times 10^{-2}$ mmol) foi adicionado a um Schlenk sob atmosfera de argônio. Tolueno 1,7 mL, $[\text{La}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ e álcool benzílico (solução 1,0 M em tolueno, $1,7 \times 10^{-2}$ mmol, 1 eq. vs. Cu) foram adicionados e a mistura reacional permaneceu em constante agitação a temperatura ambiente. Em seguida, rac-La (1,7 mmol, 100

eq. vs. Cu) foi rapidamente adicionado e o Schlenk foi fechado e imerso em banho de óleo pré-aquecido à temperatura desejada. A mistura reacional foi agitada por tempo apropriado para a formação do polímero. 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 THF). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN ¹H do produto bruto. Após, o polímero bruto foi dissolvido no mínimo de diclorometano e purificado por precipitação em 20 mL de pentano (3x). Por fim, foi filtrado, seco sob vácuo a 40 °C.

O processo de polimerização empregando o monômero ϵ -caprolactona foi realizado de forma similar ao descrito acima, exceto pela ausência de solvente (polimerização em massa). A mistura reacional foi imersa a 80 °C e agitada pelo tempo desejado (1 h ou 24 h).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos pré-ligantes 1a – 1d foi realizada através de uma reação de condensação entre uma amina primária e um aldeído (3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído ou 2-hidroxinaftaldeído) em refluxo de etanol por 24 h. Os pré-ligantes foram obtidos com rendimentos de 61-78% e caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN).

A rota geral de síntese para os novos complexos de Cu(II) a partir dos pré-ligantes amina-imina-fenolato é apresentada na Figura 2. Os complexos 2a – 2d foram isolados em bons rendimentos como sólidos com diferentes colorações, sendo caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Técnicas de caracterização por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível, análise elementar, espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray, difração de raios X e teoria da densidade funcional estão em andamento.

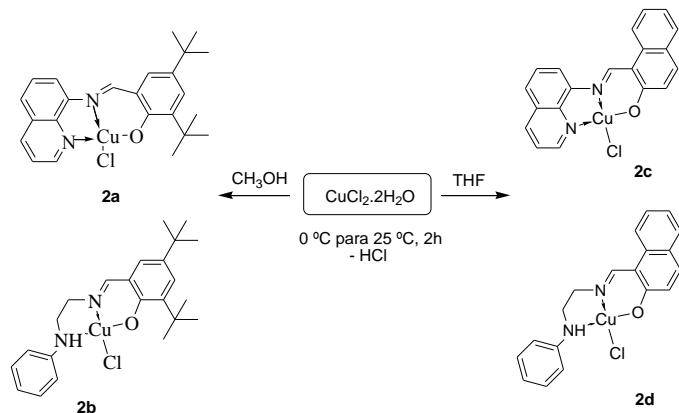


Figura 2. Esquema geral das reações de síntese dos complexos de Cu(II).

A PAA do monômero rac-La foi realizada utilizando-se, até o momento, os complexos 2a e 2b, associados ao álcool benzílico, em solução de tolueno a 80 °C. Os resultados obtidos apresentam conversão de 18-24 %. Reações em massa estão em andamento.

Reações de PAA do monômero ϵ -caprolactona foram realizadas empregando os complexos 2a-2d, associados ou não ao álcool benzílico, na ausência de solvente, a 80 °C por 1h ou 24 h. Os resultados representativos com esses sistemas estão resumidos na tabela 1. Os sistemas empregando o tempo de 24 h apresentaram altas conversões, chegando a 98 % (entrada 5).

Tabela I. Polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona promovida pelos catalisadores 2a -2d.^a

Entrada	Complexo	$[\epsilon\text{-CL}]_0$: $[\text{Cu}]_0$: $[\text{BnOH}]_0$	T (°C)	t (h)	Conv (%) ^b	M_n, teo ^c
1	2a	100:1:0	80	24	86	-
2	2a	100:1:1	80	24	-	-
3	2b	100:1:0	80	24	96	10960
4	2b	100:1:1	80	24	95	10950
5	2c	100:1:0	80	24	98	11415
6	2c	100:1:1	80	24	86	9925
7	2c	100:1:1	80	1	-	-
8	2d	100:1:0	80	24	75	8560
9	2d	100:1:1	80	24	86	9925
10	2d	100:1:1	80	1	-	-

^aCondições gerais: $[\epsilon\text{-CL}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e M_n em g mol^{-1} . ^bConversão do monômero determinado por RMN ^1H da mistura reacional logo após o término da reação. ^c M_n teórica calculada considerando uma cadeia polimérica por centro metálico, a partir da fórmula: $M_n, \text{teo} = [\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{OH}]_0 \times \text{conversão do monômero} \times M_n, \epsilon + M_n, \text{OH}$, com $M_n, \epsilon = 114,14 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_n, \text{OH} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$.

4. CONCLUSÕES

Foram preparados quatro novos complexos de Cu(II) contendo ligantes amina-imina-fenolato. Os complexos foram isolados com altos rendimentos e suas estruturas estão sendo investigadas. Em estudos preliminares, os novos complexos foram eficientes nas reações de PAA da ϵ -caprolactona, chegando a conversões de 98 % em 24 horas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Mahrova, T. V.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A.; Ajellal, N.; Carpentier, J.-F. Yttrium complexes supported by linked bis(amide) ligand: synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of cyclic esters. **Inorganic Chemistry**, v.48, p. 4258-4266, 2009.
- lvchenko, P.V.; Shlyakhtin, A.V.; Nifant'ev, I.E. Ring-opening polymerization of glycolide and *rac*-lactide, catalyzed by aryloxy magnesium complexes: DFT study of reaction profile and stereocontrol mechanism. **Mendeleev Communications**, v.27, p. 278-280, 2017.
- H. C. Quilter, R. H. Drewitt, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, M. D. Jones, J. Synthesis of Li(I), Zn(II) and Mg(II) complexes of amine bis(phenolates) and their exploitation for the ring opening polymerisation of *rac*-lactide. **Journal Organometallic Chemistry**, v.848, p. 325-331, 2017.
- Caovilla, A.; Juliana S.Penning, J.S.; Adriana C.Pinheiro, A.C.; Hild, F.; Stieler, R.; Dagorne, S.;Casagrande, O.L.; Gil, M.P. Zinc bis-pyrrolide-imine complexes: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.863, p. 95-101, 2018.
- D. Specklin, C. Fliedel, F. Hild, S. Mameri, L. Karmazin, C. Baillyc, S. Dagorne, Mononuclear salen-gallium complexes for iso-selective ring-opening polymerization (ROP) of *rac*-lactide. **Dalton Transactions**, v.46, p.12824-12834, 2017.
- De Oliveira, L.L.; Da Silva, S.M.; Casagrande, A.C.A.; Stieler, R. Synthesis and characterization of Ni (II) complexes supported by phenoxy/naphthoxy-imine ligands with pendant N- and O-donor groups and their use in ethylene oligomerization. **Applied Organometallic Chemistry**, v.32, p. e4414-4427, 2018.