

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

**POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO CARBONATO CÍCLICO  
5-ALIL-1,3-DIOXAN-2-ONA UTILIZANDO DIFERENTES  
INICIADORES/CATALISADORES**

Alessandra Caovilla

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, Dezembro.

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

**POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO CARBONATO CÍCLICO  
5-ALIL-1,3-DIOXAN-2-ONA UTILIZANDO DIFERENTES  
INICIADORES/CATALISADORES**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre  
2012

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho...*

*...a Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoa e capacita  
para tudo aquilo que Ele me destina.*

*... aos meus pais, Odir e Isabel, que por uma vida de dedicação, amor e  
trabalho sempre possibilitaram a suas filhas a oportunidade de realizar  
seus sonhos e conquistas.*

*... e à minha irmã Marcela, por tudo que ela representa para mim e por  
me trazer ao “Mundo da Química”.*

*É pelos ensinamentos e conselhos de vocês que tenho certeza  
que escolhi o caminho certo. Obrigada!*

## AGRADECIMENTOS

A realização dessa dissertação marca o fim de mais uma etapa importante da minha vida. Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de forma decisiva para a sua concretização. Dizer que “eu não poderia ter feito esse trabalho sem vocês” é a mais pura expressão da verdade!

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil que aceitou me orientar e que com seu tempo, conhecimento e talento compartilhou comigo sua experiência. Também agradeço por responder com tanta paciência, exatidão e entusiasmo às miríades de perguntas que lhe fiz. Muito obrigado pela confiança, ensinamentos e pelo projeto. Gosto muito do que faço!

Aos Professores Dr. Aloir Antonio Merlo, Prof. Dr. Dennis Russowsky, Prof. Dr. Eduardo Rolim de Oliveira, Prof. Dr. José Eduardo Damas Martins e Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider que me inspiraram com muitos debates e discussões mecánísticas.

A banca de qualificação, Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rosane Michele Duarte Soares (UFRGS) e ao Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (PPGQ/UFRGS) pelas valiosas críticas, discussões e sugestões que contribuíram para tornar este trabalho melhor.

A banca examinadora composta pelos professores: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rosane Michele Duarte Soares (UFRGS), Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (PPGQ/UFRGS) e Prof. Dr. Osvaldo Lázaro Casagrande Jr. (PPGQ/UFRGS), agradeço as contribuições dadas e pela extrema competência na avaliação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jean François Carpentier e Dra. Sophie M. Guillaume que contribuíram na discussão dos resultados.

A Prof<sup>ª</sup>. Dra. Adriana Casagrande que faz parte do grupo de pesquisa do laboratório.

Meu MUITO OBRIGADO também deve ser dedicado a outros membros da minha família, que tanto fizeram por mim que não sei por onde começar: ao meu Cunhado, Bauer Ferrera, pela amizade, carinho, companheirismo, por ficar “pegando no meu pé” e etc. Apesar de ser pouco o tempo de convívio, sei que será da família e que sempre poderei contar com você. Te adoro muito! A minha gatinha Bibi, pela companhia e descontração, por estudar comigo, espalhar meu material, dormir e pular sobre o meu computador (algumas vezes desconfigurando meus arquivos). Você é a minha princesa! Novamente, devo profundos agradecimentos a minha irmã, Marcela,

por sempre me motivar a conquistas maiores e por suas ideias brilhantes, das quais sempre me beneficieei; também pelo tempo roubado para poder aperfeiçoar, ou ao menos rever obsessivamente, este trabalho. Além disso, quero registrar todo meu carinho e gratidão a toda a minha família, próxima ou distante, especialmente a minha avó Carmelinda Caovilla.

Ao longo desses dois anos, são muitas as pessoas a quem eu gostaria de agradecer pela ajuda. Precisei de velhos amigos, de novos amigos e de colegas de todas as partes – e eles não me decepcionaram.

As minhas grandes e inesquecíveis amigas do pensionato (“Irmãs em Cristo”), Aline Cunha (que me ajuda tanto!!), Maria Emília F. de Barba, Flávia Corvello, Camila B. Consoni, Paula Veronesi e Mariana Schneider. Cada uma com seu jeito e suas opiniões, intuitivamente alternam o papel de amiga e de “mãe”, sobretudo nos dias mais difíceis. Vocês são a minha família aqui, e é um privilégio sem o qual eu não poderia viver. Claro, que incluo vocês, Mateus Davoglio, Marcelo Z. Baumgarten e Rafael R. B. Pereira.

Ao meu melhor amigo, Jonnatan Julival, agradeço o carinho, as conversas descontraídas, por sempre me incentivar, me escutar e aconselhar em todos os sentidos.

A Maria Carolina Esmelindro Rodrigues pela amizade que vou levar para sempre e por todos os outros ensinamentos. Também incluo a sua família, que sempre lembram de mim em suas orações.

Aos meus amigos do laboratório K-208B, Kácris Matos, Jorge Ferreira Junior, Adão L. Bergamo, Nayara Prado, Fernando S. Gomes, Adriana Pinheiro, Lucilene L. Oliveira, Anike Virgili, Júlia Blauth, Adriana Steinmetz, Daniele T. Teixeira e Mateus Motke, agradeço a amizade, a troca de experiência, companheirismo e alegrias que tornaram o ambiente de trabalho muito agradável. Em especial ao Rafael Pavão das Chagas, Jorge Milani e a Joice Klitzke por toda a ajuda e paciência em me explicar várias dúvidas, também a amizade e... Todos vocês são simplesmente o máximo!

A Dra. Ana Helena Ulbrich Nena que, além da amizade, agradeço por me ensinar a lidar com a linha de vácuo, a destilar solventes e muitas outras atividades do laboratório.

Agradeço ao meu “IC”, Raony S. Flores, por me ajudar no desenvolvimento do trabalho, também pelo companheirismo e amizade. Você é um ótimo amigo! Ao Alexandre Lopes que participou no início do projeto. Também não posso esquecer os “ICs” que passaram pelo laboratório ao longo desses dois anos, Roberta Campedelli,

Rafael Japur, Flávia Clemente, Diogo L. Marques, Luciana Kray e Kauana Mello, foi um prazer conhecê-los, uns mais... outros menos, mas todos importantes.

A Mariana Bach, Edson Comin, Gislene Zehetmeyer, Cláudia Fontoura e Vinícius Pistor pelos momentos de estudo, discussões sobre polímeros e policarbonatos, análises, disponibilidade em sempre me ajudar, e com certeza todos os outros momentos de diversão e papos “jogados fora”.

As amigas Daniela Fachini e Carolina Z. Guerra pelos momentos de estudo e o mais importante, por estarem presentes em muitos momentos de diversão que fizeram esses dois anos se tornarem muito mais divertidos. Sei que sempre poderei contar com vocês!

A todos os outros amigos do K1 e K2 que também fazem parte disso.

A Olavína e a Isabel agradeço por sempre me escutar, aconselhar e me acalmar. As palavras de vocês sempre fizeram que eu continua-se a tendo força para alcançar meu objetivo. É muito bom poder contar com vocês.

E a centenas de outras pessoas que deixei de mencionar, mas de quem não gosto menos – OBRIGADO!!

E por fim, como escrito em os Botões de Napoleão por Penny Le Couteur e Jay Burreson, *“é preciso agradecer a engenhosidade dos químicos que nos precederam. Sem seus esforços, nunca teríamos experimentado o entendimento e a fascinação que constituem a alegria da química.”*

*“Peça a Deus que  
abençoe seus planos  
e eles darão certo.”*

*Pv.16:3*

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Polímeros biodegradáveis.....	4
2.2. Policarbonatos.....	5
2.2.1. Preparação de carbonatos cíclicos.....	8
2.3. Processos de polimerização.....	11
2.3.1. Polimerização Imortal.....	13
2.3.2. Polimerização Viva.....	16
2.3.3. Diferenças entre a Polimerização Viva e a Polimerização Imortal.....	18
2.4. Catalisadores.....	19
2.4.1. Reações de polimerização com catalisadores orgânicos.....	19
2.4.2. Reações de polimerização com catalisadores contendo metal.....	37
2.5. Mecanismos de polimerização.....	49
2.5.1. Mecanismo de reação para os catalisadores orgânicos DMAP, TBD e DBU.....	49
2.5.2. Mecanismos para a polimerização com os catalisadores $[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{SiMe}_3)_2]$ e $\text{Al}(\text{OTf})_3$ .....	54
3. OBJETIVOS.....	58
3.1. Objetivo geral.....	58

3.2. Objetivos específicos .....	58
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	59
4.1. Procedimentos gerais .....	59
4.2. Síntese do monômero.....	60
4.2.1. Síntese do 2-alilpropano-1,3-diol .....	60
4.2.2. Síntese do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA).....	61
4.3. Procedimento geral de polimerização.....	61
4.3.1. Obtenção do polímero P(TMCA) em massa .....	61
4.3.2. Obtenção do polímero P(TMCA) em solução.....	62
4.3.3. Purificação do polímero P(TMCA).....	63
4.4. Técnicas de caracterização.....	63
4.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	63
4.4.2. Cromatografia de Permeação a Gel (GPC).....	63
4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	64
4.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	64
4.4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) .....	64
4.4.6. Análise Elementar.....	65
4.4.7. Cálculos de conversão, massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ ) e massa molar RMN ( $\bar{M}_{nRMN}$ ).....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
5.1. Síntese e caracterização do monômero .....	69
5.1.1. Síntese e caracterização do 2-alilpropano-1,3-diol.....	69
5.1.2. Síntese e caracterização do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona.....	73
5.2. Reações de polimerização por abertura de anel (ROP) .....	76
5.2.1. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 4-dimetilamino piridina (DMAP) .....	78
5.2.2. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD).....	85

5.2.3. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU).....	90
2.2.4. Polimerização do TMCA com o catalisador organometálico [(BDI <sup>iPr</sup> )Zn(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )].....	93
2.2.5. Polimerização do TMCA com o catalisador Ácido de Lewis Triflato de Alumínio Al(OTf) <sub>3</sub> .....	98
2.2.6. Caracterização dos polímeros obtidos.....	102
2.2.6.1. Terminação da cadeia polimérica .....	102
2.2.6.2. Análises das propriedades térmicas dos polímeros.....	105
6. CONCLUSÕES .....	108
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	110
8. ANEXOS.....	119

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Figura adaptada da estrutura de alguns policarbonatos aromáticos e alifáticos importantes. ....	6
<b>Figura 2.</b> Métodos de obtenção de carbonatos cíclicos. ....	9
<b>Figura 3.</b> Alguns monômeros cíclicos de seis e sete membros obtidos a partir de fontes renováveis.....	10
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática para as reações secundárias de transesterificação intramoleculares e intermoleculares. ....	12
<b>Figura 5.</b> Representação do complexo de alumínio porfirina (TPPAIX), onde X = Cl ou OR.....	14
<b>Figura 6.</b> Polimerização do epóxido por um complexo de alumínio porfirina, TPPAICl, associada ao metanol (R = H).....	14
<b>Figura 7.</b> Espécie em crescimento do epóxido na presença do sistema catalítico TPPAICl-MeOH. ....	15
<b>Figura 8.</b> Oligômeros e polímeros com finais funcionalizados sintetizados através da Polimerização Imortal.....	16
<b>Figura 9.</b> Modelo adaptado da diferença entre a polimerização por abertura de anel <i>viva</i> e <i>imortal</i> . ....	18
<b>Figura 10.</b> Estrutura de várias aminas terciárias alifáticas. ....	22
<b>Figura 11.</b> Mecanismo proposto para a reação de acilação catalisada pela base 4-(dimetilamino)piridina (DMAP). ....	23
<b>Figura 12.</b> Estrutura do catalisador 4-pirrolidinapiridina (PPY).....	24
<b>Figura 13.</b> Estrutura dos catalisadores fosfinas. ....	26
<b>Figura 14.</b> Estruturas dos catalisadores fosfazanos BEMP e P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu. ....	27
<b>Figura 15.</b> Estruturas das guanidinas (a) TBD (1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano) e (b) MTBD (7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano). ....	29
<b>Figura 16.</b> Estrutura do catalisador 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). ....	32
<b>Figura 17.</b> Estrutura dos catalisadores carbenos N-heterocíclicos. ....	35
<b>Figura 18.</b> Estrutura das tiuréias empregadas por Hedrick.....	36
<b>Figura 19.</b> Estrutura dos carbonatos cíclicos MTC-OBn, MTC-Q e MTC-bocG. ....	37
<b>Figura 20.</b> Estrutura dos complexos de alumínio e zinco suportados com ligante quelato bis(imino)aril NCN.....	38
<b>Figura 21.</b> Estrutura do complexo de alumínio [(MMPEP)Al(μ-OBn)] <sub>2</sub> .....	39

<b>Figura 22.</b> Estrutura do complexo de índio dinuclear contendo um ligante diamonofenoxi quirais.....	39
<b>Figura 23.</b> Estrutura do complexo de ítrio contendo ligante tetradentado amino-alcóxido bis(fenolato).....	40
<b>Figura 24.</b> Estrutura do complexo alquil <i>O,N,N,O</i> -tetradentado salan lutécio.....	41
Figura 25. Estrutura dos complexos do tipo $[Ln(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2(OR)$ onde Ln = Y, Nd, Sm, Lu e OR = <i>OtBu</i> e <i>OiPr</i> .....	42
<b>Figura 26.</b> Estrutura do complexo de Zn com ligante fenolato.....	43
<b>Figura 27.</b> Estrutura do complexo de Zn com ligante bidentado $\beta$ -diiminato (BDI). ...	43
<b>Figura 28.</b> Mecanismo de monômero ativado para catalisador orgânico 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).....	50
<b>Figura 29.</b> Mecanismo de base-geral para a ROP de lactídeo com o catalisador orgânico 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).....	50
<b>Figura 30.</b> Mecanismo nucleofílico para a ativação simultânea do monômero e do iniciador proposto para o catalisador orgânico TBD.....	51
<b>Figura 31.</b> Reação de transferência de acila.....	52
<b>Figura 32.</b> Mecanismo de ligação de hidrogênio para a ativação simultânea do monômero e do iniciador proposto para o catalisador orgânico TBD.....	52
<b>Figura 33.</b> Mecanismo base geral/cadeia final ou ativação do álcool com o catalisador DBU.....	53
<b>Figura 34.</b> Representação do mecanismo de coordenação-inserção para a iROP de ésteres cíclicos mediada por sistema $\{L\}M-Nu/ROH$ .....	55
<b>Figura 35.</b> Representação esquemática da síntese do H-PTMC-OR a partir de $A(OTf)_3$ -álcool iROP do TMC.....	56
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN de $^1H$ do polímero bruto sintetizado via ROP, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da conversão (entrada 32).....	66
<b>Figura 37.</b> Espectros de RMN de $^1H$ dos polímeros sintetizados via ROP, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da $\bar{M}_{nMRN}$ : (a) amostra com álcool isopropílico e (b) amostra com álcool benzílico (entradas 20 e 41). ....	68
<b>Figura 38.</b> Síntese do monômero 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA).....	69
<b>Figura 39.</b> Mecanismo de reação adaptado para a obtenção do 2-alilpropano-1,3-diol.....	70
<b>Figura 40.</b> Espectro de RMN $^1H$ do 2-alilpropano-1,3-diol (300 MHz, $CDCl_3$ ).....	71

<b>Figura 41.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 2-alilpropano-1,3-diol (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). .....	72
<b>Figura 42.</b> Espectro de IV do 2-alilpropano-1,3-diol (suporte de $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ). .....	73
<b>Figura 43.</b> Mecanismo de reação adaptado para a obtenção do monômero 5-alil-1,3-dioxan-2-ona. ....	74
<b>Figura 44.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (a) e $^{13}\text{C}$ (b) do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ). .....	75
<b>Figura 45.</b> Espectro de IV do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (suporte de $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ). .....	76
<b>Figura 46.</b> Representação do P(TMCA), catalisadores e iniciador/agentes de transferência. ....	77
<b>Figura 47.</b> Mecanismo de monômero ativado adaptado para a ROP do TMCA com o sistema DMAP-álcool, onde o álcool pode ser <i>i</i> POH ou BnOH. ....	82
<b>Figura 48.</b> Mecanismo de monômero ativado adaptado para a ROP do TMCA com o catalisador DMAP na ausência de uma fonte prótica. ....	84
<b>Figura 49.</b> Mecanismo de base geral adaptado para a ROP do TMCA com o sistema catalisador-álcool, onde o álcool pode ser <i>i</i> POH ou BnOH. ....	85
<b>Figura 50.</b> Mecanismo de ativação do monômero e da cadeia final por ligação de hidrogênio adaptado para a ROP do TMCA para o sistema TBD-álcool, onde o álcool pode ser <i>i</i> POH ou BnOH. ....	89
<b>Figura 51.</b> Mecanismo de ativação do monômero adaptado para a ROP do TMCA com o catalisador TBD sem a presença de iniciador/agente de transferência. ....	90
<b>Figura 52.</b> Mecanismo de ativação do álcool e cadeia final adaptado para a ROP do TMCA com o sistema DBU-BnOH. ....	93
<b>Figura 53.</b> Mecanismo de coordenação-inserção adaptado para a ROP catalisada por complexo contendo metal. ....	96
<b>Figura 54.</b> Mecanismo de coordenação-inserção adaptado para a ROP do TMCA com o sistema $[(\text{BDI}^{\text{Pr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]\text{-BnOH}$ . ....	97
<b>Figura 55.</b> Mecanismo de monômero ativado adaptado para a <i>i</i> ROP do TMCA com o sistema $\text{Al}(\text{OTf})_3\text{-BnOH}$ . ....	101
<b>Figura 56.</b> Estrutura e RMN de $^1\text{H}$ do polímero obtido com o álcool isopropílico referente a entrada 20 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz). ....	102
<b>Figura 57.</b> Estrutura e RMN de $^1\text{H}$ do polímero obtido com o álcool benzílico referente a entrada 41 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz). ....	103

<b>Figura 58.</b> Curvas do DSC e do polímero H-PTMCA-OX onde X = OiPr ou OBn (Tabela 3, amostras 17 ( $\bar{M}_n = 8905 \text{ g mol}^{-1}$ ) e 25 ( $\bar{M}_n = 2522 \text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente).....	106
<b>Figura 59.</b> Curvas do TGA do polímero H-PTMCA-OX onde X = OiPr ou OBn (Tabela 3, amostras 17 ( $\bar{M}_n = 8905 \text{ g mol}^{-1}$ ) e 25 ( $\bar{M}_n = 2522 \text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente).....	107
<b>Figura 60.</b> Espectro de IV do polímero obtido com o catalisador DMAP na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 12 (suporte de KBr, $\text{cm}^{-1}$ ).....	122
<b>Figura 61.</b> Espectro de IV do polímero obtido com o catalisador TBD na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 33 (suporte de KBr, $\text{cm}^{-1}$ ).....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reagentes utilizados e procedimentos de purificação. ....	59
<b>Tabela 2.</b> Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador DMAP na presença ou na ausência de diferentes iniciador/agentes de transferência de cadeia. ....	79
<b>Tabela 3.</b> Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador TBD na presença ou na ausência de diferentes iniciador/agentes de transferência de cadeia. ....	87
<b>Tabela 4.</b> Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador DBU na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência. ....	92
<b>Tabela 5.</b> Polimerização em massa ou em solução do TMCA utilizando o sistema iniciador [(BDI)Zn(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )/BnOH. ....	95
<b>Tabela 6.</b> Polimerização Imortal em massa ou em solução do TMCA utilizando o sistema iniciador Al(OTf) <sub>3</sub> /BnOH.....	99
<b>Tabela 7.</b> Quantidades de catalisador, álcool e tolueno utilizado em cada razão experimental para a polimerização em massa do TMCA.....	119
<b>Tabela 8.</b> Quantidades de monômero, catalisador, álcool e tolueno utilizado em cada razão experimental para a polimerização em solução do TMCA.....	120
<b>Tabela 9.</b> Dados da Análise Elementar de CHN dos polímeros obtidos com os catalisadores orgânicos DMAP e TBD na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 12 e 33, respectivamente.....	121

## LISTA DE ABREVIATURAS

ROP – Polimerização por Abertura de Anel

iROP – Polimerização Imortal por Abertura de Anel

H – hidrogênio

H<sub>p</sub> – hidrogênio do polímero

H<sub>m</sub> – hidrogênio do monômero

C – carbono

N – nitrogênio

Cl - cloro

Ca – cálcio

Bi – bismuto

Lu – lutécio

Sc – escândio

Al – alumínio

Zn – zinco

In – índio

Y – ítrio

Nd – neodímio

Sm – samário

Ln – lantanídeo

CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono

DMAP – 4-(dimetilamino)piridina

DMAP-iPOH – sistema catalisador/iniciador (4-(dimetilamino)piridina/álcool isopropílico)

DMAP-BnOH – sistema catalisador/iniciador (4-(dimetilamino)piridina/álcool benzílico)

DMAP-TMCA – molécula ativada (4-(dimetilamino)piridina/5-alil-1,3-dioxan-2-ona)

DMAP-TMCA-OR – espécie em crescimento (base/monômero/álcool)

DMAEB – 2-(dimetilamino)etil benzoato

DMAE – 2-(dimetilamino)etanol

TBD – 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

TBD-BnOH – sistema catalisador/iniciador (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno/álcool benzílico)

TBD-TMCA – espécie em crescimento (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno/5-alil-1,3-dioxan-2-ona)

MTBD – *N*-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

DBU – 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno

DBU-BnOH – sistema catalisador/iniciador (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno/álcool benzílico)

DBU-TMCA – espécie em crescimento (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno/5-alil-1,3-dioxan-2-ona)

BEMP – 2-*tert*-butilimino-2-dietilamino-1,3,2--diazafosforino

P<sub>1</sub>-*t*-Bu – triamida *N'*-*tert*-butil-*N,N,N',N'',N''*-hexametilfosforimídico

TEA – trietilamina

TEA – tri-(2-hidroxietil)amina

TMEDA – *N,N,N,N*-tetrametilenodiamina

PMDTA – 1,1,4,7,7-pentametildietiltriamina

PPY – 4-pirrolidinapiridina

P(*n*-Bu)<sub>3</sub> – tributilfosfina

P(*tert*-Bu)<sub>3</sub> – tri-*tert*-butilfosfina

PhPMe<sub>2</sub> – fenildimetilfosfina

Ph<sub>2</sub>PMe – difenilmetilfosfina

PPh<sub>3</sub> – trifenilfosfina

P(MeO)<sub>3</sub> – trimetoxifosfina

TU – 1-(3,5-bis-trifluormetil-fenil)-3-ciclohexil-tiuréia

NHCs – carbenos N-heterocíclicos

(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)/OTf - trifluormetanosulfonato ou triflato

HOTf – ácido trifluormetanossulfônio

MeOTf – metil trifluormetanossulfonato

Ln(OTf)<sub>n</sub> – triflato de lantanídeo

M(OTf)<sub>n</sub> – metal triflato

Bi(OTf)<sub>3</sub> – triflato de bismuto

Ca(OTf)<sub>2</sub> – triflato de cálcio

Sc(OTf)<sub>3</sub> – triflato de escândio

Sn(OTf)<sub>2</sub> – triflato de estanho

Zn(OTf)<sub>2</sub> – triflato de zinco

Al(OTf)<sub>3</sub> – triflato de alumínio

$\text{Al}(\text{OTf})_3\text{-BnOH}$  – sistema catalisador/iniciador (triflato de alumínio/álcool benzílico)  
 $\text{Al}(\text{OTf})_3\text{-BnOH}$  – espécie em crescimento (triflato de alumínio/5-alil-1,3-dioxan-2ona)  
 $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  – isopropóxido de alumínio  
 $\text{HCl}$  – ácido clorídrico  
 $\text{Et}_2\text{O}$  – éter dietílico  
 $\text{HCl.Et}_2\text{O}$  – solução de ácido clorídrico em éter dietílico  
 $\text{TPPAIAlCl}$  – cloreto de tetrafenilporfinatoalumínio  
 $[(\text{BDI})\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]]$  – complexo de Zn com ligante bidentado  $\beta$ -diiminato  
 $[(\text{BDI})\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{-BnOH}$  – sistema catalisador/iniciador (complexo de Zn com ligante bidentado  $\beta$ -diiminato/álcool benzílico)  
 $(\text{BDI}^{i\text{Pr}})$  – 2-((2,6-diisopropilfenil)amido)-4-((2,6,-diisopropilfenil)-imino)-2-penteno  
 $(\text{SiMe}_3)_2$  – trimetilsilano  
 $\text{MMPEP-H}_2$  – 2,2'-metilenobis(4,6-di(1-metil-1-feniletil)fenol)  
 $[(\text{NNO})\text{InCl}]_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OEt})$  – complexo de índio dinuclear contendo ligante quirál  
 $[\{\text{ONOO}^{\text{R}}\}\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2(\text{THF})]]$  – complexo de ítrio contendo ligante tetradentado amino-alcóxido bis(fenolato) bis(imino)aril  
 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  – complexo clorotristrifetilfosfinoródio (I)  
 $\text{NCN}$  – ligante quelato  
 $\text{LA}$  – lactídeo  
 $\text{BBL}$  –  $\beta$ -butirolactona  
*rac*- $\text{BBL}$  – *rac*- $\beta$ -butirolactona  
 $\text{VL}$  –  $\delta$ -valerolactona  
 $\text{CL}$  –  $\epsilon$ -caprolactona  
 $\text{MLABe}$  – benzilmalolactona  
 $\text{PDL}$  –  $\omega$ -pentadecalactona  
 $\text{TMCA}$  – 5-alil-1,3-dioxan-2-ona  
 $\text{TMC}$  – carbonato de trimetileno  
 $\text{TMC}(\text{OMe})_2$  – 2,2- dimetoxitrimetileno carbonato  
 $\text{BTMC}$  – 3-benziloxitrimetileno carbonato  
 $\text{DMTMC}$  – 3,3-dimetoxitrimetileno carbonato  
 $\alpha\text{-MeTMC}$  – *rac*-4-metil-1,3-dioxepan-2-ona ou  $\alpha$ -metil-trimetileno carbonato  
 $7\text{CC}$  – 1,3-dioxepan-2-ona  
 $\alpha\text{-Me}7\text{CC}$  – 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona

B-Me7CC – 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona  
MAC – 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona  
MTC-OBn – carbonato cíclico benzil-funcionalizado  
NBC – 5,5-(biciclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-ilideno)-1,3-dioxan-2-ona  
AB<sub>2</sub> – 5-{3-[(2-hidroxi)etil]propoxi}-1,3-dioxan-2-ona  
AzDxO – 5,5-bis(azidometil)-1,3-dioxan-2-ona  
65CCP – 5-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona  
mCPBA – ácido 3-cloroperbenzóico  
PS – poliestireno  
mPEG – poli(etileno glicol)  
PEO – poli(óxido de etileno)  
PEB – polibutadieno  
NGE – naftil glicidiléter  
PLA – poli(ácido lactídeo)  
PCL – poli(caprolactona)  
PHB – poli(3-hidroxibutirato)  
PTMCA – policarbonato com substituinte alila  
PTMC – politrimetileno carbonato  
H-P(TMCA)-OiPr – policarbonato obtido com álcool isopropílico  
H-P(TMCA)-OBn – policarbonato obtido com álcool benzílico  
H-PTMC-OR – politrimetileno carbonato obtido com um álcool  
H-PTMCA-OR – policarbonato obtido com um álcool  
H-PMLABe-OBn – poli( $\beta$ -benzilmaloctonato)  
P65CCP – poli(5-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona)  
H<sub>2</sub>O – água  
THF – tetraidrofurano  
bis-MPA – bis(metiol)propiônico  
MeOH – metanol  
EtOH – etanol  
iPOH – álcool isopropílico  
BnOH – álcool benzílico  
sBuOH – 2-butanol  
MVOH – 3-buten-2-ol  
BrPhOH – 4-bromofenol

CF<sub>3</sub>BnOH – 4-(trifluormetil)benzílico  
Cl<sub>3</sub>COH - triclorometanol  
GLY – glicerol  
PPD – 1,3-propanodiol  
BDM – 1,4-benzeno-dimetanol  
ROH – qualquer tipo de álcool  
OR – qualquer tipo de álcool  
OH – grupo álcool  
OtBu – terc-butóxi  
OiPr – iso-propóxi  
O-C(O)O – ligação oxigênio-acil  
TMOSC – 2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-2,5-disilaciclopentano  
D3 – hexametilciclotrisiloxana  
HASPO-1 – 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano 2-óxido  
OsO<sub>4</sub> – tetróxido de ósmio  
NMO – 4-metilmorfolina-*N*-óxido  
DHA – 1,3-dihidroxiacetona  
NaOEt – etóxido de sódio  
LiAlH<sub>4</sub> – hidreto de lítio e alumínio  
MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O – sulfato de magnésio monohidratado  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – sulfato de sódio  
KBr – brometo de potássio  
TMS – tetrametilsilano  
 $\bar{M}_w$  – massa molar média em massa  
 $\bar{M}_n$  – massa molar média em número  
 $\bar{M}_{nteo}$  – massa molar calculada a partir do RMN de <sup>1</sup>H do polímero bruto  
 $\bar{M}_{nRMN}$  – massa molar calculada a partir do RMN de <sup>1</sup>H do polímero purificado  
 $\bar{M}_{nGPC}$  – massa molar obtida experimentalmente a partir da análise de Cromatografia de Permeação a Gel  
B<sup>-</sup> – representação da base antipirina  
R – representação do grupo alila  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – diclorometano  
CDCl<sub>3</sub> – clorofórmio deuterado

DMF – dimetilformamida

RMN  $^1\text{H}$  – Espectroscopia de Ressonância Magnética de Próton

RMN  $^{13}\text{C}$  – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$

GPC – Cromatografia de Permeação a Gel

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

IV – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

TOF – Frequência de rotação

## RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a Polimerização Viva e Imortal por abertura de anel (ROP) do carbonato cíclico contendo um substituinte alila chamado de 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA).

A primeira etapa deste trabalho consistiu no preparo do monômero. A síntese foi realizada a partir da redução do dimetilalilmalonato, obtendo-se o diol que em seguida, foi reagido com trifosgênio na presença de antipirina fornecendo o TMCA.

A etapa seguinte foi a polimerização por abertura de anel deste carbonato sintetizado que foi realizada utilizando os organocatalisadores 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazobicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU), o organometálico de zinco contendo ligante bidentado  $\beta$ -diiminato [(BDI)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (BDI<sup>*i*Pr</sup> – 2-((2,6-diisopropilfenil))amido)-4-((2,6-diisopropilfenil)-imino)-2-penteno) e o ácido de Lewis Al(OTf)<sub>3</sub>, combinados ao álcool isopropílico e ao álcool benzílico que atuam tanto como iniciadores como agentes de transferência de cadeia. Reações na ausência do álcool também foram realizadas a fim de testar a habilidade desses catalisadores em efetuar a abertura do anel. Estudos relacionados ao efeito da temperatura, concentração de monômero/iniciador e tempo de reação foram efetuados. A caracterização dos polímeros obtidos foi realizada por análises de RMN <sup>1</sup>H, GPC, DSC e TGA.

Independente do processo de ROP ser Vivo ou Imortal, os experimentos realizados neste trabalho demonstram ser possível a obtenção de policarbonatos usando as três classes de catalisadores, associadas aos álcoois *i*POH, BnOH, e na ausência destes, em condições brandas de reação. Porém, ficou evidente que o aumento da quantidade de álcool demonstra levar a diminuição do tempo de reação, a temperatura de 60 °C, independente da razão de estudo.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and living and immortal ring-opening polymerization (ROP) of cyclic carbonate containing the allyl substituent 5-allyl-1,3-dioxan-2-one (TMCA).

The first stage of this work consisted in preparation of the monomer. The synthesis was performed from the reduction of dimethylallylmalonate, obtaining the diol that was then reacted with triphosgene in the presence of antipyrine providing the TMCA.

The next step was the ring-opening polymerization of TMCA employing three different classes of catalysts: 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), the 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) and the 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) as organocatalysts; [(BDI)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (BDI<sup>*i*Pr</sup> - 2-[(2,6-diisopropylphenyl)amido]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)-imino-2-pentene] as an organometallic complex and the Al(OTf)<sub>3</sub> as Lewis acid. These catalysts combined with isopropyl alcohol and benzyl alcohol act as both initiator and chain transfer agent. Reactions in the absence of alcohol were also performed to test the ability of these catalysts to affect polymerization by ring-opening. Studies related to the effect of temperature, concentration of monomer/initiator and reaction time were also performed. The characterization of the polymers was performed by <sup>1</sup>H NMR, GPC, DSC and TGA.

Independent of the process of ROP be alive or immortal, the experiments performed in this study show that it is possible to obtain polycarbonates using the three classes of catalysts, associated with *i*POH or BnOH alcohols or not, under mild conditions reactions. However, it's evident that increasing the amount of alcohol also decreased reaction time, temperature 60 °C, independent of ratio study.

## 1. INTRODUÇÃO

Levando-se em conta os princípios da Química Verde<sup>1a</sup>, as preocupações com o meio ambiente e esgotamento dos recursos fósseis, os polímeros biodegradáveis chamam a atenção como substitutos aos materiais convencionais a base de petróleo, pois podem ser degradados pela ação de microrganismos e também pelas suas numerosas aplicações.<sup>1,2</sup>

Um dos métodos de obtenção desses polímeros biodegradáveis é a polimerização por abertura de anel (ROP).<sup>3</sup> Neste processo, que geralmente ocorre por reação em cadeia, se tem um maior controle da polimerização, obtendo-se polímeros e copolímeros bem definidos. Neste tipo de processo, podem-se alcançar polímeros com massa molar alta e características moleculares bem definidas através de condições brandas de reação, tal como menor tempo de reação e temperaturas mais baixas do que as usadas na policondensação (reação em etapas).<sup>4</sup> O processo de ROP pode ocorrer através da chamada Polimerização Viva<sup>5</sup> ou também da Polimerização Imortal<sup>6</sup> (*i*ROP), esta última, o foco deste trabalho. Nesse tipo de polimerização, o álcool adicionado atua tanto como iniciador, quanto como agente de transferência de cadeia. Essa reação de transferência de cadeia ocorre de forma rápida e reversível. Nesta técnica de polimerização, o número de moléculas poliméricas excede o número de moléculas de catalisador e é igual ao número de moléculas de álcool introduzidas. Dessa forma, os parâmetros macromoleculares podem ser controlados através da razão [monômero]/[iniciador]. Outra vantagem da *i*ROP é que o catalisador não estará na terminação da cadeia polimérica, permitindo gerar polímeros atóxicos.

A primeira definição desse evento foi dada somente em 1985 através dos estudos do Prof. Inoue, o qual descreve a polimerização do epóxido por um complexo de alumínio porfirina, TPPAlCl (cloreto de tetrafenilporfinatoalumínio), associado ao metanol.<sup>6</sup> A utilização desse tipo de sistema TPPAlX-álcool foi estendida, por exemplo, à polimerização dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona<sup>7</sup>,  $\beta$ -lactona<sup>8</sup> e outros ésteres cíclicos.<sup>9</sup>

A Polimerização Imortal pode ser considerada uma Polimerização Viva devido a reação de transferência de cadeia entre a espécie “dormente” e a espécie “ativa” ser reversível e relativamente mais rápida do que a etapa de propagação.<sup>4</sup>

A Polimerização Viva foi inicialmente observada pelo Prof. M. Szwarc, em 1956,<sup>5</sup> e foi o primeiro processo descrito para a criação de polímeros com massa molar predeterminada, distribuição de massa molar estreita e grupos finais funcionalizados. Desta forma, é definida como uma polimerização constituída somente das etapas de iniciação e propagação, onde não há terminação e reações de transferência de cadeia e o controle do massa molar do polímero é permitido através da razão monômero/catalisador (iniciador) e conversão do monômero, ou seja, mesmo que toda a quantidade de monômero adicionada no início do processo seja consumida, a molécula de polímero continua viva. Então, se uma segunda quantidade de monômero for adicionada a esse sistema, essa molécula de polímero irá continuar a crescer, e claro, conseqüentemente o massa molar do polímero irá aumentar.<sup>5,9,10,11</sup> No entanto, a natureza viva desta polimerização, não significa “ser imortal”, pois a espécie em crescimento aniônica pode ser desativada<sup>6</sup> pela reação com um composto prótico (solvente com um próton doador) tal como água, amônia líquida<sup>5</sup> ou ácido clorídrico.<sup>6,9</sup>

As vantagens da Polimerização Viva são o controle da massa molar e sobre os grupos terminais. As desvantagens dessa técnica são a baixa produtividade catalítica, já que o número de cadeias poliméricas formadas depende da quantidade de catalisador, o grande risco de contaminação do polímero com resíduos do catalisador e, se eventualmente o meio reacional contiver uma fonte prótica (proveniente do monômero, solvente e etc), pode ocorrer a desativação de forma irreversível da espécie propagadora comprometendo a obtenção da massa molar desejada.<sup>4,12,13</sup>

Como a polimerização por abertura de anel de diferentes monômeros pode ser conduzida por uma grande variedade de catalisadores contendo metais (alumínio, zinco, índio, ítrio, lutécio, e outros), surgiram pesquisas no desenvolvimento de sistemas catalíticos orgânicos para a polimerização controlada como uma alternativa aos catalisadores contendo metal. Encontram-se reportados na literatura o emprego de catalisadores enzimáticos e uma vasta gama de organocatalisadores que inclui ácidos orgânicos, aminas terciárias, piridinas, fosfinas, fosfazanos, guanidinas, amidina, carbenos N-heterocíclicos e catalisadores bifuncionais como tiouréia/base geral.

A polimerização por abertura de anel possibilitada por essas três classes de catalisadores (organometálicos, ácidos de Lewis e organocatalisadores), diferem quanto ao mecanismo de reação. Os catalisadores orgânicos tem seu mecanismo de reação ainda como um tema de discussão, pois dependendo da capacidade básica ou nucleofílica de cada um, estes podem atuar por mecanismos diferentes ou competitivos,

tais como: monômero ativado, base geral/ativação da cadeia final ou álcool ativado e ligação de hidrogênio.<sup>10,14,15</sup> Os catalisadores organometálicos atuam por um mecanismo de coordenação inserção<sup>12</sup> e os ácidos de Lewis por um mecanismo de monômero ativado.<sup>16</sup>

Dentro desse contexto, os policarbonatos estão sendo amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas<sup>17a</sup>, onde a aplicação desses inclui a área biomédica, como engenharia de tecidos e ossos, bem como em sistemas de liberação controlada de medicamentos no organismo.<sup>17</sup>

Considerando os aspectos relacionados acima, decidiu-se estudar a reatividade do carbonato cíclico de seis membros contendo grupo substituinte alila (5-alil-1,3-dioxan-2-ona - TMCA) frente a reações de polimerização por abertura de anel utilizando os catalisadores orgânicos 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano (TBD) e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), o organometálico de Zn com ligante bidentado  $\beta$ -diiminato (BDI<sup>iPr</sup> - 2-((2,6-diisopropilfenil))amido)-4-((2,6-diisopropilfenil)-imino)-2-penteno) e o ácido de Lewis triflato de alumínio (Al(OTf)<sub>3</sub>), já que um grande número de aplicações na área biomédica se favorece das pesquisas em polímeros biodegradáveis contendo grupos laterais.<sup>18</sup>

Até o presente momento, não foram encontrados na literatura relatos que descrevam a utilização do TMCA em reações de Polimerização por Abertura de Anel Viva e Imortal.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. *Polímeros biodegradáveis*

Polímero é uma macromolécula formada por repetidas unidades de moléculas menores denominadas de meros que se ligam covalentemente por meio de reações de polimerização. Este termo vem do Grego (“poli” muitas e “meros” partes) e foi criado por Berzelius em 1832.<sup>3,19</sup>

Muitos produtos químicos industriais são obtidos a partir do petróleo. No entanto, um possível esgotamento e aumento dos preços dos recursos fósseis, tem estimulado a pesquisa para projetar materiais a partir de fontes renováveis, devido a disponibilidade, sustentabilidade e biodegradabilidade, que inclui o domínio da ciência dos polímeros.<sup>20</sup>

Os polímeros biodegradáveis são os que podem ser degradados através da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas, gerando dióxido de carbono, metano, água e outras substâncias.<sup>2</sup> As cadeias desses polímeros também podem ser quebradas por processos não enzimáticos, como a hidrólise química, formando moléculas de menor massa molar (oligômeros) que posteriormente são assimilados por microrganismos. Os polímeros hidrolisáveis são os que contem grupos sensíveis a hidrólise, como ésteres, ortoésteres, anidridos, carbonatos, aminas, uretanos, uréias e etc.<sup>21</sup> A degradação pode ser um processo relativamente rápido quando em condições adequadas de temperatura, umidade, pH, disponibilidade de oxigênio, entre outros.<sup>17a,22</sup> As características como cristalinidade, massa molar e grupos funcionais também influenciam no processo de degradação.<sup>17a</sup> Estes polímeros biodegradáveis podem ser divididos em dois grupos conforme a origem: em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são produzidos por plantas, microrganismos e animais<sup>17b,23</sup> tais como poli(3-hidroxiбутirato) – PHB<sup>23,24</sup>, albumina<sup>25</sup>, quitina e quitosana.<sup>26</sup> Os polímeros sintéticos correspondem ao agrupamento de monômeros através de reações de polimerização, como poli(ácido láctico) – PLA<sup>27</sup> (primeiro polímero sintético produzido anualmente a partir de fonte renovável<sup>28</sup>), poli(caprolactona) – PCL<sup>29</sup>, politrimetileno carbonato (PTMC)<sup>17</sup>, entre outros.<sup>25</sup>

De uma forma geral, alguns polímeros naturais apresentam vantagens como: capacidade de permitir a adesão das células e de suas funções na estrutura do polímero, susceptibilidade a degradação proteolítica e remodelagem natural. Contudo, estes materiais tem as suas próprias desvantagens devido à estrutura complexa e dificuldade de purificação, o que torna a aplicação desses polímeros limitada.<sup>25,27</sup> A síntese desses polímeros geralmente ocorre por reações de polimerização em cadeia, através da catálise enzimática com monômeros ativados, que são tipicamente formados dentro das células por processos metabólicos.<sup>22</sup>

Já os polímeros sintéticos apresentam alto grau de flexibilidade de processamento. Os polímeros sintéticos tem uma vantagem única, que é de direcionar o seu perfil para uma determinada aplicação.<sup>25,27</sup> Podem ser preparados a partir de monômeros derivados da biomassa por processos de policondensação e poliadição.<sup>3</sup>

Considerando os Princípios da Química Verde como, por exemplo, materiais obtidos de fontes renováveis, produtos químicos degradáveis e de baixa toxicidade, entre outros<sup>1a</sup>, os polímeros biodegradáveis surgem como uma alternativa aos materiais convencionais a base de petróleo, tais como poliestireno, polipropileno ou polietileno que permanecem muitos anos após a sua eliminação sendo inadequados para aplicações em que os plásticos são utilizados em um curto período de tempo.<sup>2</sup>

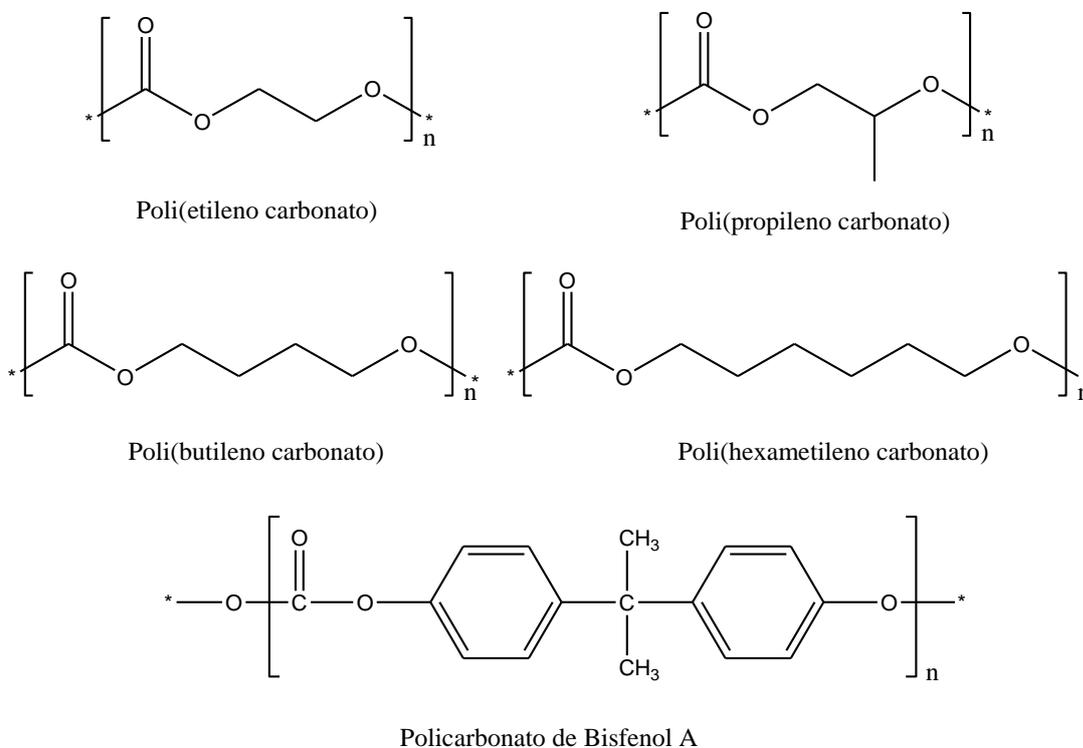
A maior aplicação desses polímeros biodegradáveis é na área de biomateriais como em tecidos e ossos, pinos ortopédicos e em sistemas de liberação controlada de medicamento no organismo. Aplicações nas áreas da agricultura, microeletrônica e embalagens também são exploradas.<sup>2,22,25,30</sup>

## ***2.2. Policarbonatos***

Os policarbonatos estão sendo amplamente estudados devido as suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas.<sup>17a</sup> Estes apresentam durabilidade, elevada transparência, tenacidade, rigidez, alta resistência ao impacto e capacidade de serem misturados com outros polímeros. Encontram aplicações na área biomédica<sup>25,31</sup>, na confecção de folhas isolantes, em materiais de revestimento com alta resistência à penetração, discos rígidos, entre outras.<sup>32</sup>

Os policarbonatos são divididos em policarbonatos aromáticos e alifáticos conforme a cadeia carbônica, podendo ser preparados por processos de policondensação

e poliadição. A Figura 1 mostra alguns exemplos dessas duas classes de materiais poliméricos.



**Figura 1.** Figura adaptada da estrutura de alguns policarbonatos aromáticos e alifáticos importantes.<sup>17a</sup>

Os policarbonatos aromáticos podem ser preparados a partir do bisfenol A (4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano) através da condensação com fosgênio ou por reação de transesterificação com difenil carbonato na presença de um catalisador básico.<sup>17a,32</sup> Estes policarbonatos aromáticos costumam ser utilizados na indústria automotiva e na construção civil como vidros, porém, este tipo de material tem a desvantagem de oxidar com o tempo de exposição à luz ultravioleta. Também, devido à toxicidade, os polímeros obtidos a partir do bisfenol A, destinados a aplicação em mamadeiras para alimentação de lactantes, já foram proibidos em diversos países e o Brasil tem até o final deste ano para tirar o produto de circulação.<sup>33</sup>

Os policarbonatos alifáticos ganham diversas aplicações também devido à baixa toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade.<sup>17b,34</sup> O método de preparação geralmente empregado é a polimerização por abertura de anel de monômeros de cinco, seis, sete ou mais membros.<sup>17,30a,35</sup>

Estes policarbonatos alifáticos são mais resistentes à hidrólise do que os poliésteres, devido à diferença de eletronegatividade da carbonila. No poliéster, a degradação conduz a formação de grupos ácidos que catalisam ainda mais a reação de hidrólise, enquanto os policarbonatos são mais suscetíveis ao ataque básico. Um exemplo são os poli(carbonatos dióis) que, além do aumento da estabilidade hidrolítica, tem um aumento da estabilidade térmica em relação aos poliésteres, aumentando dessa forma a estabilidade ao ar, ganhando várias aplicações tanto na área biomédica como em resinas de revestimento.<sup>17,36</sup> A taxa de degradação pode ser melhorada através da massa molar da cadeia polimérica ou pela copolimerização com monômeros diferentes. Ainda, esses policarbonatos alifáticos podem sofrer degradação em condições oxidantes.<sup>37</sup>

Hoje em dia o desenvolvimento de polímeros derivados da biomassa contendo o mínimo possível de resíduos tóxicos tem recebido grande atenção. O glicerol é um dos produtos de especial atenção, que pode ser convertido em produtos químicos de maior valor agregado, destacando-se o 1,3-propanodiol que facilmente produz o monômero carbonato de trimetileno (TMC), um carbonato cíclico de seis membros. O polímero resultante, poli(carbonato de trimetileno) (PTMC), é um candidato valioso para aplicação biomédica. Devido à sua excelente flexibilidade e baixa resistência mecânica, este poliéster alifático elastomérico está sendo utilizado como material de implante e regeneração de tecidos ou como veículo na administração de medicamentos<sup>17a,25,30a,b,31</sup> quando em menor massa molar.<sup>25</sup> Além disso, é um valioso candidato a aplicações industriais mais genéricas.<sup>3</sup>

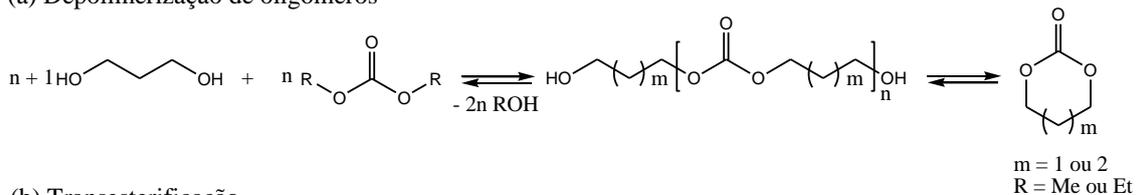
Além do poli(carbonato de trimetileno) diversos outros tipos de policarbonatos alifáticos e seus copolímeros têm sido extensivamente investigados, tais como, poli(5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona) e poli(lactídeo-co-1,3-dioxan-2-ona).<sup>38</sup> No entanto, a baixa hidrofiliabilidade e hidrodegradabilidade introduzidas pelo grupo carbonato nas cadeias poliméricas diminui a sua compatibilidade com os tecidos, bem como a sua biodegradabilidade.<sup>30a</sup> Por outro lado, um grande número de aplicações em materiais biomédicos tem se beneficiado das pesquisas em polímeros biodegradáveis contendo grupamentos laterais. A partir de uma construção adequada, estes grupamentos laterais podem regular a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade, permeabilidade, biorreabsorção e propriedades mecânicas.<sup>18</sup> Além disso, os grupos funcionais pendentes podem facilitar a ligação covalente entre um pró-fármaco e o polímero, bem como outras modificações. Muitos policarbonatos com grupos funcionais foram sintetizados, como carboxila<sup>39</sup>,

hidroxil<sup>40</sup>, aminoácidos<sup>41</sup>, vinil<sup>42</sup>, benzil<sup>43</sup> e etc. A síntese de uma nova classe de monômeros cíclicos contendo uma variedade de grupos funcionais tem se tornado um importante método para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis com propriedades especiais para diferentes aplicações.

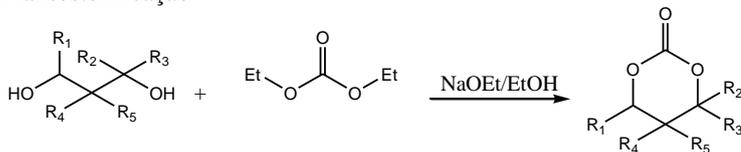
### **2.2.1. Preparação de carbonatos cíclicos**

Os carbonatos cíclicos podem ser obtidos a partir de vários métodos sintéticos<sup>30a</sup>, como depolimerização do oligômero previamente sintetizado por policondensação e reações de transesterificação (Figura 2, a e b)<sup>17b</sup> Por exemplo, o carbonato de trimetileno, como já citado, pode ser obtido a partir do subproduto do (1,3-propanodiol) glicerol, este último, disponível em grandes volumes a partir da produção do biodiesel, óleos vegetais e gorduras animais, na presença de uma quantidade catalítica de etanolato de sódio.<sup>17b,44</sup> Dependendo da estrutura e substituição do diol, as reações de transesterificação podem levar a obtenção de policarbonatos ou carbonatos cíclicos. Os dióis, 2,2-dimetil, 2-metil-2-n-propil e 2-metil-2-iso-amilopropano-1,3-diol conduzem a formação de polímeros utilizando metóxido de sódio como catalisador, enquanto que 2,2-dietil, 2-etil-2-fenilpropano-1,3-diol, 2,4-pentanodiol, 2-metilpentano-2,4-diol e 1,3-butanodiol formam carbonatos cíclicos.<sup>17b</sup> O carbonato  $\alpha$ -MeTMC (rac-4-metil-1,3-dioxan-2-ona) é obtido a partir do 1,3-butanodiol, que é derivado do etanol.<sup>45</sup> O monômero 2,2,-dimetoxitrimetileno carbonato (TMC(OMe)<sub>2</sub>) é sintetizado através da 1,3-dihidroxiacetona (DHA) que é um intermediário do metabolismo da glicose de fontes vegetais como beterraba ou cana-de-açúcar ou obtido diretamente por oxidação do glicerol. É biologicamente aceito pelo organismo humano e é amplamente utilizado em autobronzeadores.<sup>46</sup>

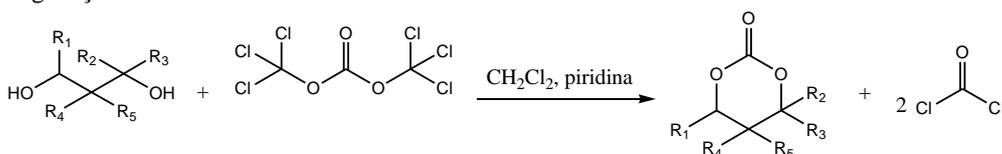
(a) Depolimerização de oligômeros



(b) Transesterificação



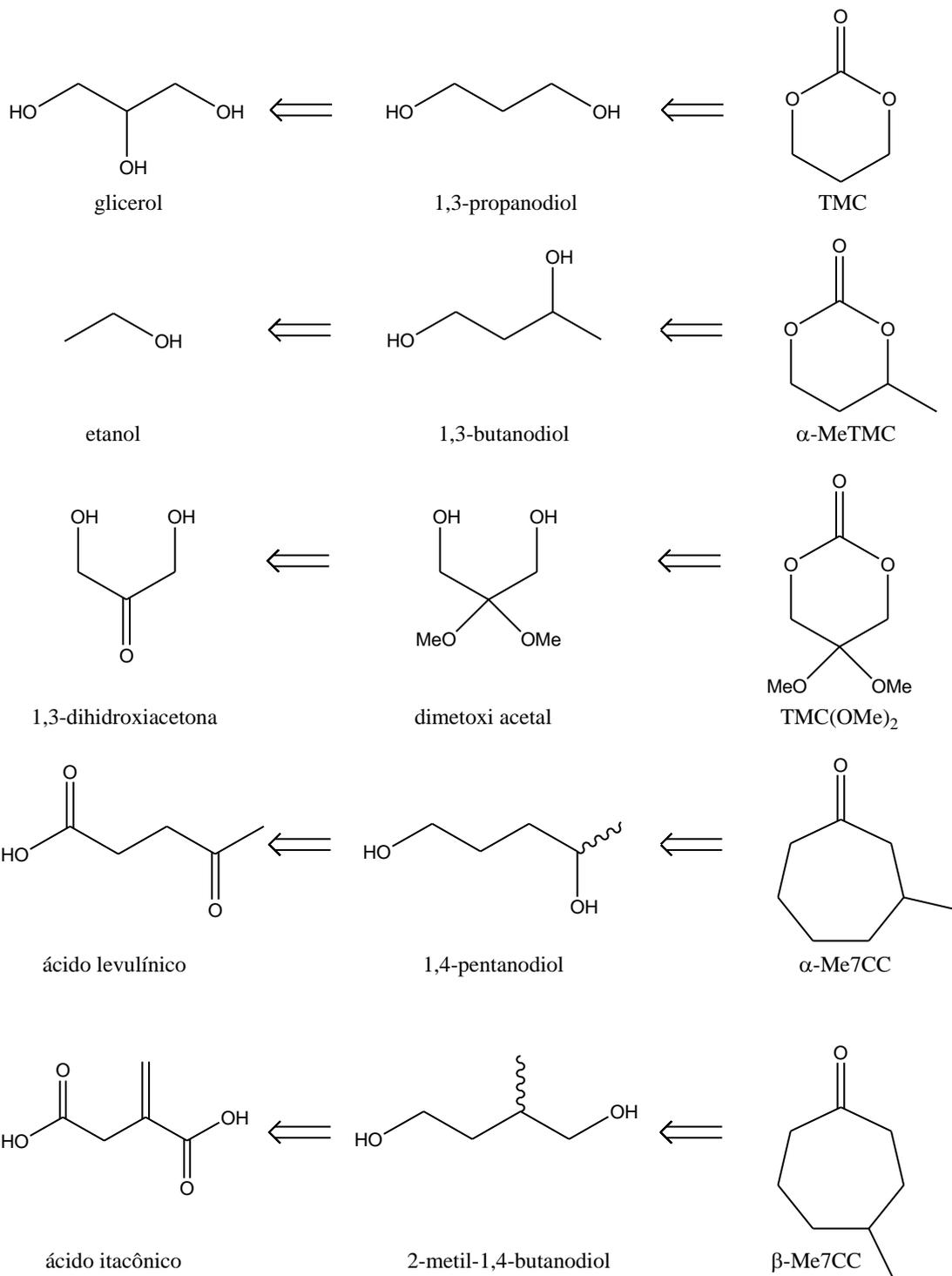
(c) Fosgenação



**Figura 2.** Métodos de obtenção de carbonatos cíclicos.<sup>17b</sup>

Outro método de obtenção de carbonatos cíclicos é através da reação de um diol com derivados de fosgênio, como di ou trifosgênio (Figura 2, c).<sup>47</sup> O carbonato 5-alil-1,3-dioxan-2-ona pode ser obtido a partir do subproduto da redução do dietilalilmalonato, que é sintetizado a partir da reação entre etanol e monóxido de carbono catalisada por complexo de cobalto<sup>48</sup>, produzindo dietilmalonato que em seguida é reagido com brometo de alila. Os carbonatos de sete membros, 4-metil e 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\alpha$ -Me7CC e  $\beta$ -Me7CC, respectivamente), são formados após a ciclização dos respectivos  $\alpha,\omega$ -dióis, 1,4-pentanodiol e 2-metil-1,4-butanodiol, derivados dos ácidos levulínico e itacônico que são obtidos industrialmente a partir de açúcares por processos de desidratação e decomposição da celulose, glicose ou frutose.<sup>49</sup>

A Figura 3 mostra a retrosíntese de formação de alguns monômeros.



**Figura 3.** Alguns monômeros cíclicos de seis e sete membros obtidos a partir de fontes renováveis.<sup>4</sup>

### ***2.3. Processos de polimerização***

Os polímeros podem ser classificados em polímeros de condensação ou de adição conforme a estrutura e a composição. Quando se considera os mecanismos envolvidos, a policondensação é uma reação em etapas e a poliadição é uma reação em cadeia. Essas polimerizações diferem em vários aspectos<sup>3</sup> e algumas considerações são levantadas a seguir.

Durante a obtenção dos polímeros de condensação ocorre a eliminação de pequenas moléculas como água ou ácido clorídrico (HCl), e nesta polimerização ocorre a reação tanto entre as moléculas de monômero, quanto entre moléculas de tamanhos diferentes. Já na síntese dos polímeros de adição, não ocorre a formação de subprodutos e a propagação da cadeia se dá pela adição de um monômero ao centro reativo de uma molécula em crescimento, não ocorrendo reação entre monômeros e nem entre n-meros de tamanhos diferentes. É preciso de um iniciador para formar o centro ativo para ocorrer a polimerização e a terminação ocorre com a desativação do mesmo.<sup>3</sup>

Um exemplo da obtenção de polímeros de condensação é a partir da condensação de um diol com um diácido e dihidroxi aromático com fosgênio formando poliésteres/polycarbonatos, respectivamente.<sup>3</sup> Esta polimerização em etapas apresenta desvantagens como falta de controle da reação devido a formação de subprodutos, altas temperaturas e longos tempos de reação. Estas condições ocasionam a ausência de grupos terminais funcionalizados e limitam a formação de copolímeros através das indesejáveis reações secundárias.<sup>4</sup>

No processo de Polimerização por Abertura de Anel (ROP), que geralmente ocorre por reação em cadeia, se tem um maior controle da polimerização, obtendo-se polímeros e copolímeros bem definidos. Neste tipo de processo, podem-se alcançar polímeros com massa molar e características moleculares bem definidas através de condições brandas de reação, tal como menor tempo de reação e temperaturas mais baixas do que as usadas na policondensação.<sup>4</sup> A ROP de lactonas é um exemplo.<sup>14</sup> Cabe salientar que o controle da polimerização é possível com o uso adequado de um catalisador/iniciador, já que a força motriz da ROP encontra-se no alívio da tensão do anel.<sup>12</sup>

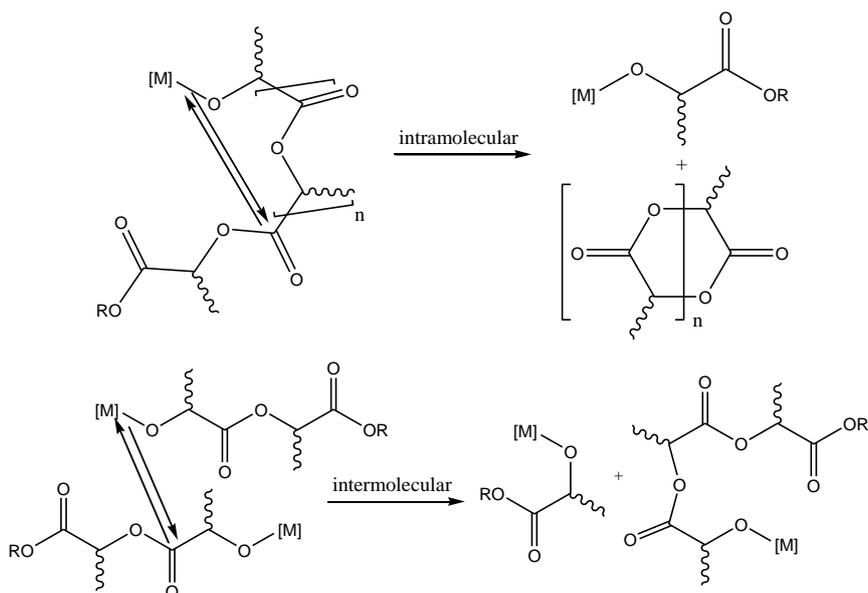
A polimerização por abertura de anel pode ser realizada em massa ou em solução. Na polimerização em massa, são adicionados ao reator monômero, catalisador

e iniciador, enquanto que na polimerização em solução, além do monômero, catalisador e iniciador, também se adiciona solvente.

Na polimerização realizada em massa, o controle da reação é mais difícil, já que as cadeias estão mais próximas e sendo estas mais reativas, pode ocorrer a ampliação da distribuição da massa molar devido a reações secundárias.<sup>14</sup> A reação em massa é mais rápida, quando comparada às polimerizações realizadas em solução, porém o meio reacional pode se tornar tão viscoso, que a agitação se torna impossível.

Quando a polimerização é realizada em solução, o meio não se torna viscoso e por isso é difícil precisar o final da polimerização, mas sabe-se que a distribuição de massa molar deve ser mais estreita, devido à baixa concentração de monômero, obtendo-se um maior controle do processo já que as cadeias tendem a alcançar um tamanho muito próximo uma das outras.

Essas reações secundárias, como por exemplo, reações de transesterificação podem ocorrer de forma intramolecular ou intermolecular como representado na Figura 4. As reações intramoleculares conduzem a quebra da cadeia polimérica em tamanhos menores, também originando novamente o monômero cíclico. Já nas reações intermoleculares ocorre redistribuição da cadeia polimérica. Estas reações levam a obtenção de cadeias poliméricas de diversos tamanhos (ampliação da distribuição da massa molar), onde algumas vezes a massa molar do polímero resultante é não reprodutível.<sup>14</sup>



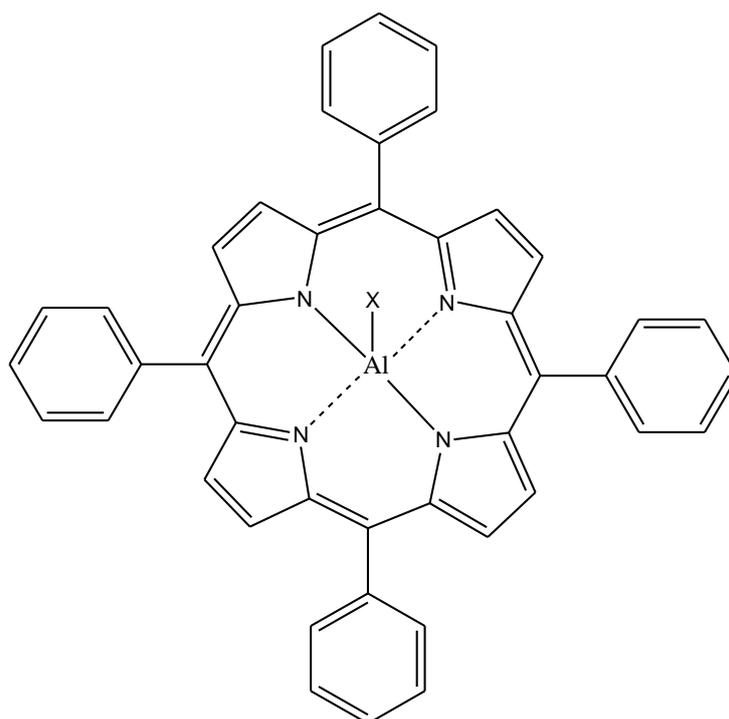
**Figura 4.** Representação esquemática para as reações secundárias de transesterificação intramoleculares e intermoleculares.<sup>14</sup>

A polimerização por abertura de anel pode ocorrer através da chamada Polimerização Imortal ou da Polimerização Viva, sendo estas descritas nos itens a seguir.

### ***2.3.1. Polimerização Imortal***

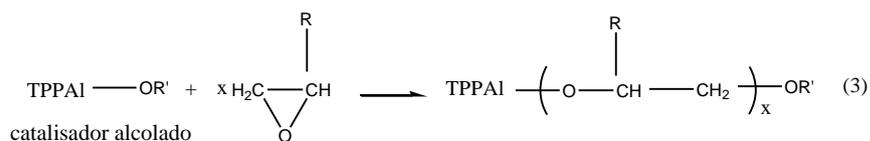
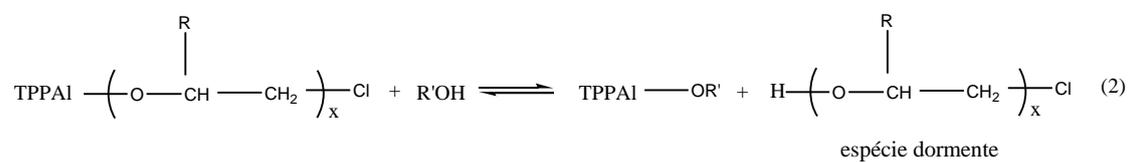
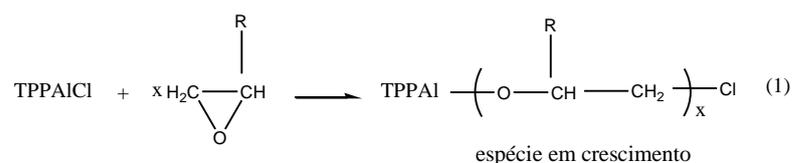
A primeira definição da Polimerização Imortal (*i*ROP) foi dada em 1985 por Inoue e seu grupo, como um novo método de obtenção de polímeros com distribuição estreita de massa molar.<sup>6</sup> Ele a definiu como uma polimerização em que o crescimento do polímero não pode ser interrompido mesmo que o meio reacional possua uma fonte prótica. Neste processo, ocorre uma reação de transferência de cadeia de forma rápida e reversível, pela presença de um nucleófilo externo, geralmente uma molécula de álcool, mas, tióis, silanóis e mais raramente uma amina podem ser usados<sup>4,50</sup> atuando tanto como iniciador quanto como agentes de transferência de cadeia. Polímeros com distribuição estreita de massa molar são formados devido a essa reação de transferência de cadeia ser mais rápida que a etapa de propagação.<sup>4,6,12</sup>

Esse evento foi descrito pela primeira vez através da polimerização do epóxido por um complexo de alumínio porfirina, TPPAlCl (cloreto de tetrafenilporfinaatoalumínio) (Figura 5), associado ao metanol, levando a obtenção de um poliéter. Para esse sistema TPPAlCl-MeOH ocorreu a formação de polímero com uma polidispersão estreita, onde o número de moléculas poliméricas formadas excedeu o número de moléculas de catalisador.<sup>6</sup> Este tipo de sistema catalítico binário, TPPAlX-álcool (X = OR) permitiu a Polimerização Imortal dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona (CL)<sup>7</sup>,  $\beta$ -lactona<sup>8</sup> e outros ésteres cíclicos.<sup>9</sup>



**Figura 5.** Representação do complexo de alumínio porfirina (TPPAIX), onde X = Cl ou OR.<sup>51</sup>

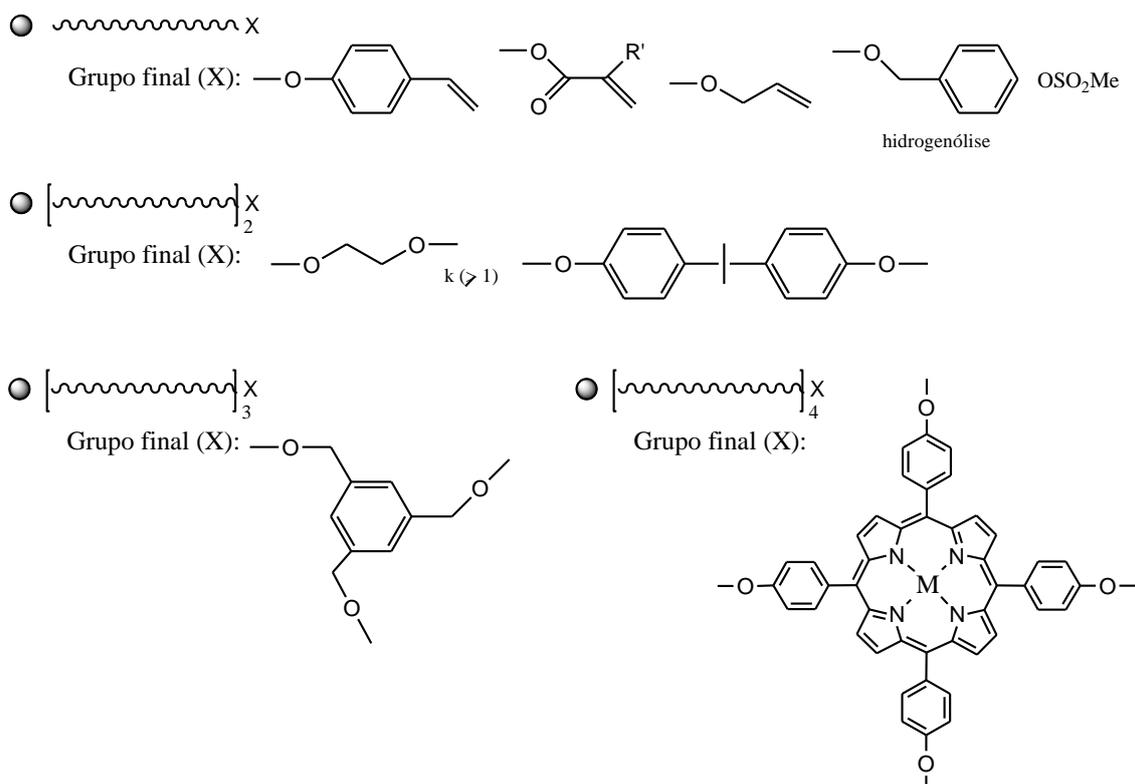
Como a reação de transferência de cadeia é a chave da Polimerização Imortal, esta é explicada a partir da polimerização do epóxido na presença do sistema TPPAlCl-MeOH, como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Polimerização do epóxido por um complexo de alumínio porfirina, TPPAlCl, associada ao metanol (R = H).<sup>6</sup>



álcool benzílico como agente de transferência, pois o grupo benzilóxi que fica em uma das extremidades, pode ser removido por hidrogenólise, formando hidroxila primária. Polímeros estrelados e polímeros telequéricos podem ser sintetizados a partir de dióis ou trióis, respectivamente. Utilizando ácido acrílico, ácido metacrílico, macromônômeros podem ser gerados.<sup>9,52</sup>



**Figura 8.** Oligômeros e polímeros com finais funcionalizados sintetizados através da Polimerização Imortal.<sup>9</sup>

A Polimerização Imortal pode ser considerada uma Polimerização Viva devido as reações de transferência entre a espécie “dormente” e a espécie “ativa” serem reversíveis e relativamente mais rápidas do que à etapa de propagação.<sup>4</sup>

### 2.3.2. Polimerização Viva

A Polimerização Viva foi inicialmente observada pelo Prof. M. Szwarc, em 1956, através da polimerização do estireno com composto iniciador de metal organoalcali, complexo verde de naftaleno de sódio descoberto por Scott, na presença de

tetraidrofurano (THF) como solvente. Em contato com o estireno, a cor verde do ânion radical naftaleno imediatamente se transforma em vermelho pela formação do ânion radical benzil. Quanto à segunda quantidade de estireno foi adicionada, observou-se o aumento da viscosidade do meio reacional, caracterizando o comportamento vivo da polimerização. Este experimento também sugere um novo método de preparação de polímeros em bloco. Após a primeira quantidade de monômero (estireno) ter sido consumida, uma segunda quantidade de isopropeno foi adicionada. Após terminar a polimerização com água, um polímero em bloco do tipo AA...A.B.B...B.A...A foi sintetizado.<sup>5</sup>

Assim, a Polimerização Viva foi o primeiro processo descrito para a criação de polímeros com massa molar predeterminada, distribuição de massa molar estreita e grupos finais funcionalizados. Desta forma, é definida como uma polimerização constituída somente das etapas de iniciação e propagação, onde não há terminação e reações de transferência de cadeia e o controle do massa molar do polímero são permitidos através da razão monômero/catalisador (iniciador) e conversão do monômero, ou seja, mesmo que toda a quantidade de monômero adicionada no início do processo seja consumida, a molécula de polímero continua viva. Então, se uma segunda quantidade de monômero for adicionada a esse sistema, essa molécula de polímero irá continuar a crescer, e claro, conseqüentemente a massa molar do polímero irá aumentar.<sup>5,9,10,11</sup> No entanto, a natureza viva desta polimerização, não significa “ser imortal”, pois a espécie em crescimento aniônica pode ser desativada<sup>6</sup> pela reação com um composto prótico (solvente com um próton doador) tal como água, amônia líquida<sup>5</sup> ou ácido clorídrico.<sup>6,9</sup>

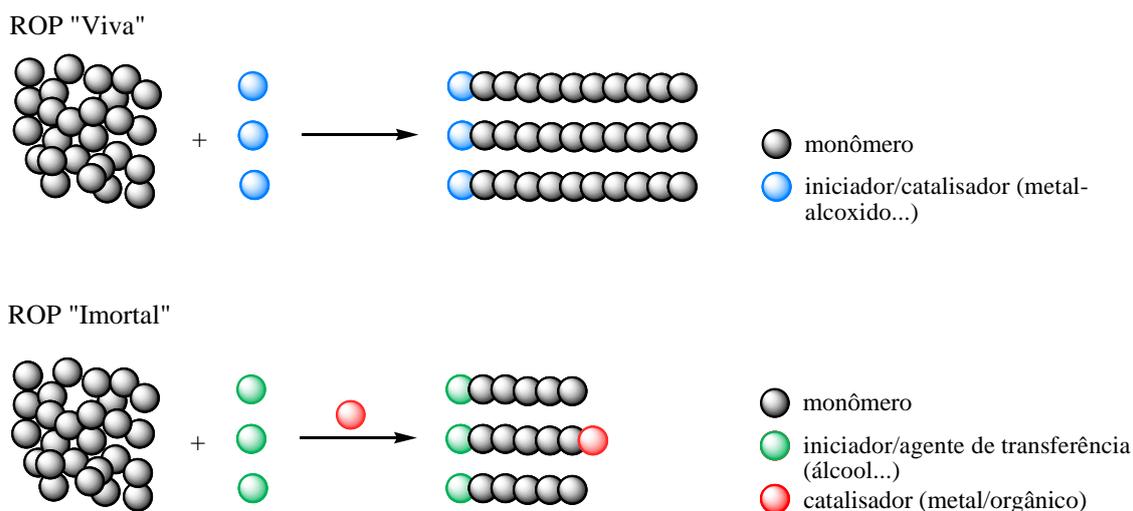
Este tipo de polimerização permite a obtenção de polímeros com distribuição estreita de massa molar por a etapa de iniciação ser mais rápida que a etapa de propagação ( $k_i \gg k_p$ ), e as reações de terminação irreversíveis serem ausentes ou mínimas.<sup>5,9,10,11,12</sup> Além disso, o grupo terminal hidroxila presente em uma das extremidades não é muito capaz de sofrer reações secundárias, então, como a polidispersão se mantém estreita, isto sugere que o processo (reações secundárias) não é competitivo com o crescimento da cadeia.<sup>5,9,10,11,12,53</sup>

### 2.3.3. Diferenças entre a Polimerização Viva e a Polimerização Imortal

A Figura 9 ilustra a diferença entre a Polimerização Viva e a Polimerização Imortal. Na Polimerização Viva, o número de moléculas em crescimento é o mesmo que o número de moléculas de catalisador/iniciador. As vantagens da Polimerização Viva são o controle da massa molar e sobre os grupos terminais. As desvantagens dessa técnica são a baixa produtividade catalítica, o grande risco de contaminação do polímero com resíduos do catalisador e, se eventualmente o meio reacional contiver uma fonte prótica (proveniente do monômero, solvente e etc), pode ocorrer a desativação de forma irreversível da espécie propagadora comprometendo a obtenção da massa molaecular desejada.<sup>4,10,12</sup>

Já na Polimerização Imortal, o número de moléculas poliméricas excede o número de moléculas de catalisador e é igual ao número de moléculas de iniciador/agente de transferência introduzidos e, portanto, quanto maior for a sua quantidade, menor a massa molar do polímero (a massa molar não depende da quantidade de catalisador).<sup>4,12,13</sup>

As vantagens dessa técnica é que como o polímero cresce tanto a partir do catalisador quanto das moléculas de álcool, é possível diminuir a quantidade de pré-catalisador, mantendo alta atividade e produtividade. Também o catalisador não estará na terminação da cadeia polimérica, permitindo gerar polímeros atóxicos.<sup>4,12,13</sup>



**Figura 9.** Modelo adaptado da diferença entre a polimerização por abertura de anel “viva” e “imortal”.<sup>12</sup>

Para que a Polimerização Imortal forme polímeros com parâmetros macromoleculares controlados, a iniciação necessita ser mais rápida que a etapa de propagação, as reações de transferência de cadeia devem proceder mais rápido que a propagação e não devem ocorrer reações de terminação irreversíveis (ou essas precisam ser mínimas).<sup>12</sup>

A *i*ROP se torna uma estratégia eficiente quando se consideram os Princípios da Química Verde, principalmente se realizada na ausência de solvente. Mas ainda é preciso encontrar um catalisador que permaneça estável em relação ao grande excesso de iniciador/agente de transferência de cadeia.<sup>4</sup>

Sem dúvida, uma observação importante que não pode deixar de ser comentada, é que na Polimerização Viva, a desativação do polímero pode ocorrer através da adição de uma fonte prótica, tal como ocorre na etapa de terminação para a Polimerização Imortal (em um determinado momento pela escolha do experimentador). Porém, nas duas formas de polimerização, a desativação natural acontece pelo consumo do monômero presente no sistema.

## ***2.4. Catalisadores***

A polimerização por abertura de anel tem sido possibilitada por uma variedade de catalisadores metálicos incluindo alumínio, índio, ítrio, zinco, entre outros.<sup>54</sup> Entretanto, são poucos os trabalhos relacionados à Polimerização Imortal por abertura de anel que não utilizam precursores catalíticos contendo metal. Estratégias alternativas usando somente compostos orgânicos como catalisadores têm levado a novos e versáteis organocatalisadores para inúmeras transformações assimétricas.<sup>55</sup> A extensão dos catalisadores orgânicos à polimerizações controladas é uma alternativa altamente desejável a esses catalisadores que contem metal.

### ***2.4.1. Reações de polimerização com catalisadores orgânicos***

Os catalisadores orgânicos apresentam uma reconhecida atividade catalítica frente a várias transformações orgânicas, como acilação, alquilação, transesterificação,

incluindo a polimerização por abertura de anel.<sup>55,56</sup> Exibem resistência a impurezas do meio reacional<sup>13</sup>, são comerciais, relativamente baratos, de fácil manipulação e não se tem problemas de contaminação, geração de resíduos e remoção de metais.<sup>14,15,10</sup> Considerando esses aspectos, eles estão sendo cada vez mais utilizados para a obtenção de polímeros.<sup>17b,10,57</sup>

Esta classe de catalisadores pode ser dividida em enzimáticos e orgânicos. Tanto as enzimas como os organocatalisadores iniciam a polimerização na presença de uma fonte prótica (geralmente água para lipases e álcool para os organocatalisadores).<sup>14</sup>

Encontram-se reportados na literatura o emprego de catalisadores enzimáticos<sup>58</sup> e uma vasta gama de organocatalisadores que inclui ácidos orgânicos, aminas terciárias, piridinas, fosfinas, fosfazanos, guanidinas, amidinas, carbenos N-heterocíclicos e catalisadores bifuncionais como tiouréia/base geral. Na sequência deste trabalho serão apresentados exemplos do emprego desses catalisadores na polimerização por abertura de anel. Alguns catalisadores orgânicos apresentam seletividades nas reações próximas ou maiores que os catalisadores organometálicos.<sup>59</sup>

#### **2.4.1.1. Ácidos orgânicos**

O emprego de ácidos orgânicos fortes demonstra eficiência na polimerização catiônica por abertura de anel.<sup>3</sup> Existe uma grande variedade de ácidos orgânicos utilizados para a polimerização por abertura de anel, que atuam por mecanismo de monômero ativado, como ácido trifluorometanossulfônico (HOTf), metil trifluorometanossulfonato (MeOTf), HCl.Et<sub>2</sub>O, aminoácidos, ácido tartárico, ácido láctico e ácido cítrico.<sup>60</sup> A vantagem da catalise ácida é a simplicidade do sistema operacional para a ROP e a grande quantidade de ácidos disponíveis. Mas, como para todo processo catiônico, a seletividade da propagação em relação à terminação da cadeia ou reações de transferência, depende da reatividade do monômero protonado.<sup>60g</sup> Abaixo serão dados alguns exemplos.

Borrissou *et al.* demonstraram que o ácido trifluorometanossulfônico (HOTf) (OTf = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) promoveu a polimerização do lactídeo (LA) com massa molar de  $\bar{M}_n = 20\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  e polidispersão entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,13-1,48$  em combinação com 1 equivalente de água, álcool isopropílico ou 1-pentanol como fonte prótica, em solução

de diclorometano a temperatura ambiente, através de um mecanismo de monômero ativado.<sup>60a</sup>

Endo e seu grupo relataram a ROP do carbonato cíclico de sete membros 1,3-dioxepan-2-ona (7CC) catalisada por HCl.Et<sub>2</sub>O (solução de ácido clorídrico (HCl) em éter dietílico (Et<sub>2</sub>O)) utilizando água como iniciador. As polimerizações foram realizadas em solução de diclorometano a temperatura ambiente. Em uma razão [monômero]<sub>0</sub>/[H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> de 90:1, ocorreu a formação do correspondente policarbonato em 60 min com  $\bar{M}_{n\text{GPC}} = 12\ 400\ \text{g mol}^{-1}$  e com distribuição de massa molar estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,23$ ). Na ausência do iniciador, não foi observado a formação de polímero.<sup>60f</sup> Utilizando o mesmo catalisador, HCl.Et<sub>2</sub>O, associado a n-butanol ou a água como iniciador (em solução de diclorometano, 25 °C), foi estudado a Polimerização Viva dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona (CL) e  $\delta$ -valerolactona (VL) e a copolimerização dessas lactonas com o carbonato de sete membros (7CC). Polímeros e copolímeros em bloco foram obtidos com conversão quantitativa e distribuição estreita de massa molar.<sup>60e</sup>

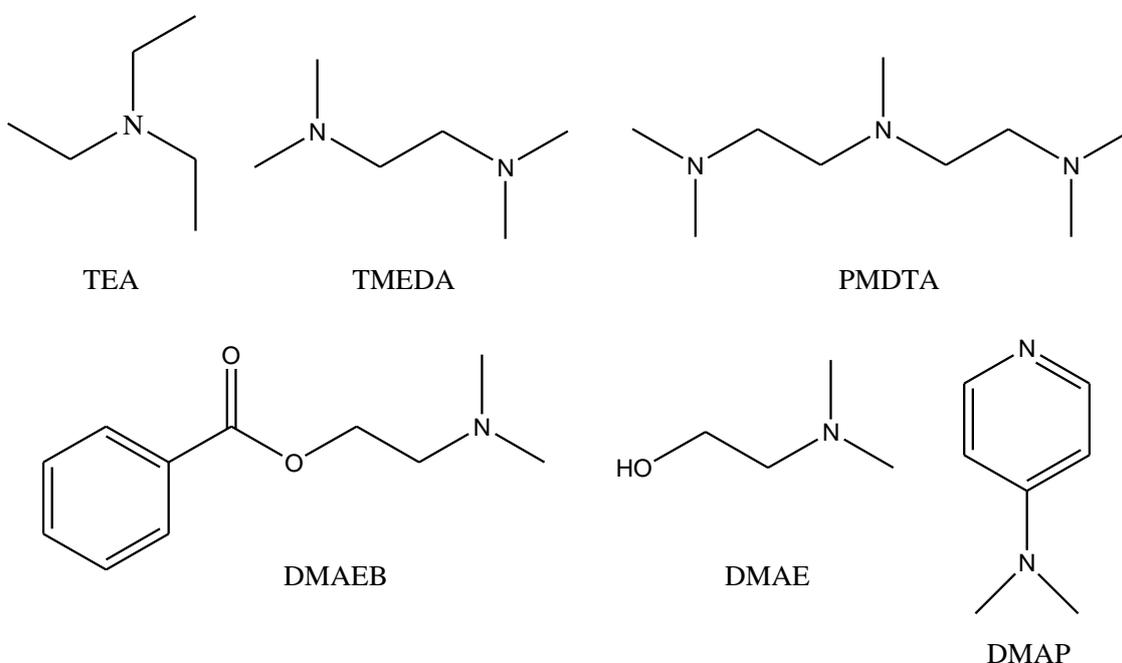
Aminoácidos como L-alanina, L-leucina, L-fenilalanina e L-prolina foram empregados por Liu *et al.* sem a presença de iniciadores para a ROP da  $\epsilon$ -caprolactona (CL). As reações foram realizadas sem a adição de solvente, ocorrendo entre 24-48 h a 160 °C. A massa molar dos polímeros obtidos aumentou linearmente com a conversão, onde a polidispersão ficou entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,50-1,89$ . Os grupos terminais foram observados por RMN de <sup>1</sup>H e através da titulação do grupo final carboxil, mostrando assim que a polimerização foi iniciada pelo grupo amina do aminoácido.<sup>60d</sup>

#### 2.4.1.2. Aminas

As aminas terciárias alifáticas tem baixo ponto de ebulição, e podem ser facilmente removidas do meio reacional (Figura 10). O mecanismo de atuação proposto é de álcool ativado. Daping e colaboradores reportaram o uso das aminas terciárias trietilamina (TEA – mono amina), N,N,N,N-tetrametiletildenodiamina (TMEDA – diamina), 1,1,4,7,7-pentametildietiltriâmina (PMDTA) e utilizaram a piridina DMAP (4-(dimetilamino)piridina) como um “padrão” para avaliar a atividade catalítica dessas aminas frente a reações de ROP do carbonato de trimetileno (TMC). Estes catalisadores foram associados aos iniciadores álcool benzílico e a macromolécula

PEO<sub>99</sub>-PPO<sub>65</sub>-PPO<sub>99</sub> (Fluronic F127), em solução de THF a 55 °C. Com estes sistemas catalíticos se obteve uma correlação linear da massa molar com a conversão e a distribuição da massa molar se manteve estreita. Na presença do álcool benzílico a atividade catalítica foi na ordem de TEA < TMEDA < PMDTA. Com o iniciador F127, foram obtidos copolímeros bem definidos (PTMC<sub>n</sub>-F127-PTMC<sub>n</sub>) com alta conversão utilizando PMDTA como catalisador. Estes resultados indicam que as aminas terciárias apresentam grande potencial para formar homo- ou copolímeros em condições brandas de reação com controle da estrutura e composição.<sup>57</sup>

Bowden e seu grupo descreveram o uso das aminas terciárias 2-(dimetilamino)etil benzoato (DMAEB) e 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) na ROP do TMC. Utilizando a amina DMAEB, a Polimerização Viva foi estudada em massa na temperatura de 50 °C e na presença dos álcoois iniciadores 1,4-butanodiol e álcool benzílico. Foi possível obter polímeros com conversão maior que 99 %, mantendo a polidispersão estreita. O catalisador DMAE foi estudado sem a presença de iniciador, em massa a temperatura de 50-80 °C. A polimerização se manteve controlada e através da análise de RMN de <sup>1</sup>H, foi possível observar a incorporação do catalisador na cadeia polimérica obtendo-se dessa forma um polímero α,ω-heterotelequérico.<sup>61</sup>

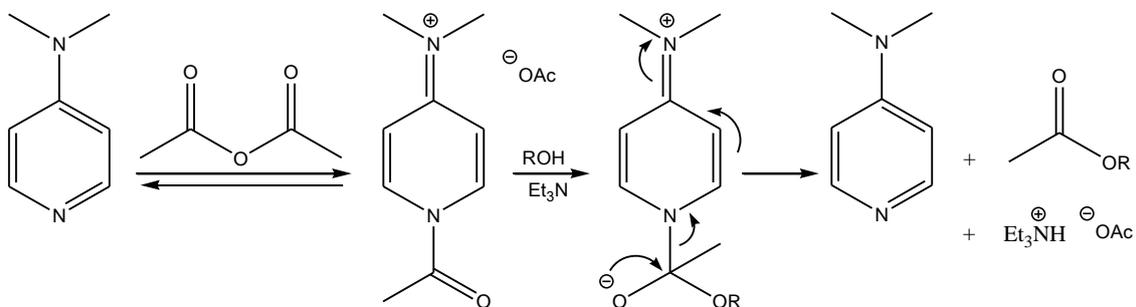


**Figura 10.** Estrutura de várias aminas terciárias alifáticas.<sup>57,61</sup>

### 2.4.1.3. Piridinas

Um catalisador muito conhecido para a esterificação de álcoois é a base 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), que teve seu potencial catalítico descoberto pelo grupo de Litvinenko e Steglich no final dos anos de 1960.<sup>62</sup>

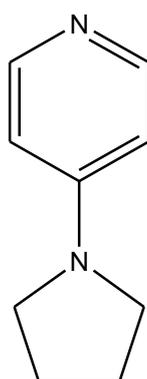
Vorbrüggen e colaboradores demonstraram o uso do DMAP para aumentar os rendimentos e as taxas de reação para a acilação de aminas e álcoois estericamente impedidos. As reações de acilação são propostas para prosseguir através de um mecanismo nucleófilo envolvendo um intermediário acil-piridinium, como mostra a Figura abaixo.<sup>15,56</sup>



**Figura 11.** Mecanismo proposto para a reação de acilação catalisada pela base 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).<sup>15</sup>

O DMAP e a 4-pirrolidinapiridina (PPY) foram os primeiros catalisadores orgânicos empregados para a Polimerização Viva de lactídeo (LA) tanto em massa (135 °C) quanto em solução de diclorometano (35 °C), na presença de etanol e álcool benzílico como iniciadores. Em solução, o DMAP formou polímero com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,13$  em alguns dias. Em massa, na presença de álcool benzílico, o tempo de reação foi muito menor (30 h vs. 5 min). O catalisador PPY (Figura 12) formou polímero tanto em massa (10 min) quanto em solução (20 h). Em condições anidras, sem a adição de uma fonte prótica, não ocorreu polimerização. Imobilizando o catalisador DMAP em poliestireno e na presença de etanol, foram relatados comparáveis massas moleculares, polidispersão e cinética de polimerização em relação aos experimentos anteriores. Este catalisador imobilizado foi facilmente removido por filtração.<sup>63</sup>

Esses dois catalisadores também se mostram eficientes na obtenção de polímeros telequéricos através de um processo de depolimerização. Este é baseado em uma reação de transesterificação que deve ocorrer entre um álcool primário e o poli(lactídeo), onde uma das extremidades tem um éster derivado do álcool e na outra extremidade uma hidroxila secundária, que será inativa para os produtos das reações da abertura de anel.<sup>64</sup>



**Figura 12.** Estrutura do catalisador 4-pirrolidinapiridina (PPY).<sup>15</sup>

O uso do DMAP mostra dois avanços fundamentais no desenvolvimento de catalisadores para os processos de polimerização: primeiro estes revelam alta seletividade para a transesterificação do monômero (propagação) relativa a ésteres de cadeia aberta, e segundo porque são compatíveis com uma vasta gama de iniciadores e cocatalisadores.<sup>10</sup> Por exemplo, Fraser e seu grupo empregaram o catalisador DMAP na ROP do *D,L*-lactídeo (LA) na presença do iniciador de rutênio  $[(Ru\{bpy(CH_2OH)_2\}_3]^{2+}$ , em massa a 135 °C. Após 10 min de reação, o meio reacional se tornou viscoso. Os dados da análise de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC) revelaram uma distribuição estreita de massa molar. Este catalisador foi efetivo para a ROP do LA enquanto que os catalisadores isopropóxido de alumínio ( $Al(OiPr)_3$ ) e octanoato de estanho ( $Sn(Oct)_2$ ) demonstraram falta de controle do processo de polimerização.<sup>65</sup>

Endo *et al.* utilizaram o catalisador DMAP para a polimerização do carbonato cíclico contendo o substituinte norborneno 5,5-(biciclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-ilideno)-1,3-dioxan-2-ona (NBC). O interesse surge, pois é provável que o NBC apresente uma estabilidade térmica devido à estrutura rígida do norborneno. A ROP foi realizada em massa a 120 °C, sem a adição de um composto prótico como iniciador. Em 5 h de reação, a conversão foi de apenas 10 %. Aumentando-se o tempo de reação para 20 h, a conversão foi de 59 % com uma distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,45$ .<sup>66</sup>

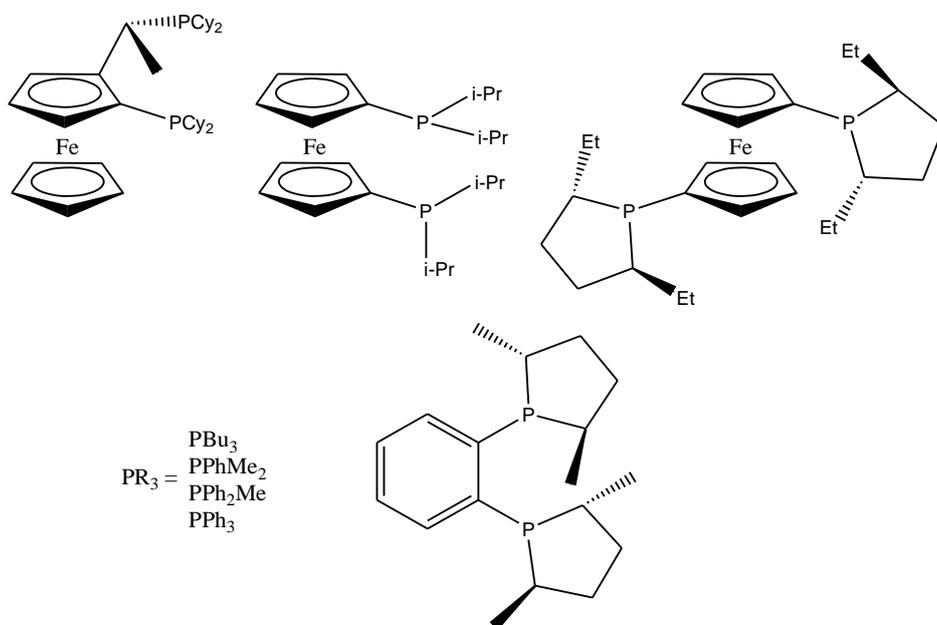
Parzuchowski e seu grupo descrevem a síntese de um novo carbonato cíclico do tipo AB<sub>2</sub>, 5-{3-[(2-hidroxi)etil]tio]propoxi}-1,3-dioxan-2-ona, e sua aplicação na preparação de polímeros hiper-ramificados. As polimerizações foram realizadas em solução de tolueno (80 °C – 18 h) ou em clorofórmio (60 ° - 20 h). Independente do solvente e da temperatura, a conversão foi de 98 %, com distribuição de massa molar entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,71-1,97$ .<sup>67</sup>

Carpentier e Guillaume estudaram a ROP do carbonato cíclico de sete membros 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\beta$ -Me7CC). A polimerização foi realizada em massa na presença de 1 equivalente de álcool benzílico como iniciador, em temperaturas de 20 °C, 60 °C e 110 °C. Este catalisador foi somente ativo na temperatura de 110 °C com tempo de reação de 60 min, fornecendo uma conversão de 87 % com polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,21$ .<sup>49</sup>

O mesmo grupo empregou o DMAP na polimerização de diferentes carbonatos cíclicos na presença de um excesso de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência (Polimerização Imortal). Na reação em massa do TMC na razão [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 500:1:5, respectivamente, este catalisador é muito mais ativo a 110 °C do que a 60°C (15 min vs. 30 min). Aumentando a razão para 10 000:1:20, na temperatura de 150 °C ocorreu a formação de polímero dentro de 10 min (93 % de conversão). Já em 110 °C, foi necessário 120 min para se ter uma conversão de 97 %. Também ocorreu polimerização quando TMC de grau técnico (pureza > 98 %) foi estudado na razão de 500:1:5, a 110 °C. A formação do polímero ocorreu em 150 min, com conversão de 98 % e distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.46$ .<sup>13</sup> Para o monômero 2,2,-dimetoxitrimetileno carbonato (TMC(OMe)<sub>2</sub>) a razão de estudo foi de 500:1:5 [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> respectivamente, e a temperatura de 90 °C. A polimerização ocorreu em massa dentro de 330 min com uma conversão de apenas 45 %.<sup>68</sup> O monômero  $\alpha$ -metil trimetileno carbonato (*rac*-4-metil-1,3-dioxan-2-ona -  $\alpha$ -MeTMC), utilizando a mesma razão (500:1:5), em temperatura de 60 °C (em massa), a polimerização ocorreu em 180 min. Também a conversão observada foi muito baixa (30 %).<sup>69</sup>

#### 2.4.1.4. Fosfinas

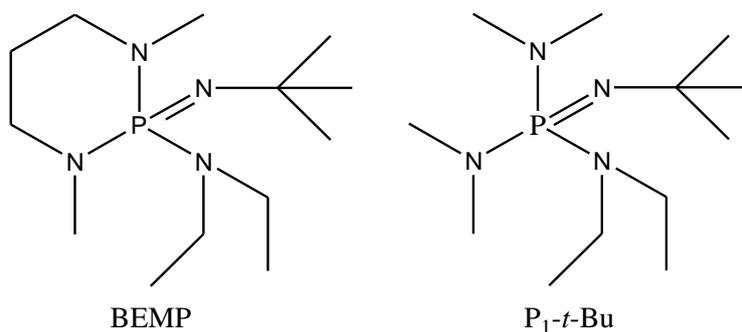
As fosfinas são utilizadas na síntese de organometálicos como ligantes e como catalisadores homogêneos.<sup>15</sup> As fosfinas com substituintes alquil são mais efetivas na Polimerização Viva do PLA do que as fosfinas com substituintes aril. A atividade decresce com a seguinte ordem:  $P(n\text{-Bu})_3 > P(\text{tert-Bu})_3 > \text{PhPMe}_2 > \text{Ph}_2\text{PMe} > \text{PPh}_3 > P(\text{MeO})_3$  (não é reativo) (Figura 13). Estes catalisadores atuam por um mecanismo de monômero ativado e apresentam menor atividade e seletividade do que o catalisador DMAP para a ROP de lactídeos. Hedrick *et al.* estudaram o comportamento dessas fosfinas em massa em 135 °C e 180 °C, e em solução utilizando THF (50 °C) e tolueno (94 °C). As reações foram realizadas na presença de álcool benzílico como iniciador. Para a fosfina mais ativa,  $P(n\text{-Bu})_3$  (também mais básica e mais nucleofílica), a distribuição da massa molar permanece estreita mesmo a alta conversão ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ ). No entanto, a polimerização prolongada após o consumo de monômero, principalmente a alta temperatura (180 °C), levou a ampliação da polidispersão ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3-1,5$ ). Também, as polimerizações realizadas em massa foram mais rápidas do que em solução. Em condições anidras, esses catalisadores não formaram polímero na ausência do iniciador álcool.<sup>70</sup>



**Figura 13.** Estrutura dos catalisadores fosfinas.<sup>70</sup>

### 2.4.1.5. Fosfazanos

As bases fosfazanos como BEMP e P<sub>1</sub>-*t*-Bu, 2-*tert*-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforino e triamida *N*'-*tert*-butil-*N,N,N',N'',N''',N'''*-hexametilfosforimídico, respectivamente, combinadas com um álcool iniciador, apresentam um ótimo controle na polimerização de lactídeos, provavelmente devido à alta basicidade e impedimento estérico (Figura 14).<sup>13,71</sup> O mecanismo proposto para estes catalisadores é de álcool ativado.<sup>71</sup>



**Figura 14.** Estruturas dos catalisadores fosfazanos BEMP e P<sub>1</sub>-*t*-Bu.<sup>71</sup>

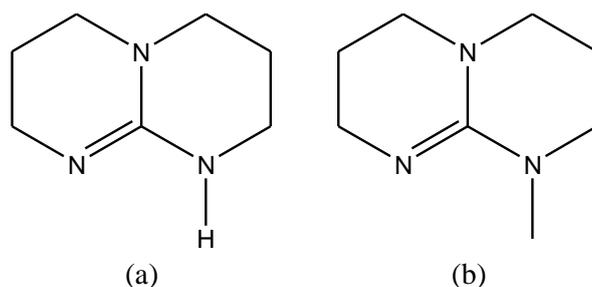
Carpentier e Guillaume reportaram a polimerização do carbonato de sete membros, 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\beta$ -Me7CC), utilizando o BEMP como catalisador na presença de 1 equivalente de álcool benzílico como iniciador, para a ROP em massa, nas temperaturas de 20 °C, 60 °C e 110 °C. Este catalisador foi ativo somente na temperatura de 110 °C (60 min), apresentando conversão quantitativa com distribuição estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,20$ ).<sup>49</sup>

Utilizando o mesmo catalisador, Carpentier e seu grupo estudaram a Polimerização Imortal de outros carbonatos cíclicos. Empregando a técnica de polimerização em massa, os monômeros carbonato de trimetileno (TMC - purificado e de grau técnico), 3,3-dimetoxitrimetileno carbonato (DMTMC) e 3-benziloxitrimetileno carbonato (BTMC) foram polimerizados na presença dos iniciador/agentes de transferência álcool benzílico, 1,3-propanodiol (PPD) e glicerol (GLY). As razões estudadas foram [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 500:1:5, 10.000:1:20, 10.000:1:200 e 100.000:1:100 correspondente a [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub>, em temperaturas entre 60-150 °C. Para o monômero TMC (purificado e de grau técnico) as conversões foram mais baixas,

enquanto que para os outros dois monômeros a conversão foi quantitativa com distribuição de massa molar estreita. Estes experimentos representam o primeiro emprego do catalisador BEMP na polimerização de um carbonato cíclico.<sup>13</sup> O monômero 2,2,-dimetoxitrimetileno carbonato (TMC(OMe)<sub>2</sub>) foi estudado na razão [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 500:1:5 respectivamente, na presença de BnOH como iniciador/agente de transferência, em massa a temperatura de 90 °C. Conversão quantitativa foi observada em 180 min com polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,53$ .<sup>20</sup> Na mesma razão e temperatura de 60 °C (em massa), o monômero  $\alpha$ -metil trimetileno carbonato ( $\alpha$ -MeTMC - *rac*-4-metil-1,3-dioxan-2-ona), foi polimerizado também em 180 min, onde conversão de apenas 72 % foi observada.<sup>69</sup>

#### 2.4.1.6. Guanidinas

As guanidinas 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano (TBD) e 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano (MTBD), mostradas na Figura 15, permitem a ROP de carbosiloxanas e diversos ésteres cíclicos.<sup>50a,c,53,72</sup> O catalisador TBD apresenta uma elevada basicidade (pKa = 26 em acetonitrila)<sup>73</sup> e é considerado um catalisador bifuncional por permitir a ativação simultânea do monômero e do iniciador<sup>10,60g</sup>, porém, em elevada conversão este catalisador pode eventualmente levar a ampliação da distribuição da massa molar através de reações secundárias.<sup>72b</sup> Já o catalisador MTBD tem uma basicidade ligeiramente menor (pKa = 25,49 em acetonitrila),<sup>73</sup> e por ser monofuncional, apresenta menor atividade quando comparado ao catalisador TBD.<sup>10,60g</sup> Essa alta reatividade do TBD em relação à guanidina análoga MTBD estimula estudos mecanísticos e teóricos<sup>10,72d</sup> que são discutidos no item Mecanismos de polimerização.



**Figura 15.** Estruturas das guanidinas (a) TBD (1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano) e (b) MTBD (7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ano).<sup>72b</sup>

Hedrick e Waymouth estudaram o emprego do TBD na polimerização da carbosiloxana 2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-2,5-disilaciclopentano (TMOCS) e da hexametilciclotrisiloxana (D3), em solução de tolueno, utilizando 4-pirenobutanol como iniciador. As polimerizações do monômero TMOCS procederam com uma correlação linear entre a massa molar e a conversão, com polidispersão estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,03-1,05$ ). A partir desses resultados, os autores empregaram diferentes iniciadores, como os oligômeros hidroxil-funcionalizados PEO (poli(poli(óxido de etileno))), PS (poliestireno), e PEB (polibutadieno). Dióis, silanóis, aminas primárias, aminas secundárias e tióis também foram usados. Foi possível obter copolímeros em bloco em altas conversões e distribuição estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,04-1,14$ ). Não ocorreu formação de copolímeros com os iniciadores aminas e tióis. A ROP do monômero hexametilciclotrisiloxana com 4-pirenobutanol formou polímeros com distribuição de massa molar menor que  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2$ .<sup>72a</sup>

O mesmo grupo estudou a polimerização dos monômeros lactídeo ( $\epsilon$ -LA),  $\delta$ -valerolactona (VL) e  $\epsilon$ -caprolactona (CL) com os catalisadores TBD e MTBD na presença do iniciador 4-pirenobutanol em solução de diclorometano ou benzeno. O catalisador TBD foi ativo para os três monômeros em estudo, formando polímero rapidamente e de forma controlada, ou seja, massa molar de acordo com a razão e polidispersão estreita. Já o catalisador MTBD, foi somente ativo para a polimerização do lactídeo, porém, com um maior tempo de reação em relação ao catalisador TBD (30 min vs. 1 min). Para os monômeros VL e CL a polimerização com a guanidina MTBD só ocorreu quando foi adicionado uma tiouréia ao sistema.<sup>72b</sup>

Duchateau *et al.* utilizaram o catalisador TBD na presença do álcool benzílico (BnOH) para a polimerização do monômero  $\omega$ -pentadecalactona (PDL), em massa e em

solução de tolueno a temperaturas de 100 °C. A atividade catalítica desse sistema (TBD-BnOH) é consideravelmente baixa e, longos tempos de reação são necessários para completa conversão do monômero a polímero (5-96 h). Tanto em massa quanto em solução, na razão de 200:1:1, [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> respectivamente, foi possível alcançar alta conversão (99 %) e distribuição de massa molar entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5-1,7$ . Também se observou uma correlação linear entre a massa molar e a conversão, que é tipicamente característico de um comportamento catalítico vivo. Para uma reação realizada em massa e na ausência de BnOH, não ocorreu a formação de polímero, indicando que é necessário a presença de uma fonte prótica.<sup>72c</sup>

Hedrick e colaboradores reportaram a polimerização do carbonato de trimetileno (TMC) utilizando o catalisador TBD na presença de álcool benzílico como iniciador em solução de diclorometano. Conversão quantitativa foi alcançada dentro de 15 min com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,31$ . Para uma reação realizada nas mesmas condições com a guanidina MTBD, a polimerização ocorreu em 180 min, também com conversão quantitativa e com polidispersão ligeiramente menor ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,28$ ). Para os dois catalisadores, foi observado uma correlação linear entre a massa molar e a conversão do monômero.<sup>50c</sup> Em outro trabalho, Hedrick estudou a ROP de um carbonato cíclico benzil-funcionalizado (MTC-OBn), que é derivado do ácido bis(metilol) propiônico (bis-MPA) e também a polimerização do carbonato TMC. As reações foram realizadas a temperatura de 20 °C, em solução de diclorometano, na presença de 4-pirenobutanol como iniciador. Nestas condições, a polimerização ocorreu dentro de 5 min e o monômero TMC apresentou conversão semelhante ao monômero MTC-OBn (98 % vs. 95 %) e uma distribuição mais estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,08$  vs. 1,52).<sup>50a</sup>

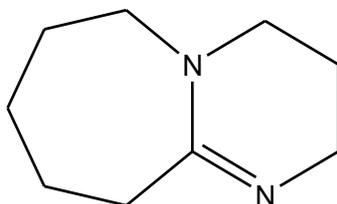
Carpentier e Guillaume estudaram a ROP em massa e em solução de tolueno do carbonato cíclico de sete membros 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\beta$ -Me7CC), na presença de 1 equivalente de álcool benzílico como iniciador e com o catalisador TBD. A polimerização em massa foi realizada em temperaturas de 20 °C, 60 °C e 110 °C, onde o TBD foi somente ativo na temperatura de 110 °C com tempo de reação de 60 min, apresentando uma conversão de 99 % e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,40$ . Para a polimerização realizada em solução, a temperatura de estudo foi de 110 °C (75 min), e nestas condições, o TBD também apresentou uma conversão de 100 % com uma

distribuição de massa molar menor,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,23$ , como esperado para as reações realizadas em solução.<sup>49</sup>

O mesmo grupo também estudou a Polimerização Imortal utilizando esse catalisador aplicado a diferentes carbonatos cíclicos na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência. Na polimerização em massa do TMC na razão de 500:1:5, [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> respectivamente, este catalisador se mostrou muito mais ativo a 110 °C do que a 60 °C (5 min vs. 30 min). Em comparação com dados reportados na literatura<sup>50c</sup> para a polimerização viva do TMC (razão [TMC]<sub>0</sub>/[TBD]<sub>0</sub> de 500:1 e na presença de 1 equivalente de BnOH e solução de diclorometano), o TBD foi claramente mais ativo no processo imortal (TOF = 83 h<sup>-1</sup> vs. 5490 h<sup>-1</sup>). A polidispersão é maior do que para a reação do TMC em solução ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,31$  vs. 1,47-1,85). Aumentando a razão para 10 000:1:20, na temperatura de 150 °C ocorreu a formação de polímero dentro de 10 min (82 % de conversão). Já em 110 °C, foi necessário 120 min para se ter uma conversão de 98 %. Para o TMC de grau técnico as razões estudadas foram de 500:1:5 (5 min), 10 000:1:200 (60 min) e 100 000:1:100 (900 min) em temperaturas de 110 °C e 150 °C. As conversões variaram entre 91 e 100 % com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,71$ -1,54.<sup>13</sup> O monômero 2,2-dimetoxitrimetileno carbonato (TMC(OMe)<sub>2</sub>) foi estudado na razão [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 500:1:5, respectivamente, onde a polimerização ocorreu em 180 min à 90 °C, onde observou-se uma conversão de 99 % (massa molar experimental de 14 100 g mol<sup>-1</sup>) e com uma distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,71$ .<sup>68</sup> Para o monômero  $\alpha$ -metil trimetileno carbonato ( $\alpha$ -MeTMC), utilizando o mesmo sistema (TBD-BnOH) para a razão de [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub> de 500:1:5, em 110 °C a polimerização ocorreu em 5 min. Já a 60 °C o tempo de reação foi ligeiramente maior, 10 min, fornecendo uma conversão menor (93 % vs. 99 %) e uma distribuição de massa molar mais estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,19$  vs. 1,55). A dissimetria deste monômero levanta a questão da regioselectividade da clivagem da ligação O-C(O)O. A análise detalhada da região da carbonila através de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, demonstra que o catalisador orgânico TBD não é um catalisador regioselectivo.<sup>69</sup>

### 2.4.1.7. Amidinas

A amidina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) é empregada para a ROP de diversos monômeros cíclicos (Figura 16). Apresenta basicidade ligeiramente menor que as guanidinas MTBD e TBD ( $pK_a = 24,34, 25,49$  e  $26,03$  (em acetonitrila)<sup>73</sup>, respectivamente), sendo menos ativa provavelmente devido a essa menor basicidade e também por ser um catalisador monofuncional, quando comparado ao catalisador TBD.<sup>10,60g</sup> Na presença de um álcool este catalisador atua por um mecanismo de base geral/ativação da cadeia final<sup>17b</sup> ou mecanismo de álcool ativado.<sup>10</sup> Geralmente, o DBU é associado com uma tiouréia para formar catalisadores bifuncionais.<sup>50a,74</sup>



**Figura 16.** Estrutura do catalisador 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).<sup>72b</sup>

Hedrick e Waymouth estudaram a polimerização dos ésteres cíclicos: lactídeo (LA),  $\delta$ -valerolactona (VL) e  $\epsilon$ -caprolactona (CL) utilizando o catalisador DBU na presença de 4-pirenobutanol como iniciador. As polimerizações foram realizadas em solução de clorofórmio, com tempo de reação de 1 h a temperatura ambiente. A conversão observada foi de 99 % com uma correlação linear entre a massa molar e a conversão do monômero e distribuição estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05$ ). Para os monômeros VL e CL não ocorreu a formação de polímero.<sup>72b</sup>

Hedrick e colaboradores também reportaram a Polimerização Viva do carbonato de trimetileno utilizando o catalisador DBU na presença do álcool benzílico, tanto em massa quanto em solução. A polimerização realizada em solução de diclorometano ocorreu em 480 min com completa conversão do monômero a polímero. Já na polimerização em massa na temperatura de  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , a reação ocorreu em poucos minutos com conversão quantitativa. Como esperado, a distribuição de massa molar foi ligeiramente maior em massa quando comparada a reação em solução ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,09-1,15$  vs.  $1,04$ , respectivamente).<sup>50c</sup>

Endo e Sanda aplicaram este catalisador na ROP do carbonato cíclico 5,5-(biciclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-ilideno)-1,3-dioxan-2-ona (NBC). A polimerização em massa ocorreu sem a presença de iniciador, em temperaturas de 100 °C, 120 °C e 140 °C com tempo de reação de uma hora. Conforme o aumento da temperatura, a conversão diminuiu (73 %, 69 % e 39 %, respectivamente). Também foi realizada a copolimerização do NBC com naftil glicidiléter (NGE) e a partir da técnica de análise de Espectroscopia de Massa foi demonstrado a incorporação do DBU na cadeia polimérica, sugerindo que este atua tanto como um catalisador pseudo-aniônico quanto como um iniciador.<sup>66</sup>

Já Endo e Haba reportaram a primeira polimerização de um carbonato cíclico de cinco membros (metil 4,6-O-benzilideno-2,3-O-carbonil- $\alpha$ -D-glucopiranosídeo) sem eliminação de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) utilizando o DBU como iniciador em solução de tetraidrofurano (THF) ou *N,N*-dimetilformamida (DMF), em temperaturas de 60 °C, 30 °C e 0 °C em tempo de reação de 12 h. A 60 °C na presença de THF a conversão foi de 93 % com distribuição de massa molecular de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,38$ , enquanto que em DMF a conversão foi apenas de 71 % com polidispersão ligeiramente maior ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,41$ ). Neste mesmo solvente, a 30 °C, o rendimento foi de 93 % ( $\bar{M}_n = 14\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ), porém, a 0 °C a conversão foi apenas de 30 %. Através das análises de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e RMN <sup>13</sup>C verificou-se que não ocorreu a eliminação de CO<sub>2</sub>.<sup>75</sup> Endo também estudou a polimerização do carbonato cíclico bifuncional constituído de um anel de cinco e um anel de seis membros, 5-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona (65CCP). A reação ocorreu em DMF, a 60 °C e em 12 h, resultando em um polímero com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,41$  (rendimento de apenas 47 %), contendo um carbonato cíclico de cinco membros como uma cadeia lateral, (P(65CCP)), através da polimerização seletiva do carbonato cíclico de seis membros. O equilíbrio da polimerização permitiu a eficiente depolimerização do P(65CCP), recuperando o monômero em rendimento de 86 %, onde o carbonato de cinco membros permaneceu sem reagir.<sup>76</sup>

Para a polimerização do carbonato cíclico 5-{3-[(2-hidroxietil)tio]propoxi}-1,3-dioxan-2-ona, Parzuchowski empregou catalisador DBU, tanto em massa quanto em solução de tolueno (80 °C – 18 h) ou clorofórmio (60 °, 20 h). Na reação realizada em massa, a polimerização ocorreu em 72 h e a conversão alcançada foi de

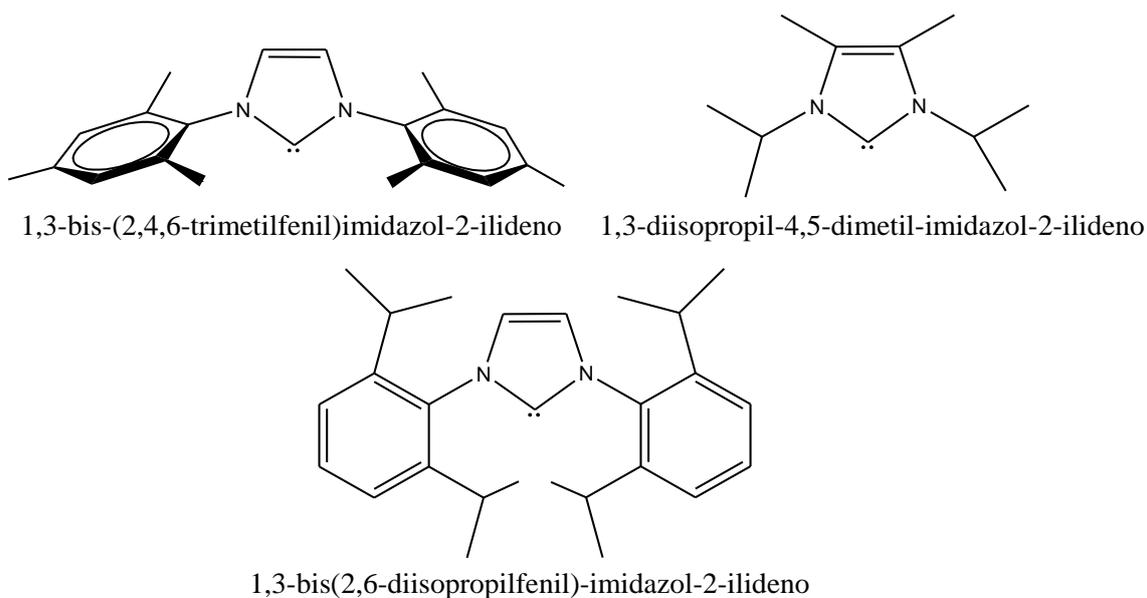
97 %. Para as reações realizadas em solução, as conversões também foram altas (> 95 %), porém, quando a reação foi realizada em clorofórmio, observou-se uma ampla distribuição de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,82$ ).<sup>67</sup>

Song estudou a polimerização do carbonato cíclico 5,5-bis(azidometil)-1,3-dioxan-2-ona (AzDXO) com este catalisador na presença do álcool benzílico como iniciador. As polimerizações foram realizadas em temperatura ambiente e em solução de diclorometano. A reação ocorreu dentro de 60 min, apresentando uma correlação linear da massa molar com conversão e polidispersão abaixo de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,1$ .<sup>77</sup>

#### 2.4.1.8. Carbenos N-heterocíclicos (NHCs)

Os carbenos N-heterocíclicos são sensíveis ao ar e a umidade, mas essa sensibilidade pode ser facilmente contornada através da sua geração *in situ*. A atividade desses catalisadores depende das propriedades estereoeletrônicas.<sup>78</sup> O primeiro exemplo da aplicação NHCs foi dada por Hedrick em 2002, utilizando o carbeno 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno (Figura 18) na ROP de lactídeos e lactonas.<sup>79</sup> Tanto os carbenos saturados quanto os insaturados podem ser utilizados na ROP de ésteres cíclicos na presença de um álcool como iniciador<sup>78</sup>, operando através de um mecanismo nucleofílico.<sup>79</sup>

Mais tarde, Hedrick e seu grupo reportaram a polimerização do carbonato de trimetileno utilizando os carbenos N-heretocíclicos 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (pKa = 30,4) e 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno (pKa = 22), Figura 17, com substituinte alquil e aril, respectivamente. As polimerizações foram estudadas em solução de diclorometano e o iniciador foi o álcool benzílico. Os dois catalisadores se mostraram ativos, mas o primeiro, apesar de atingir uma conversão quantitativa em apenas 0.1 min, demonstrou falta de controle da polimerização com uma distribuição de massa molar > 2. Esta alta reatividade deriva da sua elevada basicidade. O segundo catalisador, tem uma menor atividade (levando 30 min para alcançar conversão quantitativa), mas apresenta maior controle do processo de polimerização ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,06$ ) que está relacionado à menor basicidade e efeito estérico.<sup>50c</sup>



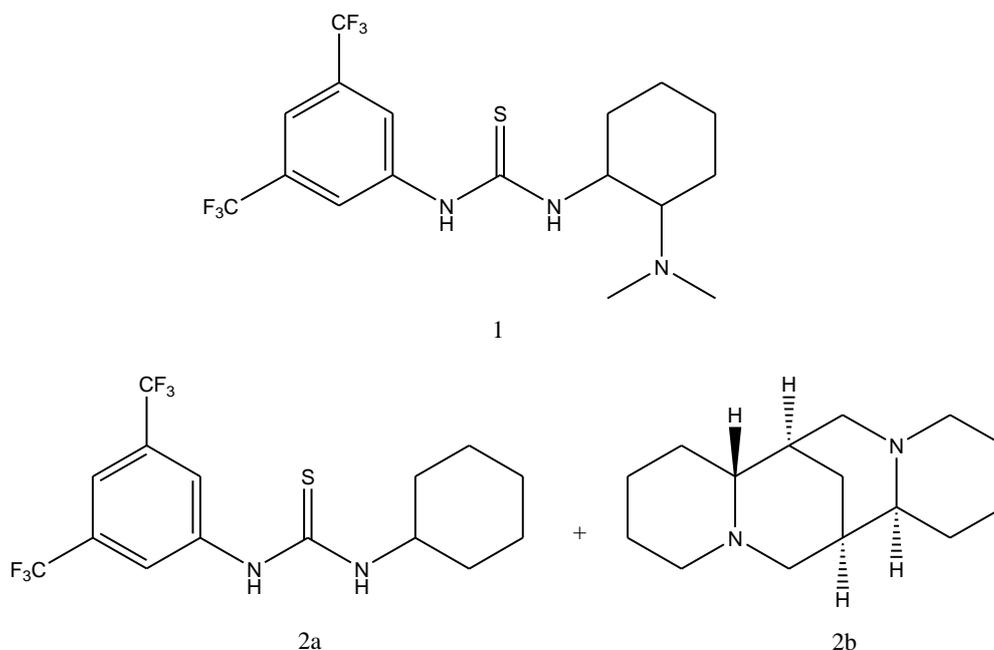
**Figura 17.** Estrutura dos catalisadores carbenos N-heterocíclicos.<sup>50c,79</sup>

#### 2.4.1.9. Tiouréias

As tiouréias combinadas com uma base como, por exemplo, aminas terciárias, DBU e MTBD, atuam por um mecanismo de ativação bifuncional. Neste mecanismo, o eletrófilo (tiouréia) ativa o monômero enquanto que o nucleófilo (base geral) ativa o indicador/cadeia final.<sup>10,80</sup> A vantagem desse tipo de sistema é que apresentam boas atividades a temperatura ambiente, bem como elevada seletividade e tolerância a grupos funcionais. Também, mesmo em tempo prolongado de reação, após completa conversão, não levam a ampliação da distribuição da massa molar.<sup>60g,80,81</sup>

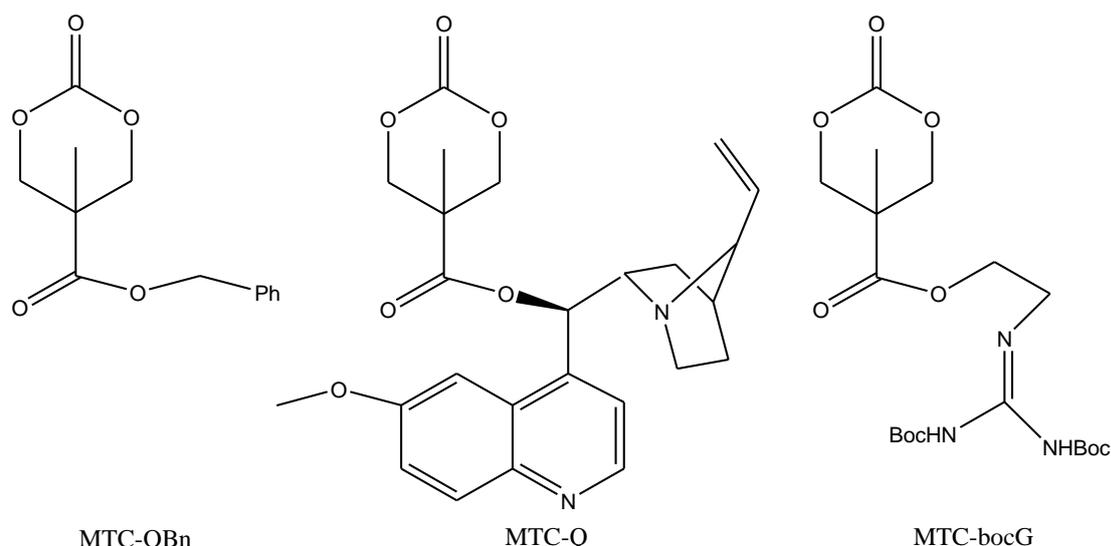
Hedrick e colaboradores estudaram a polimerização do carbonato de trimetileno (TMC) com catalisadores bifuncionais tiouréia-amina terciária, mostrados na Figura 18, 1 e 2(a + b), em solução de diclorometano, utilizando álcool benzílico como iniciador. Para os dois catalisadores obteve-se uma correlação linear da massa molar com a conversão do monômero e polidispersão estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,09$  e  $1,07$ , respectivamente), porém, com o catalisador 1, a polimerização ocorreu em 6 dias, enquanto que para o catalisador 2 foi necessário apenas 12 h de reação para se alcançar completa conversão.<sup>50c</sup> Em um segundo trabalho, os autores utilizaram a 1-(3,5-bis-trifluormetil-fenil)-3-ciclohexil-tiouréia (TU) juntamente com o catalisador DBU (Figura 18, 2a) para a polimerização do TMC e também do carbonato cíclico benzil-

funcionalizado (MTC-OBn – Figura 19). As reações foram efetuadas em solução de diclorometano, a 20 °C, na presença de 4-pirenobutanol como iniciador. As conversões obtidas para a polimerização do monômero MTC-OBn foram maiores que a do monômero TMC (94 % vs. 74 % dentro de 2 h), com polidispersão estreita e bom controle sobre a massa molar.<sup>50a</sup>



**Figura 18.** Estrutura das tiouréias empregadas por Hedrick.<sup>50a,c</sup>

Waymouth *et al.* estudaram a polimerização viva dos carbonatos cíclicos MTC-OBn, MTC-Q e MTC-bocG (Figura 19), com o mesmo sistema TU-DBU citado acima, em temperatura ambiente e solução de diclorometano. Para a polimerização dos monômeros MTC-OBn e MTC-bocG, foi utilizado o alcalóide quinina como iniciador. Já para a polimerização do MTC-Q, o iniciador foi o álcool benzílico. Todos os polímeros formados apresentaram distribuição de massa molar estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15-1,38$ ).<sup>74</sup>



**Figura 19.** Estrutura dos carbonatos cíclicos MTC-OBn, MTC-Q e MTC-bocG.<sup>74</sup>

## 2.4.2. Reações de polimerização com catalisadores contendo metal

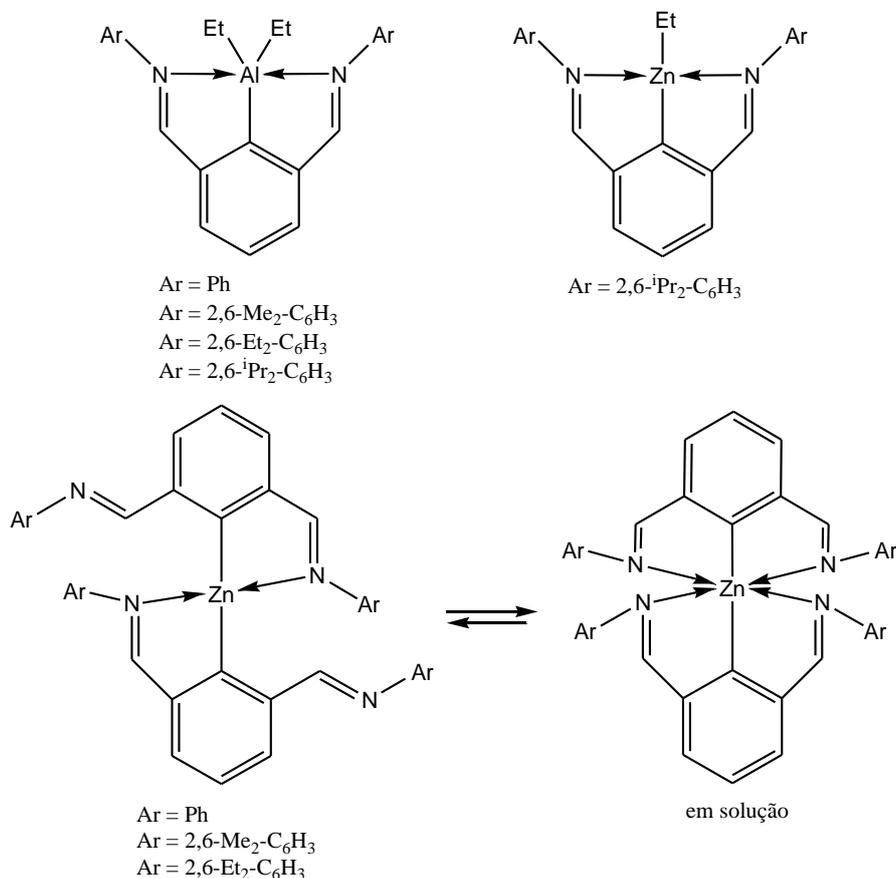
### 2.4.2.1. Organometálicos

Nos últimos anos, os esforços têm sido voltados para o desenvolvimento de complexos de metais de transição (Al, Zn, In, Y, Lu, e outros) com diversos ligantes para melhorar o desempenho dos iniciadores.<sup>82-91</sup>

Geralmente, quando se utiliza um catalisador organometálico em combinação com um álcool, como exemplo, o primeiro passo consiste na formação da espécie reativa, geralmente *in situ*, que efetua a abertura do anel por um mecanismo de coordenação-inserção. Ainda, o número de cadeias poliméricas formadas por molécula de catalisador será igual ao número de grupos nucleofílicos (alcóxido, amino, borohidreto...) <sup>12</sup> ligados ao centro metálico que não devem exceder o maior estado de oxidação do metal.<sup>4</sup>

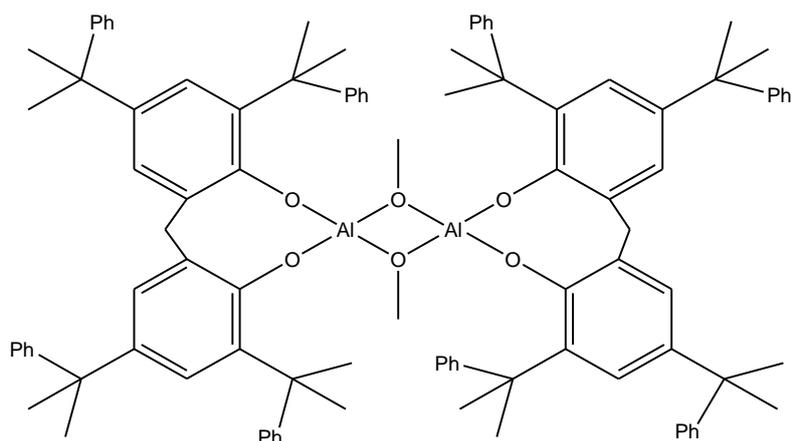
Lui e seu grupo utilizaram complexos de alumínio e zinco suportado com ligante quelato bis(imino)aril NCN (Figura 20) para a polimerização do <sub>L</sub>-lactídeo, que no melhor do conhecimento dos autores, não haviam sido reportados até a publicação do artigo. Estes complexos se mostraram catalisadores eficientes na presença de álcool benzílico como iniciador a 70 °C, utilizando tolueno como solvente. Polímeros com

massa molar de acordo com a razão monômero/álcool e com polidispersão entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,09-1,19$  foram formados. A produtividade dos complexos de Zn foram maiores do que a produtividade dos complexos de alumínio.<sup>83</sup>



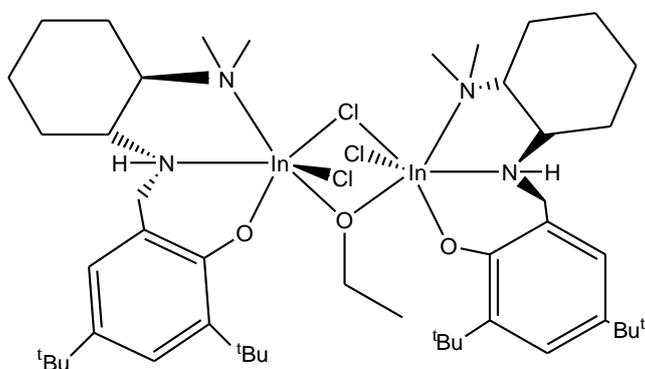
**Figura 20.** Estrutura dos complexos de alumínio e zinco suportados com ligante quelato bis(imino)aril NCN.<sup>83</sup>

O complexo de alumínio [(MMPEP)Al( $\mu$ -OBn)]<sub>2</sub>, Figura 21, com o ligante 2,2'-metilenobis(4,6-di(1-metil-1-feniletil)fenol) (MMPEP-H<sub>2</sub>), estudado por Lin *et al.*, catalisa a Polimerização Viva e Imortal dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona (CL) e L-lactídeo, na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência, em solução de tolueno a temperatura de 53 °C. Em diferentes razões [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub>, foram produzidos polímeros com conversões quantitativas e distribuição estreita de massa molar.<sup>84</sup>



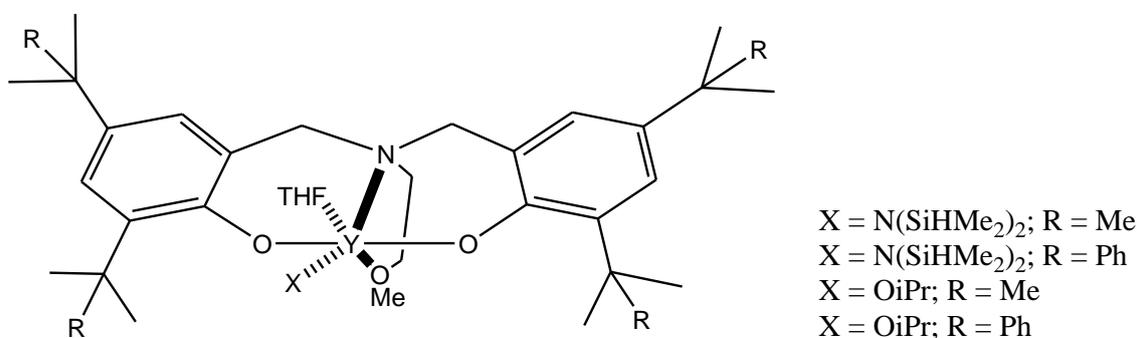
**Figura 21.** Estrutura do complexo de alumínio [(MMPEP)Al( $\mu$ -OBn)]<sub>2</sub>.<sup>84</sup>

Mehrkhodavandi *et al.* empregaram um complexo de índio dinuclear contendo um ligante quiral [(NNO)InCl]<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)( $\mu$ -OEt), Figura 22, (que demonstrou ser um catalisador ativo para a polimerização viva do LA),<sup>85</sup> associado ao etanol (EtOH) ou poli(etileno glicol) mPEG para a Polimerização Imortal da  $\beta$ -butirolactona (BBL). Os experimentos foram realizados em tetraidrofurano (THF) a temperatura ambiente com tempo de reação de 21 h, onde as razões [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> foram de 1000:1:2/4 e 4000:1:10, respectivamente. Para as razões de 10 000:1:20 e 10 000:1:100, apenas o álcool mPEG foi utilizado (46 h). Para todas as entradas, a massa molar medida experimentalmente esta de acordo com a massa molar calculada e com estreita distribuição de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01-1,03$ ). O mesmo catalisador também demonstra controle da polimerização sem a adição de iniciador com uma polidispersão ligeiramente maior ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,02-1,07$ ). Este artigo reporta o primeiro exemplo de *i*ROP da BBL com o iniciador mPEG.<sup>86</sup>



**Figura 22.** Estrutura do complexo de índio dinuclear contendo um ligante diamonofenoxy quiral.<sup>86</sup>

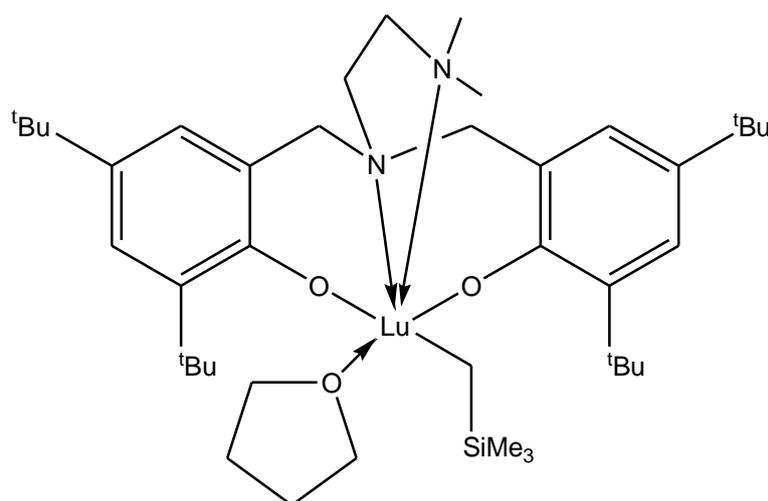
Para a Polimerização Viva e Imortal dos monômeros *rac*-lactídeo e *rac*- $\beta$ -butirolactona, Carpentier e Thomas empregaram o complexo de ítrio contendo ligante tetradentado amino-alcóxido bis(fenolato) –  $\{ \{ \text{ONOO}^{\text{R}} \} \text{Y} [\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2(\text{THF})] \}$ , Figura 23, sendo a espécie reativa gerada *in situ* na presença de álcool isopropílico ( $\{ \{ \text{ONOO}^{\text{R}} \} \text{Y} [\text{N}(\text{OiPr})(\text{THF})] \}$ ). As reações ocorreram em solução de tolueno, entre 5-360 min a temperatura ambiente, em diferentes razões  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ . Foi possível a conversão de milhares de equivalentes de monômero com alta atividade e produtividade. A estereosseletividade foi alcançada através do ligante volumoso,  $\{ \text{ONOO}^{\text{R}} \}^{2-}$ , e também da capacidade do mesmo em estabilizar o centro metálico na presença de uma grande quantidade de álcool.<sup>87</sup> Este mesmo catalisador, foi empregado na polimerização do carbonato 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\alpha$ -Me7CC) na presença de álcool benzílico, em solução de tolueno a temperatura ambiente. Na razão  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{iniciador}]_0$  de 200:1:1, a reação ocorreu em 3 min, com conversão de 95 % e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,55$ . Também foi efetuada uma reação sem a presença do composto prótico. Nesta condição, o tempo de reação foi de 60 min, obtendo-se uma conversão de 97 % com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,73$ .<sup>49</sup>



**Figura 23.** Estrutura do complexo de ítrio contendo ligante tetradentado amino-alcóxido bis(fenolato).<sup>49,87</sup>

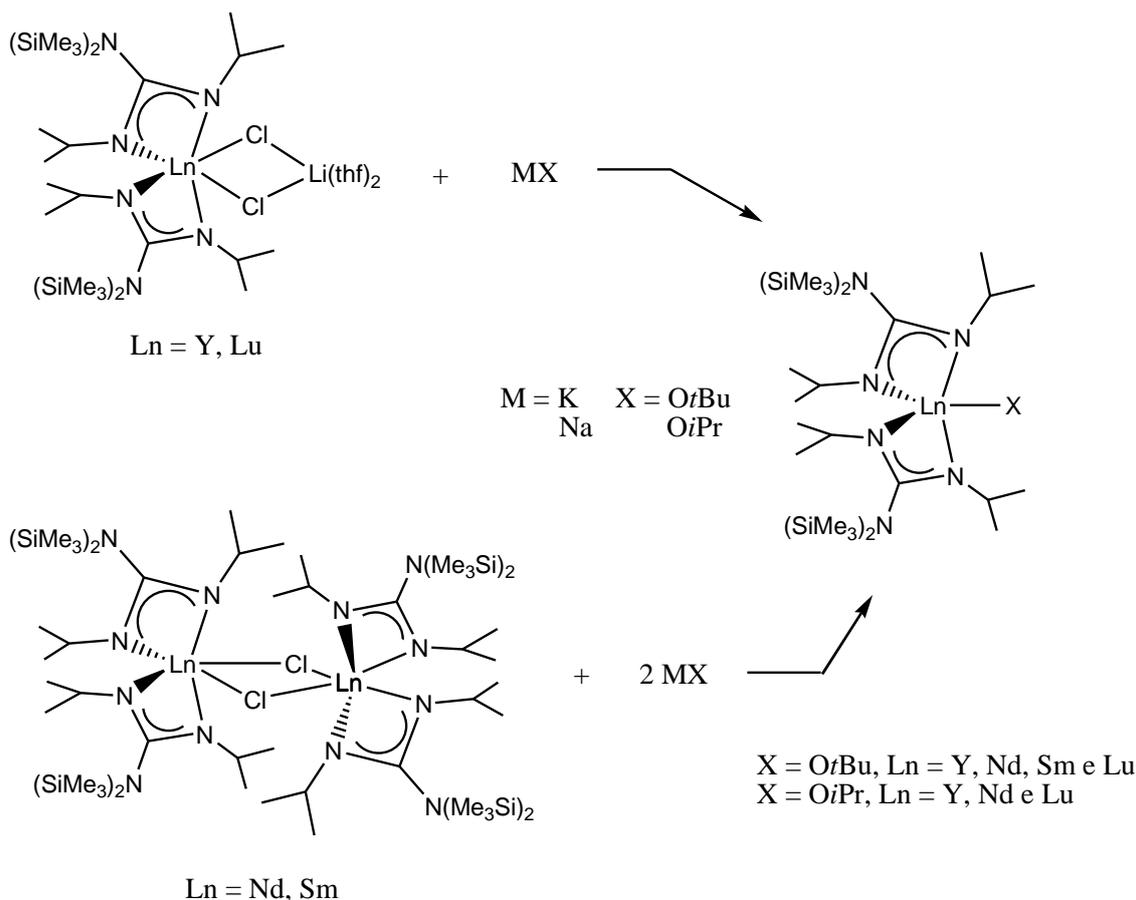
Cui e seu grupo estudaram a Polimerização Viva e Imortal do carbonato 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MAC) usando o complexo alquil *O,N,N,O*-tetradentado salan lutécio (Figura 24) na presença dos iniciador/agentes de transferência álcool benzílico e tri-(2-hidroxietil)amina (TEA). As reações foram realizadas em tetraidrofurano (THF) a 25 °C em diversas razões. Utilizando este catalisador, foi

possível obter polímeros com conversão quantitativa e distribuição de massa molar entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,02-1,07$  independente do iniciador/agente de transferência. Também foram realizadas reações na ausência do composto prótico, onde ocorreu a formação de polímero com uma ampla polidispersão ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,53-1,68$ ). Neste caso, a espécie reativa foi gerada *in situ*.<sup>88</sup>



**Figura 24.** Estrutura do complexo alquil *O,N,N,O*-tetradentado salan lutécio.<sup>88</sup>

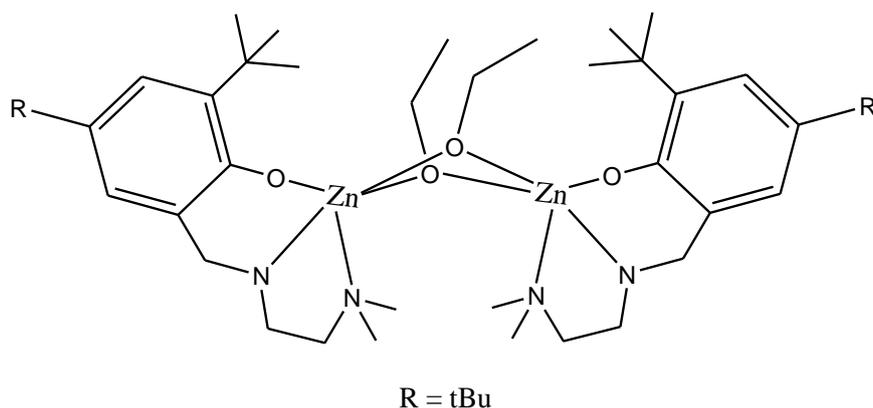
Os complexos do tipo  $[Ln(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2(OR)$  onde  $Ln = Y, Nd, Sm, Lu$  e  $OR = OtBu$  e  $OiPr$  (Figura 25), estudados por Carpentier e Trifonov, promoveram tanto a Polimerização Viva quanto a Polimerização Imortal dos monômeros  $L$ -lactídeo (*rac*-LA) e *rac*- $\beta$ -butirolactona (*rac*-BBL) em solução de tolueno ou tetraidrofurano (THF) a 20 °C. As polimerizações procederam com significativo grau de controle, formando polímeros com polidispersão estreita e massa molar de acordo com o esperado. Estes complexos mostraram a formação de polímero sindiotático para o monômero *rac*-BBL, enquanto que para o *rac*-LA não foi observada estereosseletividade em condições estritamente semelhantes.<sup>89</sup>



**Figura 25.** Estrutura dos complexos do tipo  $[\text{Ln}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2]_2(\text{OR})$  onde  $\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Lu}$  e  $\text{OR} = \text{OtBu}$  e  $\text{OiPr}$ .<sup>89</sup>

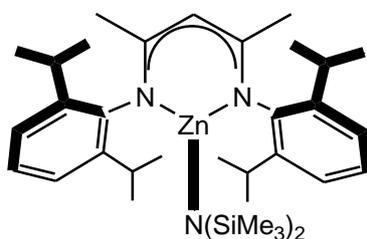
Os complexos contendo zinco (Zn) são menos ativos do que os complexos com lantanídeos, contudo, os compostos contendo Zn apresentam maior resistência ao excesso de iniciador/agente de transferência em processos de *iROP* ou a impurezas presentes no meio reacional.<sup>12</sup> Estes sistemas contendo zinco apresentam elevada acidez de Lewis, baixa toxicidade e demonstram controle no processo de polimerização.<sup>83</sup> Duas famílias de complexos de zinco são descritas.

Hillmyer e Tolman descrevem o metal Zn sendo estabilizado pelo ligante volumoso fenolato (2,4-di-*tert*-butil-6-([2'-dimetilaminoetil)metilamino]-metil}fenolato) para a ROP do *rac*-LA. As polimerizações foram realizadas em solução de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a temperatura ambiente, na ausência ou na presença de álcool benzílico como iniciador. Esse tipo de complexo (Figura 26), apresenta falta de estereocontrole da reação.<sup>90</sup>



**Figura 26.** Estrutura do complexo de Zn com ligante fenolato.<sup>90</sup>

Para o discreto complexo de Zn com ligante bidentado  $\beta$ -diiminato (BDI<sup>iPr</sup> – 2-((2,6-diisopropilfenil)amido)-4-((2,6-diisopropilfenil)imino)-2-penteno), Coates é o pioneiro (Figura 27).<sup>91</sup> Este promoveu a ROP controlada de *rac*-lactídeo, *rac*-butirolactona<sup>92</sup> e do carbonato de trimetileno (TMC)<sup>93</sup>, como por exemplo, formando polímero em alta conversão com estreita distribuição de massa molar. A limitação desse tipo de catalisador, é que ele sensível a impurezas, ao ar e/ou a umidade.<sup>94</sup>



**Figura 27.** Estrutura do complexo de Zn com ligante bidentado  $\beta$ -diiminato (BDI).<sup>95</sup>

Em 1999, Coates *et al.* empregaram o complexo [(BDI)Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] associado ao álcool isopropílico, formando a espécie ativa [(BDI)ZnN(ZnOiPr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> para a polimerização do *rac*-lactídeo. Este catalisador se mostrou altamente ativo, em 20 min à temperatura de 20 °C, formando polímero com 95 % de conversão. A distribuição estreita da massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,10$ ) e a correlação linear da massa molar com a conversão, indicou um caráter vivo do processo de polimerização.<sup>92</sup>

Guillaume e seu grupo utilizaram o complexo (BDI)Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] para a polimerização em massa do monômero benzil malolactonato (MLABe), na presença de

álcool benzílico como iniciador/agente de transferência a temperatura de 40 °C (tempo de reação não otimizado), em diversas razões  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ . Polímeros telequéricos H-PMLABe-OBn (poli( $\beta$ -benzilmalocatonato) foram obtidos entre 3-72 h de reação com distribuição estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,11-1,28$ ). Na ausência do composto prótico, a conversão foi de 78 % com polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,46$ .<sup>95</sup>

Carpentier e Guillaume reportaram a polimerização por abertura de anel de diferentes carbonatos empregando o catalisador (BDI)Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Os carbonatos cíclicos de sete membros, 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\beta$ -Me7CC) e 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\alpha$ -Me7CC), foram estudados em diferentes razões de  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ , na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência, tanto em massa quanto em solução de tolueno, em temperatura de 20 °C e 60 °C. Para o primeiro monômero, ( $\beta$ -Me7CC), na presença de 1 equivalente de álcool (100 e 500 equivalentes de monômero), as polimerizações (em massa e em solução), ocorreram dentro de 5 a 180 min, com conversão quase quantitativa. Isso também foi observado para o monômero ( $\alpha$ -Me7CC). Aumentando a quantidade de álcool para 5 ou 10 equivalentes (Polimerização Imortal), para ambos os monômeros, tanto em massa quanto em solução, o catalisador de zinco apresentou atividades similares. Também a *i*ROP foi bastante controlada em termos de distribuição massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,36$ ).<sup>49</sup>

A primeira Polimerização Imortal do carbonato de trimetileno (TMC) foi realizada em massa com o organometálico (BDI)Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>93</sup> As polimerizações ocorreram na presença de álcool isopropílico ou benzílico como iniciador/agentes de transferência à temperatura de 60 °C e 110 °C em diferentes razões. Utilizando apenas 20 ppm de precursor metálico associado ao álcool benzílico ([BDI)Zn(OBn)] – gerada *in situ* dentro de 15 min) foi possível a conversão de 50 000 equivalentes de monômero em 120 min com uma massa molar de 160 600 g mol<sup>-1</sup> e com polidispersão relativamente estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,68$ ) a 110 °C. As polimerizações realizadas com álcool isopropílico (60 °C) demonstraram falta de controle, que foi evidenciado através da grande diferença de massa molar obtida experimentalmente (GPC) quando comparada a calculada por RMN de <sup>1</sup>H, e também pela elevada distribuição de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,98-3,8$ ). Variando o iniciador/agente de transferência para 2-butanol, 3-buten-2-ol e *p*-(trifluormetil)benzil, foi obtido polímeros com finais funcionalizados

de formas diferentes. Este artigo descreve a primeira Polimerização Imortal eficiente de um monômero carbonato.<sup>94</sup> Em outro trabalho, os autores utilizaram os álcoois multifuncionais 1,3-propanodiol (PPD), 1,4-benzenodimetanol (BDM) e glicerol (GLY) como iniciador/agentes de transferência para a *i*ROP do TMC com o mesmo catalisador. Pela primeira vez, foi possível a formação de polímeros telequéricos  $\alpha,\omega$ -di ou tri-hidroxi funcionalizados obtidos sob condições brandas de reação (60 °C, em massa), com conversões quantitativas, onde a massa molar variou de  $\bar{M}_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$  a  $109\,500 \text{ g mol}^{-1}$ , apresentando polidispersão ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,21-1,80$ ).<sup>96</sup>

Para a *i*ROP do monômero cíclico 2,2,-dimetoxitrimetileno carbonato (TMC(OMe)<sub>2</sub>), as polimerizações foram realizadas em massa a temperaturas de 60 °C e 90 °C, utilizando álcool benzílico ou álcool isopropílico como iniciador/agentes de transferência. Variando a quantidade de álcool de 1 a 25 equivalentes, as massas molares determinadas por RMN de <sup>1</sup>H e GPC estão de acordo com a massa molar esperada, ou seja, de acordo com a razão monômero/iniciador e conversão, enquanto a polidispersão se mantém estreita. Embora a polimerização realizada a 60 °C tenha sido bem sucedida na presença de 5 equivalentes de álcool benzílico (90 min, 96 % de conversão e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,28$ ), a 90 °C a atividade foi maior (TOF = 320 h<sup>-1</sup> vs. 465 h<sup>-1</sup>). Para as polimerizações realizadas com o álcool isopropílico, a temperatura de estudo foi de 90 °C. Com 5 equivalentes de iniciador/agente de transferência, a polimerização ocorreu em 3 min, com conversão de 96 % e distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,66$ . Já com 10 equivalentes, o meio se tornou viscoso em 1.5 min, apresentando uma conversão de 93 % e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,61$ .<sup>68</sup>

Utilizando apenas a razão de  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{iniciador}]_0$  de 500:1:5, respectivamente, a Polimerização Imortal do monômero *rac*-4-metil-1,3-dioxan-2-ona ( $\alpha$ -metiltrimetileno carbonato -  $\alpha$ -MeTMC) foi realizada nas temperatura de 23 °C, 60 °C e 110 °C, na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência. A 23 °C, a polimerização ocorreu em 90 min, com apenas 72 % de conversão. Aumentando a temperatura para 60 °C o tempo de reação foi muito menor, 7 min, apresentando uma conversão de 94 % com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,28$ . Já a 110 °C, a reação ocorreu em 120 min, com conversão ligeiramente menor (91 %) e polidispersão maior ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,42$ ). Analisando cuidadosamente a região da carbonila através de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, foi observado que este catalisador prefere

abrir o anel através da ligação oxigênio-acil (O-C(O)O) mais próxima do substituinte  $\alpha$ -Me, possivelmente, como resultado favorável do impedimento estérico.<sup>69</sup>

#### 2.4.2.2. Metal triflato

Os ácidos de Lewis, como os metais triflatos  $M(\text{OTf})_n$  com  $M = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Bi}$  e  $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (trifluormetanosulfonato), se tornam uma alternativa mais barata entre os sistemas catalíticos contendo metal, uma vez que são disponíveis comercialmente.<sup>16</sup> Estes, bem como os triflatos de lantanídeos ( $\text{Ln}(\text{OTf})_n$ ), são conhecidos pela excepcional tolerância a água presente no meio reacional, bem como outras fontes práticas ou impurezas. Em alguns casos, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado várias vezes.<sup>97</sup>

Apesar da habilidade desses catalisadores em promover as reações de síntese orgânica mesmo na presença de água, o uso desses na química de polímeros ainda é limitada, apesar de alguns estudos já demonstrarem que estes catalisadores podem formar polímeros com monômero de grau técnico.<sup>12,16</sup>

Os metais triflatos tem sido empregados para a polimerização radicalar de acrilatos<sup>98</sup>, na síntese de poliésteres por reações de policondensação<sup>99</sup> e na polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos.<sup>16,100</sup> Na ROP, estes catalisadores atuam por um mecanismo de monômero ativado.<sup>49,100a</sup>

Na Polimerização Viva dos monômeros cíclicos  $\epsilon$ -caprolactona (CL) e  $\delta$ -valerolactona (VL), Okada *et al.* utilizaram como catalisador o metal triflato de escândio ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ). As polimerizações foram realizadas em solução de tolueno a 25 °C. A  $\epsilon$ -caprolactona foi totalmente convertida a polímero (> 99 %) com distribuição estreita de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,13$ ) dentro de 4 h. Na presença de álcool benzílico, a mesma conversão e polidispersão foram observadas, mas o tempo de reação diminuiu para 2 h. A polimerização da  $\delta$ -valerolactona ocorreu em 1.5 h com conversão de 96 % e polidispersão estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15$ ). Na presença de álcool benzílico a polimerização ocorreu em 1 h, e o mesmo é observado em relação a conversão e distribuição de massa molar.<sup>100a</sup>

Hedrick e seu grupo estudaram a polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona com os catalisadores de  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  e  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  na presença de etanol como iniciador, nas

temperaturas de 20 °C, 40 °C, 65 °C e 110 °C. Em, todas as temperaturas de estudo, o catalisador Sn(OTf)<sub>2</sub> se mostrou mais ativo, apresentando conversões acima de 95 %, com distribuição de massa molar variando entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,06-1,30$  (a maior temperatura conduziu ao aumento da polidispersão).<sup>101</sup>

Carpentier e Guillaume reportaram a Polimerização Imortal de diferentes carbonatos empregando metal triflato. Para a *i*ROP em massa e em solução de tolueno dos carbonatos cíclicos de sete membros, 5-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\beta$ -Me7CC) e 4-metil-1,3-dioxepan-2-ona ( $\alpha$ -Me7CC), foram realizada na razão de 500:1:5, [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> respectivamente, utilizando álcool benzílico como iniciador/agente de transferência. O primeiro carbonato cíclico foi estudado em massa na temperatura de 110 °C, onde foi possível obter polímero em 15 min de reação com conversão quantitativa e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,18$ . A polimerização em massa do monômero ( $\alpha$ -Me7CC) foi realizada em temperaturas de 40 °C e 110 °C. Em 40 °C foi necessário 85 min para se atingir uma conversão de 84 %, mas aumentando a temperatura para 110 °C o tempo de reação foi de 15 min com conversão quantitativa e distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15$ . Para a polimerização realizada em solução, a temperatura de reação foi de 90 °C onde ocorreu a formação de polímero em 240 min com conversão de 100 % e polidispersão de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,51$ . Através das análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, a região da carbonila foi cuidadosamente analisada e observou-se que este catalisador não é muito regioseletivo, podendo abrir o mais próximo ou mais afastado do substituinte metila.<sup>49</sup>

A polimerização do carbonato de trimetileno (TMC) foi estudada com os sais contendo cálcio (Ca(OTf)<sub>2</sub>), escândio (Sc(OTf)<sub>3</sub>), zinco (Zn(OTf)<sub>2</sub>), alumínio (Al(OTf)<sub>3</sub>) e bismuto (Bi(OTf)<sub>3</sub>), na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência de cadeia. A *i*ROP procedeu em massa e em temperaturas de 110 °C e 150 °C, na razão [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> de 500:1:5, respectivamente. Empregando o ácido de Lewis Al(OTf)<sub>3</sub> foi possível obter polímero dentro de 5 min de reação a 150 °C, com conversão de 98 % e distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,55$ , enquanto que a 110 °C o tempo de reação foi de 60 min para se obter conversão de 96 %. Os demais catalisadores também foram mais efetivos a maior temperatura. Os sais Sc(OTf)<sub>3</sub> e Bi(OTf)<sub>3</sub>, formaram polímero em 10 min com 99 % de conversão. Já os catalisadores Ca(OTf)<sub>2</sub> e Zn(OTf)<sub>2</sub>, necessitaram de 30 min de reação para alcançar conversão acima de 95 %. Testando a habilidade desses catalisadores

frente a impurezas, as polimerizações foram realizadas com o TMC de grau técnico. Este monômero foi estudado com os sistemas catalíticos que se mostraram mais ativos na ROP do TMC purificado. Para  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  e  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  a razão de estudo foi  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$  10 000:1:10, respectivamente, em massa a temperatura de 110 °C e 150 °C. O catalisador de Bi se mostrou ligeiramente mais ativo que o sistema de Al (TOF = 28 200  $\text{h}^{-1}$  vs. 27 600  $\text{h}^{-1}$ ) em temperatura de 150 °C com tempo de reação de 20 min, apresentando uma conversão de 94 % (vs. 92 %). Já para o sal de Sc, os tempos de reação foram muito maiores, 900 min (110 °C) e 150 min (150 °C), onde se alcançou conversões inferiores a 85 %. O TMC de grau técnico também foi estudado com o catalisador  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  em associação com os iniciadores álcool isopropílico (*i*PrOH), 2-butanol (*s*BuOH), 3-buten-2-ol (MVOH), 4-bromofenol (BrPhOH) e 4-(trifluorometil)benzílico ( $\text{CF}_3\text{BnOH}$ ), na razão de 500:1:5,  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ , respectivamente, também em temperaturas de 110 °C e 150 °C. Utilizando esses álcoois foi possível obter PTMCs lineares  $\alpha,\omega$ -di ou tri-hidroxi funcionalizados com alta atividade e conversão, principalmente a temperatura de 150 °C na presença dos álcoois PPD e GLY com tempo de reação de 20 min. Aumentando a quantidade de monômero e álcool para 10 000:1:10 e temperatura de 130 °C, os álcoois *i*PrOH e BnOH foram utilizados. As polimerizações ocorreram em 1,5 min, com conversão acima de 92 % e polidispersão entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,55-1,56$ .<sup>16</sup>

Para o monômero cíclico 2,2-dimetoxitrimileno carbonato ( $\text{TMC}(\text{OMe})_2$ ), a polimerização foi estudada em massa com o sistema  $\text{Al}(\text{OTf})_3\text{-BnOH}$  em uma razão de  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$  de 500:1:5 em temperatura de 60°C, 90 °C e 110°C, com tempo de reação de 330 min. A maior conversão foi alcançada na temperatura de 90 °C (96 %) com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,18$ , enquanto que a 60 °C a conversão foi apenas de 28 % e em 110 °C não ocorreu a formação de polímero devido a degradação do sistema pela clivagem do grupo acetal.<sup>68</sup>

Utilizando este mesmo sistema e razão para a *i*ROP em massa do *rac*-4-metil-1,3-dioxan-2-ona ( $\alpha\text{-MeTMC}$  -  $\alpha$ -metiltrimileno carbonato), as temperaturas de estudo foram 60 °C, 110 °C e 150 °C. Em 60 °C (120 min), não ocorreu à formação de polímero. Aumentando a temperatura para 110 °C, foi observada a maior conversão, 81 %, em 150 min de reação com distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,18$ , enquanto que a 150 °C, o tempo de reação foi de 15 min, fornecendo uma conversão de

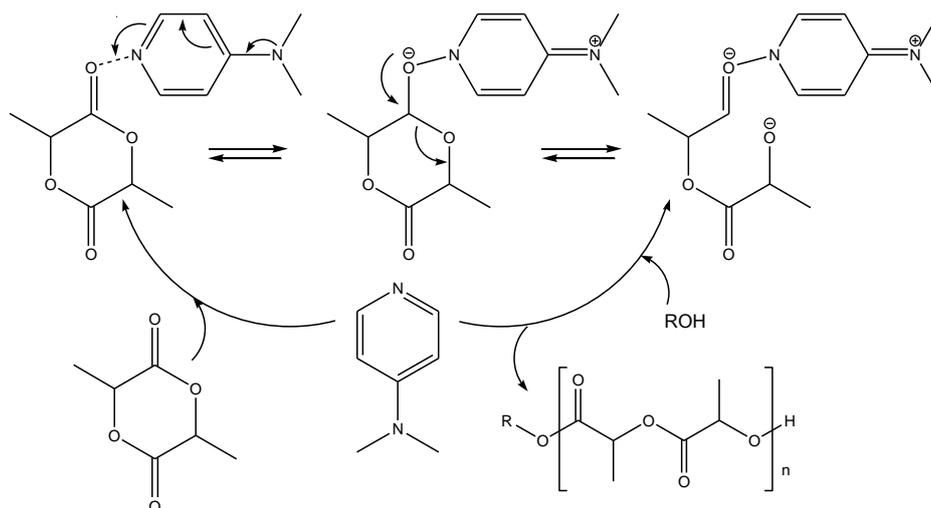
apenas 77 %. Através das análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , observou-se que este catalisador não apresenta grande regioseletividade.<sup>69</sup>

## ***2.5. Mecanismos de polimerização***

A polimerização por abertura de anel possibilitada por essas três classes de catalisadores (organometálicos, ácidos de Lewis e organocatalisadores), diferem quanto ao mecanismo de reação. Os catalisadores orgânicos tem seu mecanismo de reação ainda como um tema de discussão, pois dependendo da capacidade básica ou nucleofílica de cada um, estes podem atuar por mecanismos diferentes ou competitivos, tais como: monômero ativado, base geral/ativação da cadeia final ou álcool ativado e ligação de hidrogênio.<sup>10,14,15</sup> Os catalisadores organometálicos atuam por um mecanismo de coordenação inserção e os ácidos de Lewis por um mecanismo de monômero ativado. Estes serão discutidos abaixo em mais detalhes.

### ***2.5.1. Mecanismo de reação para os catalisadores orgânicos DMAP, TBD e DBU***

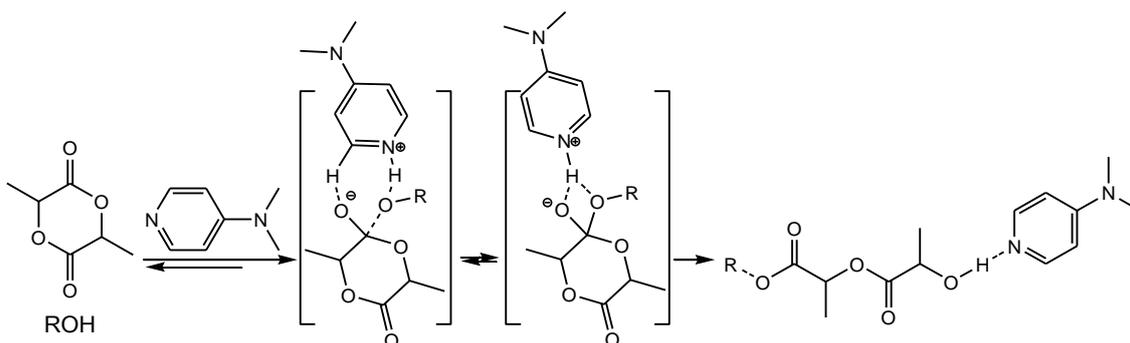
Em 2001, Hedrick propôs o mecanismo de monômero ativado para a ROP de lactídeo com o catalisador 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).<sup>63</sup> Neste mecanismo, o catalisador reage com o monômero gerando um complexo alcóxido/acil piridinium zwitteriônico. Após, o iniciador/propagador reage com esse complexo, transferindo um próton, acilando o alcóxido, abrindo o anel e gerando a hidroxila terminal com liberação simultânea de catalisador. A propagação ocorre quando o grupo hidroxila terminal atua como um nucleófilo e reage com outra unidade monômero-DMAP (Figura 28).<sup>15</sup>



**Figura 28.** Mecanismo de monômero ativado para catalisador orgânico 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).<sup>15</sup>

No mecanismo de monômero ativado, cada cadeia em crescimento tem igual probabilidade de aceitar o monômero ativado, permitindo assim que todas as cadeias poliméricas cresçam com a mesma velocidade, o que é uma das principais características de reações de polimerização controlada.<sup>17b</sup>

Ainda, estudos computacionais sugerem que este mesmo catalisador possa ativar tanto o iniciador, como a cadeia final (já que tem uma hidroxila) por ligação de hidrogênio, aumentando a nucleoficidade do iniciador/propagador para facilitar o ataque nucleofílico no monômero, como mostrado na Figura abaixo.<sup>10,102</sup>



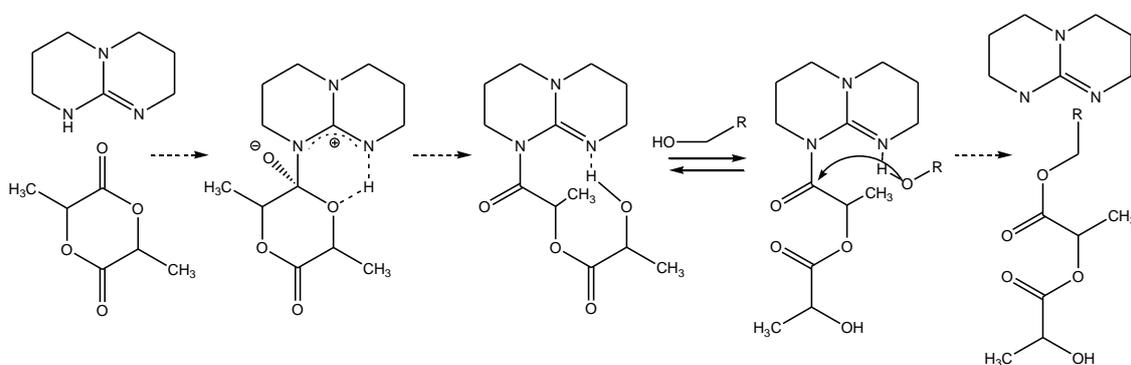
**Figura 29.** Mecanismo de base-geral para a ROP de lactídeo com o catalisador orgânico 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).<sup>10</sup>

Apesar dos estudos teóricos demonstrarem que ambas as vias são energeticamente acessíveis, a ligação de hidrogênio apresenta uma menor energia do que o mecanismo

nucleofílico na fase gás ou em solvente polar aprótico.<sup>53,102,103</sup> No entanto, no caso em que o iniciador se encontra em uma baixa concentração (alta concentração monômero/álcool) ou ausente, o mecanismo nucleofílico pode competir.<sup>10</sup>

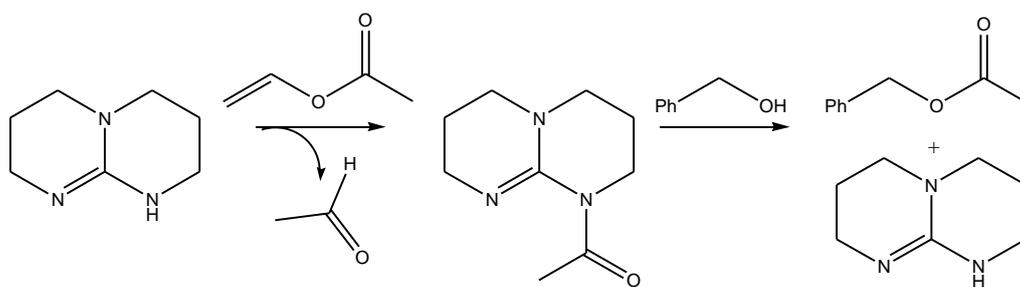
A guanidina 1,5,7-triazabíclico-[4.4.0]dec-5-ano (TBD), devido a sua estrutura original e características eletrônicas<sup>104</sup>, pode ativar o monômero e o iniciador/propagador simultaneamente, analogamente ao sistema tiouréia-amina<sup>15,50b,103,105</sup>, através de dois mecanismos: nucleofílico e ligação de hidrogênio.<sup>10,103</sup>

No mecanismo nucleofílico bifuncional (Figura 30),<sup>10,53,72d</sup> a base faz um ataque nucleofílico através do nitrogênio amino, gerando um intermediário, e o nitrogênio protonado ativa o álcool por ligação de hidrogênio, facilitando a esterificação, abrindo o anel e liberando o catalisador.



**Figura 30.** Mecanismo nucleofílico para a ativação simultânea do monômero e do iniciador proposto para o catalisador orgânico TBD.<sup>103</sup>

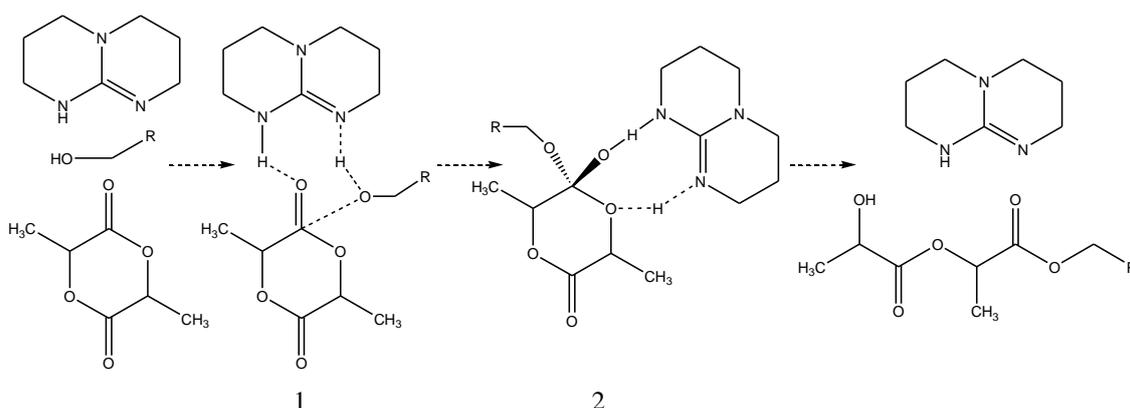
Isto foi sugerido a partir da reação deste catalisador com vinil acetato (*in situ*) e posterior adição de álcool benzílico, onde o primeiro passo consiste na acilação do TBD. Quando o álcool é adicionado, ocorre uma rápida reação formando acetato benzílico e regenerando o catalisador, como mostra a Figura 31.<sup>72d,104</sup> Ao isolar e caracterizar o intermediário resultante da reação do TBD com  $\beta$ -butirolactona (BBL), é possível suportar esta proposta de mecanismo.<sup>72b</sup>



**Figura 31.** Reação de transferência de acila.<sup>72d</sup>

Contudo, estudos teóricos indicam que o TBD pode também ativar simultaneamente o monômero e o iniciador/propagador por ligação de hidrogênio, onde os cálculos sugerem uma menor barreira para a transesterificação.<sup>10,15</sup>

Neste mecanismo, Figura 32, o hidrogênio ligado ao nitrogênio no TBD ativa o monômero por ligação de hidrogênio na carbonila, e o nitrogênio adjacente, ativa o álcool através da interação do par de elétrons livre com o hidrogênio do grupo hidroxila, formando um intermediário com um centro tetraédrico na carbonila no estado de transição (estrutura 2), em seguida, efetuando a abertura do anel. A princípio o catalisador fica fixo através da ligação de hidrogênio na carbonila e sai somente com a transferência do hidrogênio, originalmente a partir do álcool, para o oxigênio do anel adjacente ao grupo carbonila.<sup>103</sup>



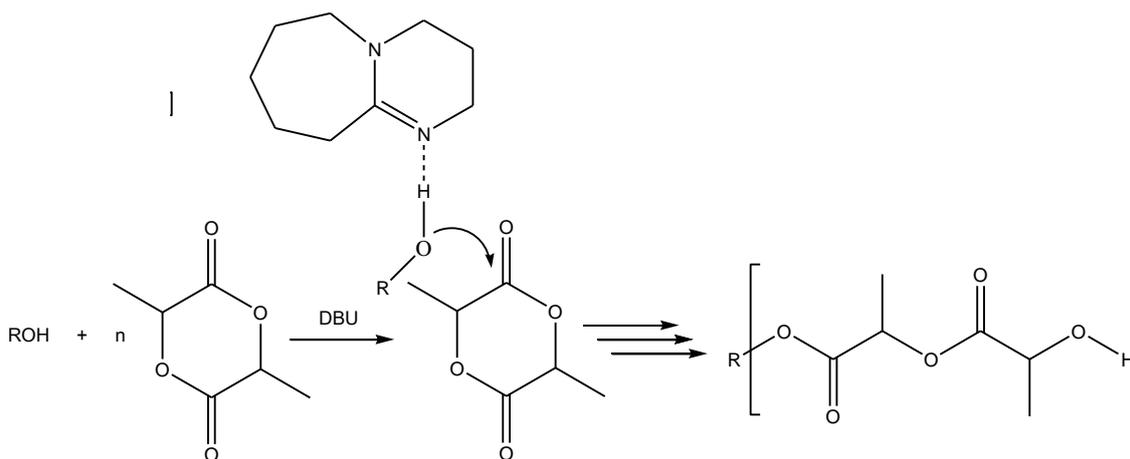
**Figura 32.** Mecanismo de ligação de hidrogênio para a ativação simultânea do monômero e do iniciador proposto para o catalisador orgânico TBD.<sup>103</sup>

Para a amidina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) embora tenha sido reportado por ser eficiente agente de transesterificação quando o álcool está presente,

provavelmente pela direta transferência do grupo acil entre os álcoois<sup>72b</sup>, este catalisador não é um nucleófilo suficientemente potente para ser acilado com vinil acetato.<sup>10,106</sup>

Quando o álcool está presente, apenas o TBD promove a ROP dos monômeros LA, VL, CL, e BBL. Os catalisadores DBU e MTBD efetuam a abertura de anel de lactídeos, mas somente na presença de uma tiouréia como cocatalisador, são capazes de polimerizar a VL e CL. Assim, entre esses catalisadores, o TBD parece ser o mais versátil para a ROP de ésteres cíclicos.<sup>72b</sup> Isso se deve provavelmente, a diferença estrutural do TBD, que contém dois átomos de nitrogênio acessíveis, enquanto o MTBD e o DBU são essencialmente monofuncionais.<sup>15</sup> Hedrick e seu grupo, acreditam que estas bases, MTBD e DBU, são eficientes para ativação do álcool.<sup>72b</sup>

Dessa forma, para o catalisador DBU, é proposto o mecanismo de base geral/ativação da cadeia final<sup>17b</sup> ou mecanismo de álcool ativado<sup>10</sup> como mostra a Figura abaixo.



**Figura 33.** Mecanismo base geral/cadeia final ou ativação do álcool com o catalisador DBU.<sup>17b</sup>

Da mesma forma como explicado para o catalisador DMAP, o DBU ativa tanto o iniciador, como a cadeia final, por ligação de hidrogênio aumentando a nucleoficidade do iniciador/propagador, facilitando o ataque nucleofílico no monômero.<sup>10</sup>

Estes mecanismos expostos acima para os catalisadores livre de metal se referem à Polimerização Viva. Porém, estes mesmos catalisadores efetuam a polimerização na presença de um excesso de iniciador/agente de transferência de cadeia por um processo chamado de Polimerização Imortal.<sup>13</sup> Assim, a após a etapa de iniciação, ocorre à reação

de transferência de cadeia onde a espécie em crescimento (catalisador-Polímero-OR) será convertida em uma espécie dormente (OH-Polímero-OR), enquanto uma nova cadeia polimérica poderá crescer a partir da molécula catalisador-monômero. Contudo, como é um equilíbrio, a espécie dormente pode voltar a ser ativa, já que contém uma  $\omega$ -hidroxila terminal. Assim, todas as moléculas de álcool em excesso e todas as moléculas de polímero eventualmente formadas (OH-Polímero-OR) podem atuar como agentes de transferência se incorporando à outra espécie ativa (catalisador-monômero). Como todas as moléculas de álcool adicionadas em excesso participam da reação, a massa molar é de acordo com a razão monômero-iniciador/agente de transferência, pois as moléculas “dormentes”, OH-Polímero-OR apenas irão aumentar a massa molar pela inclusão de unidades monoméricas.<sup>12</sup>

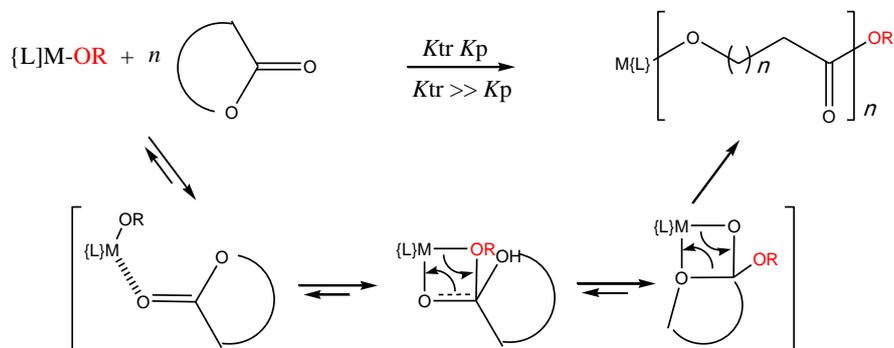
### ***2.5.2. Mecanismos para a polimerização com os catalisadores [(BDI<sup>Pr</sup>)Zn(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e Al(OTf)<sub>3</sub>***

O mecanismo de coordenação-inserção é sugerido para os catalisadores organometálicos que contêm um co-ligante suficientemente nucleofílico para efetuar a abertura de anel (Figura 34). O primeiro passo consiste na coordenação do monômero ao centro metálico, seguido pela inserção do monômero na ligação metal-alcóxido pela adição do alcóxido na carbonila, que leva a clivagem da ligação oxigênio-acil, abrindo o anel e formando uma espécie do tipo {L}M-{O---C(O)}OR. Esta espécie participa da reação de equilíbrio que ocorre ao longo de todo o processo de polimerização, quando for imortal. Cabe lembrar que qualquer espécie {L}M-O(alcóxido) e qualquer molécula com uma hidroxila terminal pode comportar-se como agente de transferência e levar a etapa de propagação. A terminação ocorre com a desativação da espécie ativa {L}M-{O---C(O)}OR, que leva a uma terminação OH.<sup>12</sup>

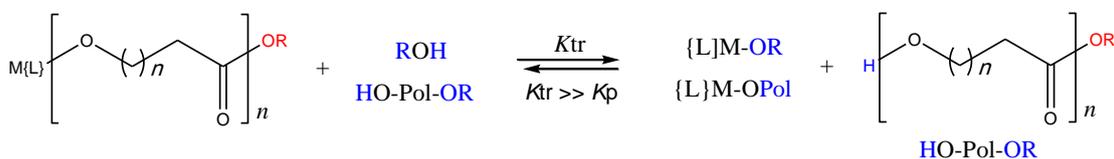
### Geração da espécie ativa



### Iniciação/propagação



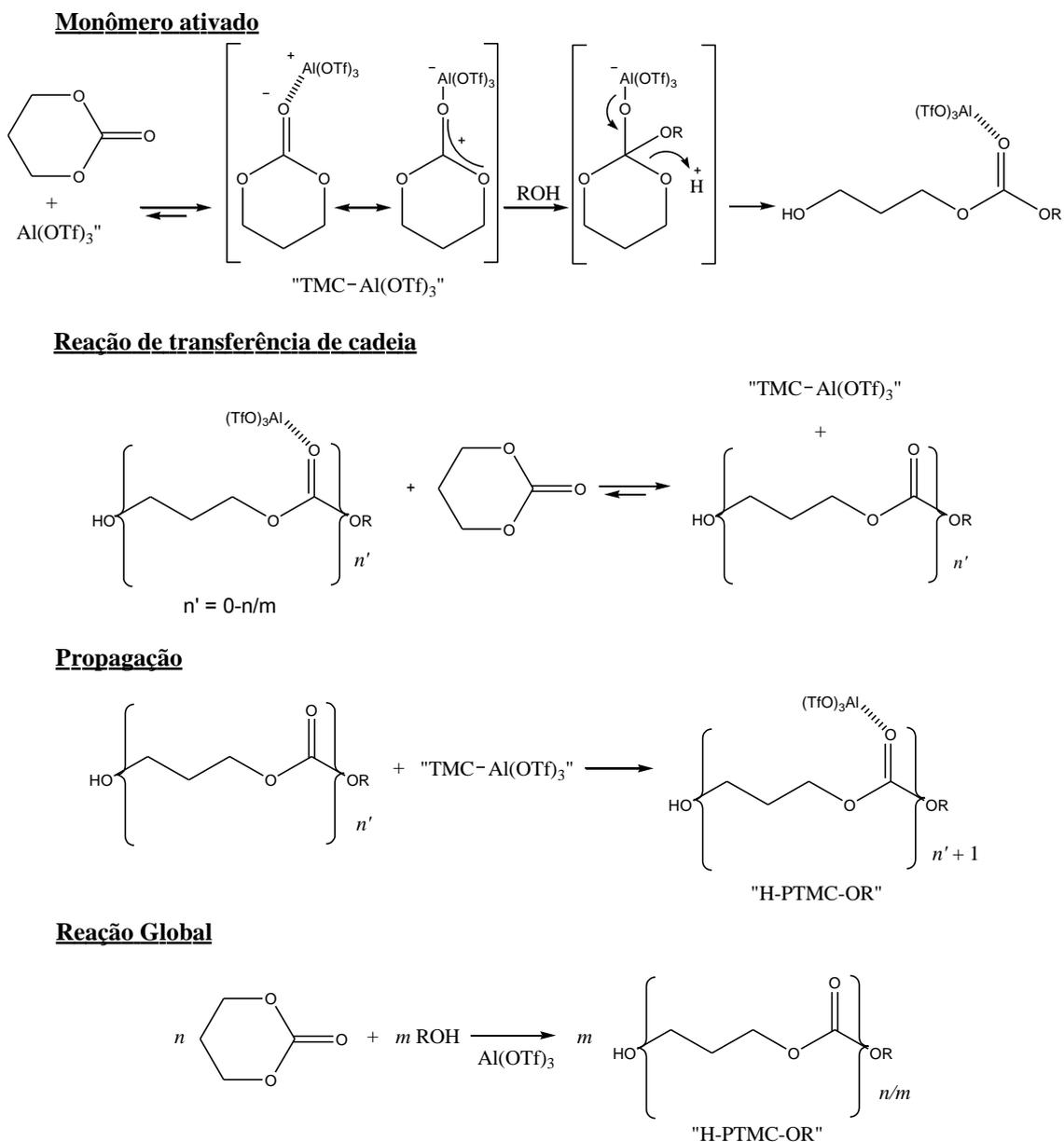
### Reação de transferência de cadeia



**Figura 34.** Representação do mecanismo de coordenação-inserção para a *iROP* de ésteres cíclicos mediada por sistema  $\{L\}M\text{-Nu}/\text{ROH}$ .<sup>12</sup>

Os catalisadores Ácidos de Lewis atuam por um mecanismo de monômero ativado como mostra a Figura 35. Por exemplo, a *iROP* do TMC ocorre por meio do sistema catalítico binário  $[\text{Al}(\text{OTf})_3\text{-ROH}]$ . Primeiramente, ocorre a coordenação da carbonila do TMC ao centro metálico do Ácido de Lewis, formando um complexo ativado. A polimerização inicia quando o álcool faz um ataque nucleofílico no átomo de carbono eletrofílico no monômero, ou seja, na carbonila, resultando na clivagem da ligação oxigênio-acil, abrindo o anel. A hidroxila que esta em uma das extremidades reage com outra espécie ativa (monômero coordenado ao centro metálico) na reação de equilíbrio/transferência de cadeia (todas as moléculas de álcool inicialmente introduzidas (ou qualquer outra fonte prótica eventualmente presente) e todas as moléculas de OH-PTMC-OR, podem atuar como agentes de transferência). Como essa terminação tem a mesma reatividade, todas essas espécies formam produtos de maior massa molar pela incorporação de unidades monoméricas, que é a etapa de propagação. Também, para que a polimerização seja controlada, a escolha do Ácido de Lewis é de extrema importância, pois a basicidade do monômero deve ser maior que a da cadeia

polimérica formada para que o catalisador reaja preferencialmente com o monômero.<sup>12,16</sup>



**Figura 35.** Representação esquemática da síntese do H-PTMC-OR a partir de A(OTf)<sub>3</sub>-álcool iROP do TMC.<sup>16</sup>

Para estes dois mecanismos que contem metal existem diferenças. No mecanismo de coordenação-inserção o nucleófilo já está incluído no catalisador por uma ligação  $\sigma$ . No mecanismo de monômero ativado, o nucleófilo é uma molécula externa. Porém, nos dois mecanismos, a fonte prótica desempenha duas funções: no

primeiro, forma uma espécie contendo um nucleófilo capaz de abrir o anel ou como nucleófilo externo no segundo mecanismo. E em ambos atuam como agente de transferência de cadeia. Assim, a massa molar é diretamente proporcional a razão [monômero]/[iniciador].<sup>12</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. *Objetivo geral*

Estudar a reatividade do carbonato cíclico de seis membros contendo substituinte alila (TMCA) frente a reações de polimerização por abertura de anel utilizando diferentes classes de catalisadores.

#### 3.2. *Objetivos específicos*

- Sintetizar e caracterizar o monômero 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA);
- Estudo da reatividade do monômero TMCA frente a reações de polimerização por abertura de anel utilizando os catalisadores orgânicos DMAP, TBD e DBU;
- Estudo da reatividade do monômero TMCA frente a reações de polimerização por abertura de anel utilizando o catalisador organometálico  $[(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe_3)_2)]$ ;
- Estudo da reatividade do monômero TMCA frente a reações de polimerização por abertura de anel utilizando o catalisador Ácido de Lewis  $Al(OTf)_3$ ;
- Caracterizar os polímeros obtidos através de análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN) de  $^1H$  e Cromatografia de Permeação a Gel (GPC).
- Caracterizar as propriedades térmicas dos polímeros obtidos através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Procedimentos gerais

Algumas das etapas da reação para obtenção do carbonato cíclico de seis membros - 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA), assim como algumas etapas do processo de polimerização foram realizadas utilizando linha de vácuo e atmosfera inerte. O gás inerte utilizado, argônio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins), é purificado por passagem em uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) e por uma coluna de secagem contendo peneira molecular (Merck, 3 Å). A Tabela 1 mostra a procedência e a técnica de preparo dos reagentes utilizados. Alguns dos solventes utilizados foram secos com agente dessecante adequado sob atmosfera inerte e outros destilados pelo sistema trap-a-trap.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados e procedimentos de purificação.

<b>Produto</b>	<b>Origem</b>	<b>Métodos de Purificação</b>
Hidreto de lítio e alumínio	Aldrich	-
Dietilalilmalonato	Aldrich	-
Antipirina	Aldrich	-
Bis(triclorometil) carbonato (trifosgênio)	Aldrich	-
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Aldrich	-
Sulfato de magnésio monohidratado (MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O)	Synth	-
4-(dimetilamino)piridina (DMAP)	Aldrich	-
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD)	Aldrich	-
1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU)	Aldrich	-
Triflato de alumínio (Al(OTf) <sub>3</sub> )	Aldrich	-
Acetato de etila	ECIBRA	-
Ácido acético	Nuclear	-
Álcool benzílico (BnOH)	Synth	Destilado com Mg <sup>o</sup>
Álcool isopropílico ( <i>i</i> POH)	Merck	Destilado trap-a-trap
Ácido clorídrico (HCl)	Vetec	-

<b>Produto</b>	<b>Origem</b>	<b>Métodos de Purificação</b>
Tetraidrofurano (THF)	Tedia	Destilado com Na°
Clorofórmio	Tedia	-
Diclorometano	Tedia	-
n-Hexano	Tedia	-
Tolueno	Nuclear	Destilado com Na°

O catalisador organometálico [(BDI<sup>iPr</sup>)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] foi sintetizado conforme descrito na literatura.<sup>107</sup>

## **4.2. Síntese do monômero**

### **4.2.1. Síntese do 2-alilpropano-1,3-diol**

Preparou-se uma suspensão de 27,32 g LiAlH<sub>4</sub> (0,72 mol) em 200 mL de THF seco, a qual adicionou-se gota-a-gota 34,4 mL de dietilalilmalonato (0,17 mol) em 25 mL de THF a baixa temperatura de 0 °C. Após completa adição, a reação permaneceu em refluxo por 1 h a 85 °C. A mistura reacional foi resfriada novamente a 0 °C para adição lenta de acetato de etila (≅ 125 mL) e uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada. A reação foi filtrada, o precipitado foi lavado com THF, mantendo-se a solução obtida por 24 h na presença de MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Posteriormente, a solução foi filtrada e o solvente foi evaporado. O produto bruto foi destilado em um forno de bolas a temperatura de 100-105 °C sob vácuo de onde se obteve um líquido incolor. Rendimento 10,36 g (52.5 %). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 1.82-1.87 (1H, hep, J = 10.5, 7.0 e 3.9 Hz, CH), 2.01-2.06 (2H, t, J = 14.0 e 7.0 Hz, =CHCH<sub>2</sub>), 3.55 (2H, s, OH x 2), 3.59-3.65 (2H, dd, J = 10 e 7,0 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 3.74-3.79 (2H, dd, ; J = 10.5 e 3.9 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.01-5.09 (2H, m, CH<sub>2</sub>=CH), 5.71-5.85 (1H, m, CH<sub>2</sub>=CH). RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 32.48 (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 41.67 (CHCH<sub>2</sub>OH), 65.20 (CH<sub>2</sub>OH), 116.57 (CH<sub>2</sub>=CH), 136.14 (CH<sub>2</sub>=CH). IV (suporte de KBr, cm<sup>-1</sup>): 996 (f), 1035 (F), 2927 (m), 1641 (m), 3078 (f), 3341 (F).

#### **4.2.2. Síntese do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA)**

A solução de 25,52 g de antipirina (0,13 mol) e 7,86 g do diol (0,068 mol) em 270 mL de THF seco foi aquecida até 50 °C para adição gota-a-gota de uma solução de 6,70 g de trifosgênio (0,023 mol) em 60 mL de THF seco. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente por cinco dias. Posteriormente, a solução foi filtrada e o solvente evaporado. O produto foi solubilizado em 115 mL de clorofórmio para a realização da extração com uma solução de HCl(aq) (3,5 %, 230 mL) e água destilada até atingir pH 7. Em seguida, manteve-se o líquido obtido por 24 h na presença de MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Após, a solução foi filtrada e o solvente evaporado. O produto bruto foi destilado em um forno de bolas a temperatura de 100-105 °C sob vácuo obtendo-se um líquido amarelado. Rendimento 5 g (52 %). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 2.15-2.20 (2H, m, =CHCH<sub>2</sub>), 2.27-2.35 (1H, m, CH), 4.12-4.20 (2H, m, CH<sub>2</sub>O), 4.42-4.48 (2H, m, CH<sub>2</sub>O), 5.11-5.19 (2H, m, CH<sub>2</sub>=CH), 5.68-5.82 (1H, m, CH<sub>2</sub>=CH). RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 30.66 (CHCH<sub>2</sub>O), 31.63 (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 71.62 (CH<sub>2</sub>O), 118.61 (CH<sub>2</sub>=CH), 133.09 (CH<sub>2</sub>=CH), 148.60 (C=O). IV (suporte de KBr, cm<sup>-1</sup>): 999 (f), 1643 (f), 3482 (f), 1751 (F).

#### **4.3. Procedimento geral de polimerização**

Estas polimerizações foram realizadas utilizando a Técnica de Schlenk.<sup>13</sup> As Tabelas 7 e 8 em anexo apresentam as quantidades utilizadas em cada condição experimental. Abaixo está descrito como foi efetuada a polimerização tanto em massa quanto em solução.

##### **4.3.1. Obtenção do polímero P(TMCA) em massa**

Em um tubo de vidro contendo o catalisador foi adicionado tolueno a fim de solubilizá-lo. Em outro tubo de vidro contendo o monômero foi adicionado álcool que após foi transferido para o tubo contendo o catalisador. Em seguida, o tubo de vidro foi fechado e aquecido na temperatura e tempo apropriado para a formação do polímero. Ao término da reação, adicionou-se um excesso de ácido acético (2 mL de uma solução

de 1,74 mol L<sup>-1</sup> em tolueno). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN <sup>1</sup>H do produto bruto. Quando utilizado o organometálico [(BDI<sup>iPr</sup>)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], a espécie reativa foi gerada *in situ*, na presença de álcool e uma pequena quantidade de tolueno apenas para solubilizá-lo, com agitação constante durante 15 min, onde, em seguida, foi adicionado o monômero. Após, o procedimento segue como descrito acima. As Tabelas de 2 a 6, nos Resultados e Discussão, resumem os resultados obtidos com os catalisadores DMAP, TBD e DBU, [(BDI<sup>iPr</sup>)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] e Al(OTf)<sub>3</sub>.

#### 4.3.2. Obtenção do polímero P(TMCA) em solução

Para o típico processo de polimerização em solução, foi adicionado em um tubo de vidro o catalisador, juntamente com o álcool e a quantidade de tolueno desejada, para posterior adição do monômero. Em seguida, o tubo de vidro foi fechado e aquecido na temperatura e tempo apropriado para a formação do polímero. Ao término da reação, adicionou-se um excesso de ácido acético (2 mL de uma solução de 1,74 mol L<sup>-1</sup> em tolueno). A mistura resultante foi concentrada sob vácuo e a conversão foi determinada por RMN <sup>1</sup>H do produto bruto. Neste processo de polimerização, a espécie reativa também foi gerada *in situ*, como descrito no item anterior. As Tabelas 5 e 6 resumem os resultados obtidos com os catalisadores [(BDI<sup>iPr</sup>)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] e Al(OTf)<sub>3</sub>.

Os deslocamentos químicos para os polímeros obtidos com álcool isopropílico (*i*POH) e álcool benzílico (BnOH) estão descritos abaixo, e são independentes do tipo de catalisador e procedimento de polimerização.

##### H-PTMCA-OiPr:



RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.76 (m, n + 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 5.11 (d, J = 5.0 Hz, n + 1H, CH=CHH); 5.06 (s, n + 1H, CH=CHH); 4.13 (m, 4n + 2H, CH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub> + 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH); 2.15 (m, J = 5.8 Hz, 3n + 3H, CH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>CH=); 1.28 (d, J = 6.1 Hz, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH).

##### H-PTMCA-OBn:



RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.36 (s, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O); 5.74 (m, n + 1H, CH=CH<sub>2</sub>);

5.29 (s, 2H,  $C_6H_5CH_2O$ ); 5.09 (d,  $J = 6.8$  Hz,  $n + 1H$ ,  $CH=CHH$ ); 5.07 (s,  $n + 1H$ ,  $CH=CHH$ ); 4.17-4.09 (m,  $4n + 2H$ ,  $CH_2CH(R)CH_2$ ); 3.7 (m, 2H,  $CH_2OH$ ); 2,17 (m,  $J = 5.5$  Hz,  $3n + 3H$ ,  $CH_2CH(R)CH_2$  e  $CH_2CH=$ ).

#### **4.3.3. Purificação do polímero P(TMCA)**

O polímero bruto foi dissolvido em aproximadamente 0,5 mL de diclorometano, e purificado por precipitação em 250 mL n-hexano. Após um tempo apropriado de agitação, este foi filtrado e seco sob vácuo. O polímero purificado foi novamente analisado por RMN  $^1H$ .

#### **4.4. Técnicas de caracterização**

##### **4.4.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova (300 MHz) ou Bruker (400 MHz) a temperatura de 22 °C. Clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ) foi utilizado como solvente. Os deslocamentos químicos são apresentados em ppm e internamente referenciados em relação ao tetrametilsilano (ppm 0  $\delta$ ), com relação aos picos de solvente residual.

##### **4.4.2. Cromatografia de Permeação a Gel (GPC)**

Esta análise, realizada para a obtenção da massa molar média ( $\bar{M}_n$ ) e distribuição da massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) dos polímeros sintetizados, foi realizada em um equipamento Viscotek, modelo VE 2001, equipado com um conjunto de quatro colunas dispostas em sequência (Waters, HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2), com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 302, colunas de PS/DVB. O solvente tetraidrofurano (THF) foi usado como fase móvel na vazão de

1 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura das colunas foram mantidas em 45 °C. Todas as curvas de eluição foram calibradas com padrão de poliestireno (PS) (os valores de  $\bar{M}_{n, GPC}$  não foram corrigidos para possível diferença no volume hidrodinâmico dos policarbonatos obtidos vs. PS). Os traços do GPC para todos os polímeros exibiram um pico unimodal e simétrico.

#### ***4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

As análises de DSC foram realizadas em um Q 20 da TA Instruments. Foi utilizado aproximadamente 10 mg para cada amostra. As análises foram aquecidas de -80 °C até 100 °C seguido de resfriamento até -80 °C e novamente aquecidas até 100 °C em taxa de aquecimento de 20 °C/min em fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

#### ***4.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)***

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TGA Q 50, fabricado pela TA Instruments, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, onde a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até 700 °C.

#### ***4.4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)***

As análises de IV do diol e do monômero TMCA foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos em um intervalo de comprimento de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> em suporte de KBr. A análise dos polímeros sem a presença de álcool foram obtidas no Espectro de Absorção (FT-IR) através de pastilhas auto-suportadas\* de 40-50 mg de amostra e os resultados foram obtidos em resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, acumulação de 24 varreduras, em um intervalo de comprimento de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. \*Para a preparação das pastilhas não se fez necessário o uso de diluente KBr.

#### **4.4.6. Análise Elementar**

Esta análise foi realizada em um equipamento analisador elementar CHN Perkin Elmer M CHN/O, Modelo 2400. A massa da amostra necessária para a realização de cada análise foi de aproximadamente 2 mg.

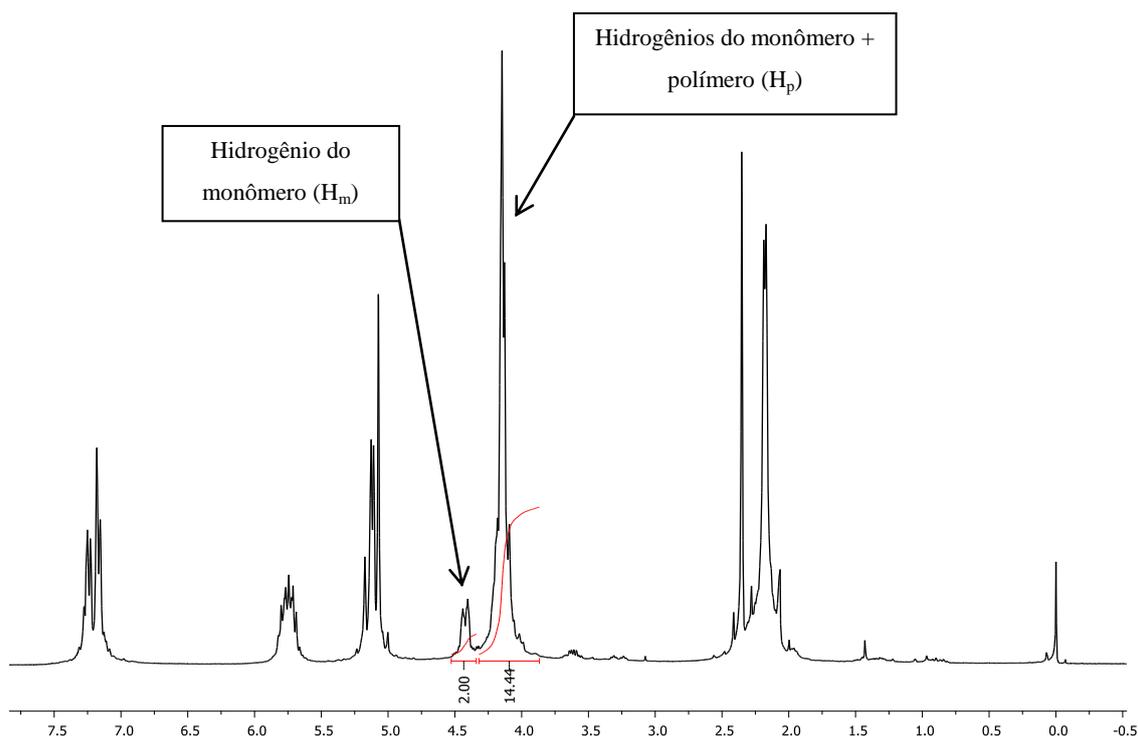
#### **4.4.7. Cálculos de conversão, massa molar teórica ( $\bar{M}_{teo}$ ) e massa molar RMN ( $\bar{M}_{nRMN}$ )**

Estes cálculos são possíveis, pois se conhece exatamente as concentrações de monômero e álcool que se coloca dentro do reator. Abaixo está explicado como cálculo foi realizado.

##### **4.4.7.1. Conversão**

Antes da precipitação do polímero, foi retirada uma alíquota para análise e determinação da conversão por RMN de  $^1\text{H}$ . A conversão do monômero a polímero foi determinada pela relação dos dois hidrogênios presentes no monômero vizinhos ao grupo carbonato ( $\delta(\text{ppm})$  4.11-4.18), com os hidrogênios vizinhos ao grupo carbonato presentes tanto no monômero como na molécula de polímero ( $\delta(\text{ppm})$  4.42-4.47), como representado na Figura 37, através da seguinte fórmula:

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



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero bruto sintetizado via ROP, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da conversão (entrada 32).

#### 4.4.7.2. Massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ )

A partir do valor da conversão são encontrados os valores para a massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ ) a partir da fórmula descrita abaixo, quando os polímeros são obtidos na presença de álcool:

$$\bar{M}_{nteo} = \frac{[\text{monômero}]}{[\text{álcool}]} \times \text{conversão do monômero} \times \bar{M}_{\text{monômero}} + \bar{M}_{\text{álcool}}$$

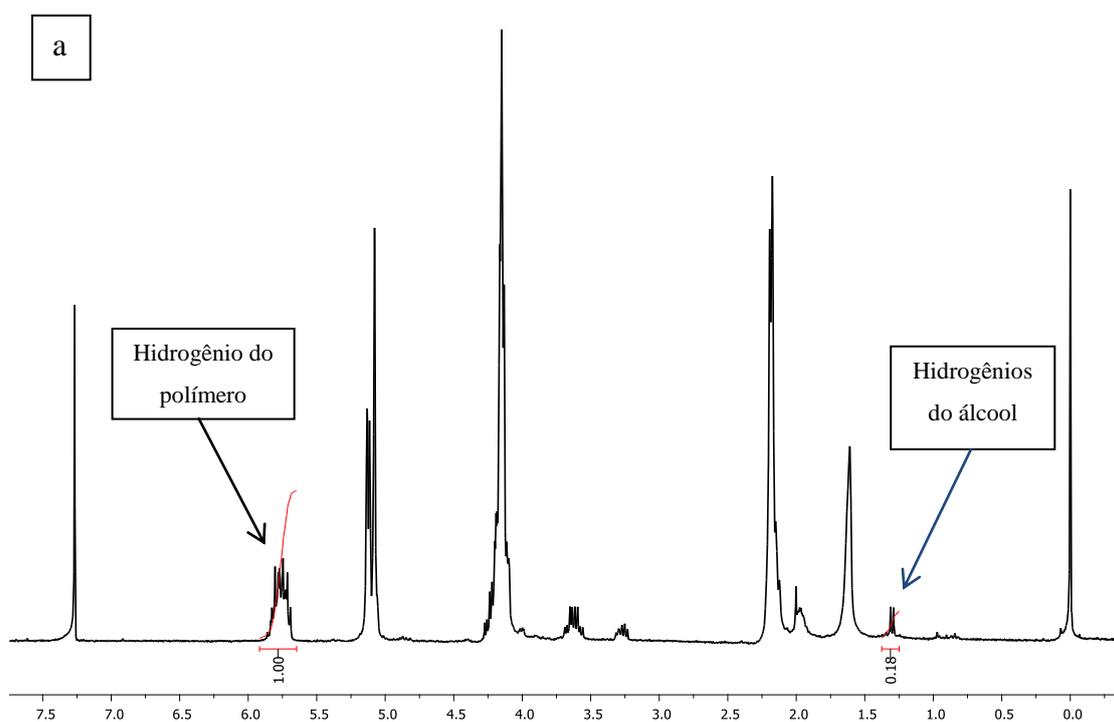
Para os polímeros obtidos na ausência de álcool, a massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ ) é determinada a partir da seguinte fórmula:

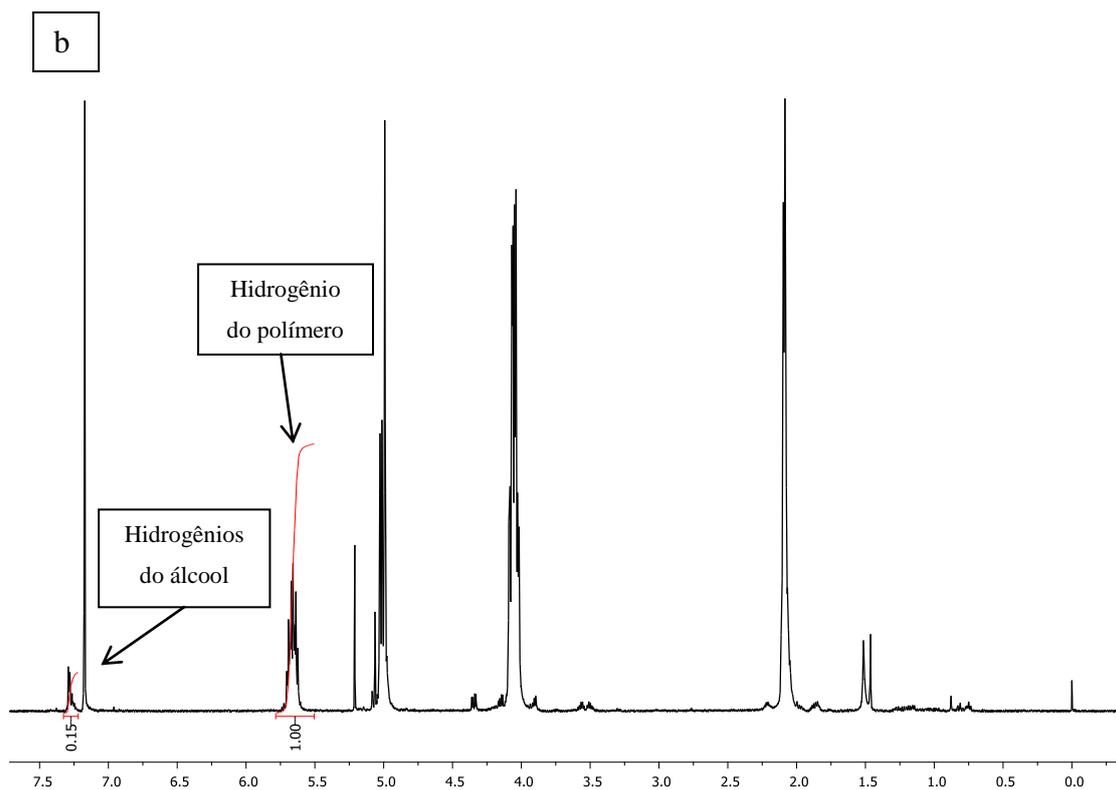
$$\bar{M}_{nteo} = [\text{monômero}] \times \text{conversão do monômero} \times \bar{M}_{\text{monômero}}$$

#### 4.4.7.3. Massa molar teórica ( $\bar{M}_{nRMN}$ )

Através da análise de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero purificado, se obtém o valor da massa molar no RMN através da relação da integral do hidrogênio referente a ligação CH do polímero ( $\delta(\text{ppm})$  5.85), ou seja, da repetição da unidade monomérica, com a relação da integral referente ao grupo álcool ( $\delta(\text{ppm})$  1.28 (metilas do álcool isopropílico) ou 7.35 (hidrogênio das e hidrogênios do anel do álcool benzílico) como representado na Figura 38, através da seguinte fórmula:

$$\bar{M}_{nRMN} = \frac{\frac{\text{Int. PTMCA}}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}}{\frac{\text{Int. terminação da cadeia}}{n^\circ \text{ de hidrogênios}}} \times \bar{M}_{\text{monômero}} + \bar{M}_{\text{álcool}}$$



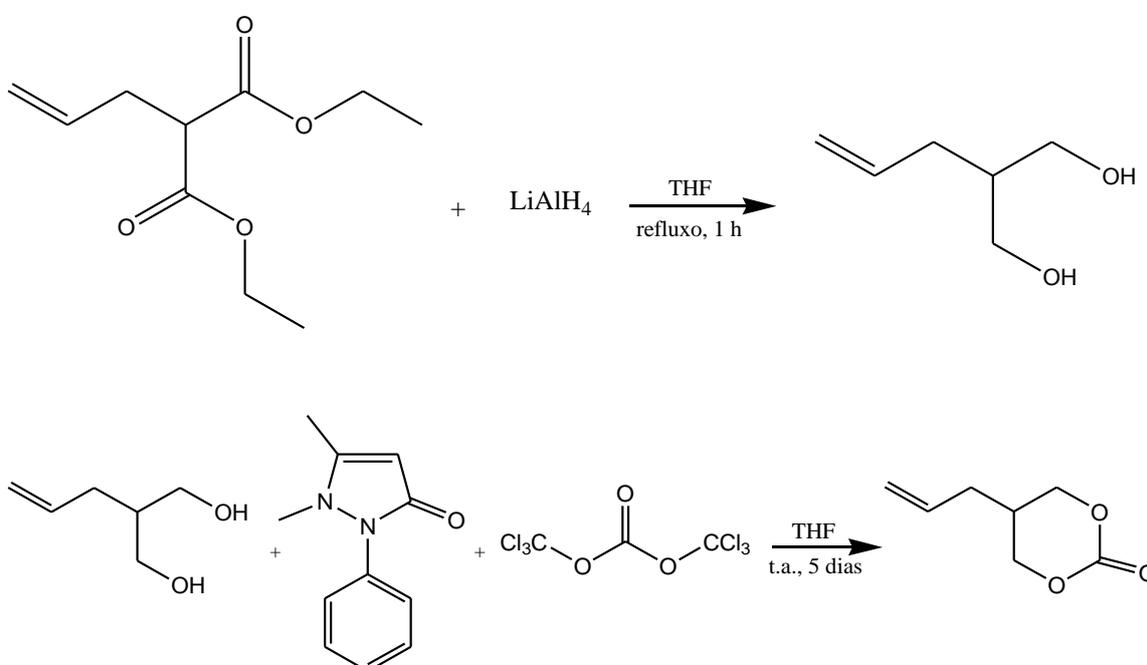


**Figura 37.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos polímeros sintetizados via ROP, mostrando os sinais dos hidrogênios empregados para a determinação da  $\bar{M}_{nMRN}$ : (a) amostra com álcool isopropílico e (b) amostra com álcool benzílico (entradas 20 e 41).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Síntese e caracterização do monômero

A síntese do carbonato cíclico contendo grupo substituinte alila (Figura 39) foi efetuada por adaptação do método descrito na literatura<sup>108</sup> e consiste em duas etapas, primeiro a obtenção do diol e após, a reação deste levando a obtenção do produto final. As etapas de reação são descritas com mais detalhes a seguir, bem como sua caracterização.

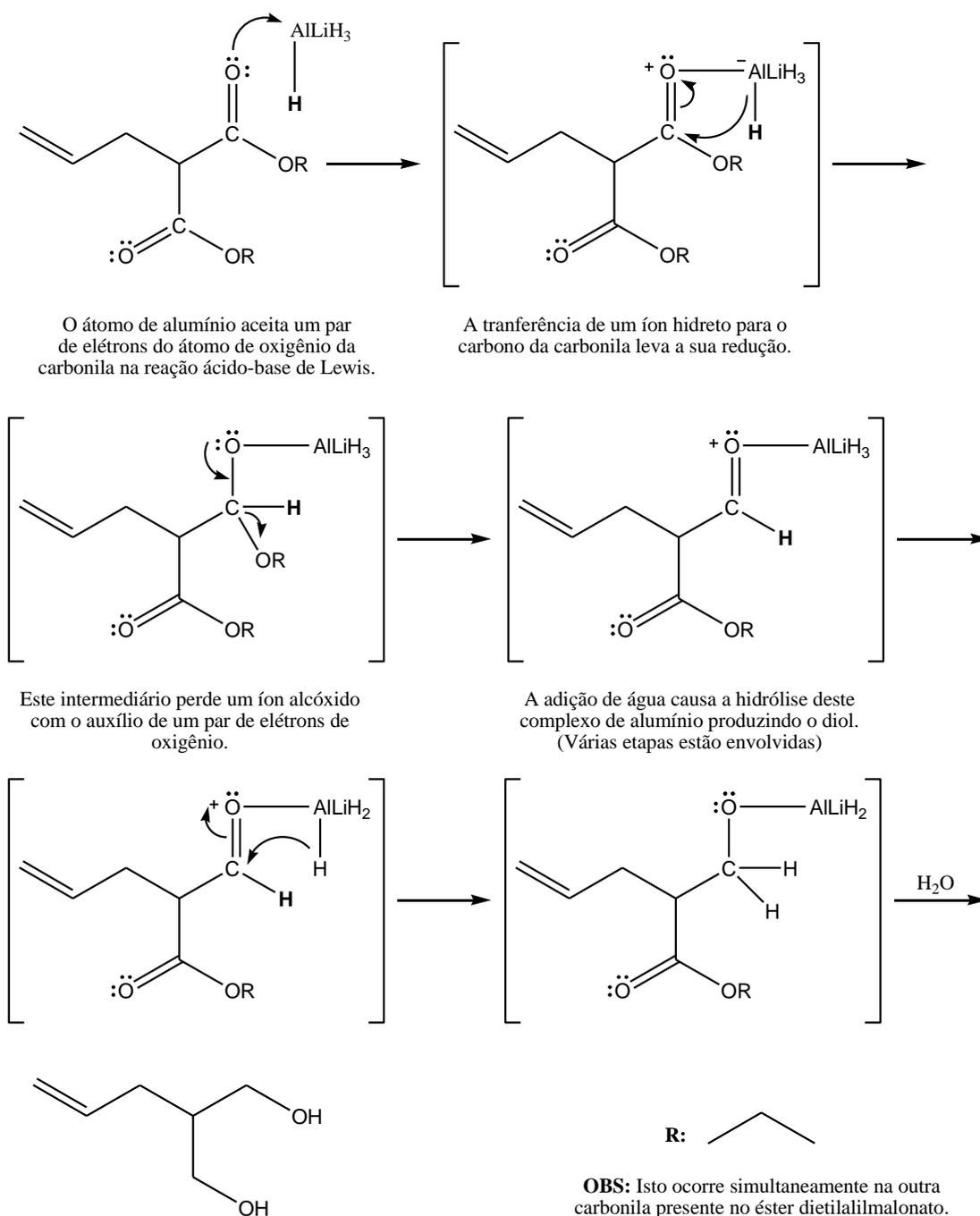


**Figura 38.** Síntese do monômero 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (TMCA).

#### 5.1.1. Síntese e caracterização do 2-alilpropano-1,3-diol

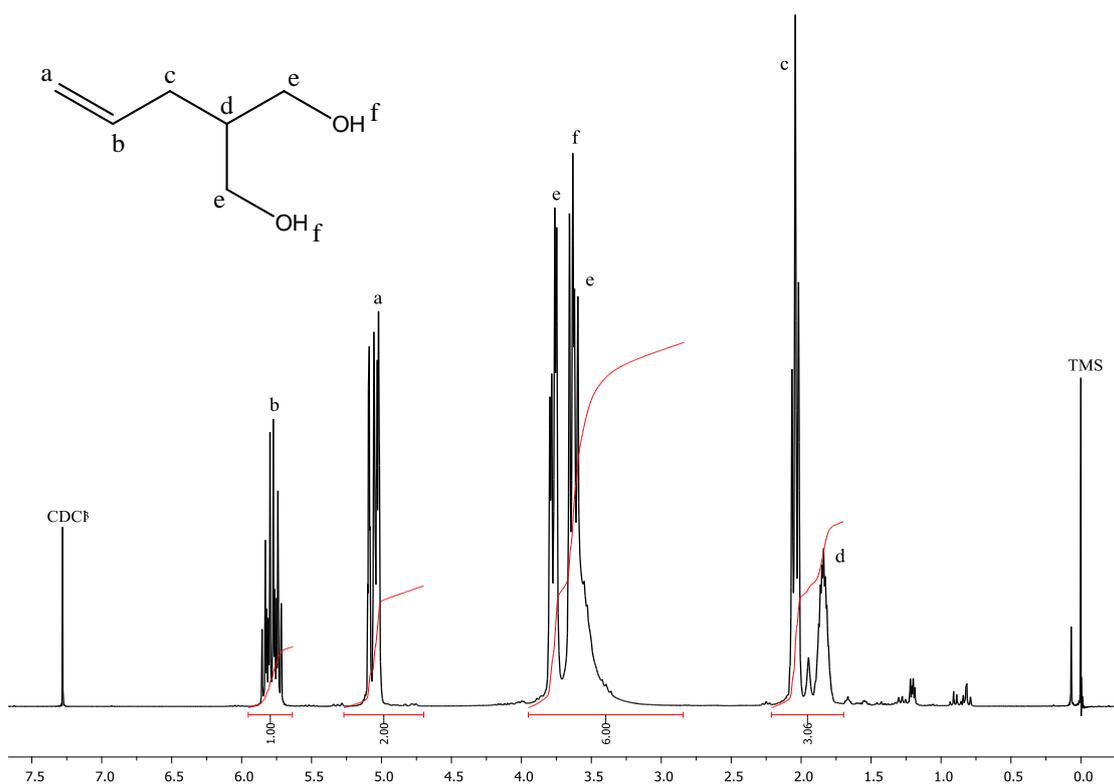
O diol, 2-alilpropano-1,3-diol, foi preparado através da redução do dietilalilmalonato com um excesso de  $\text{LiAlH}_4$ . Na primeira parte desta reação, ocorre a redução pela transferência de um íon hidreto ligado ao alumínio para a carbonila do éster, levando ao intermediário aldeído, que por ser mais reativo que o éster, continua sendo reduzido. Esta redução conduz a formação de um intermediário, um complexo de

alumínio, que apresenta certa estabilidade. Ainda, em uma segunda parte, adicionou-se acetato de etila para decompor o excesso de  $\text{LiAlH}_4$ , deixando o meio anidro, e que também auxilia na extração do produto de interesse. Então, para realmente formar o produto final, foi feita a adição de uma solução saturada de sulfato de sódio que leva a hidrólise do complexo de alumínio, formando o diol (Figura 39). O produto foi obtido na forma de gel e com rendimento de 52.5 %. Este foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e IV.

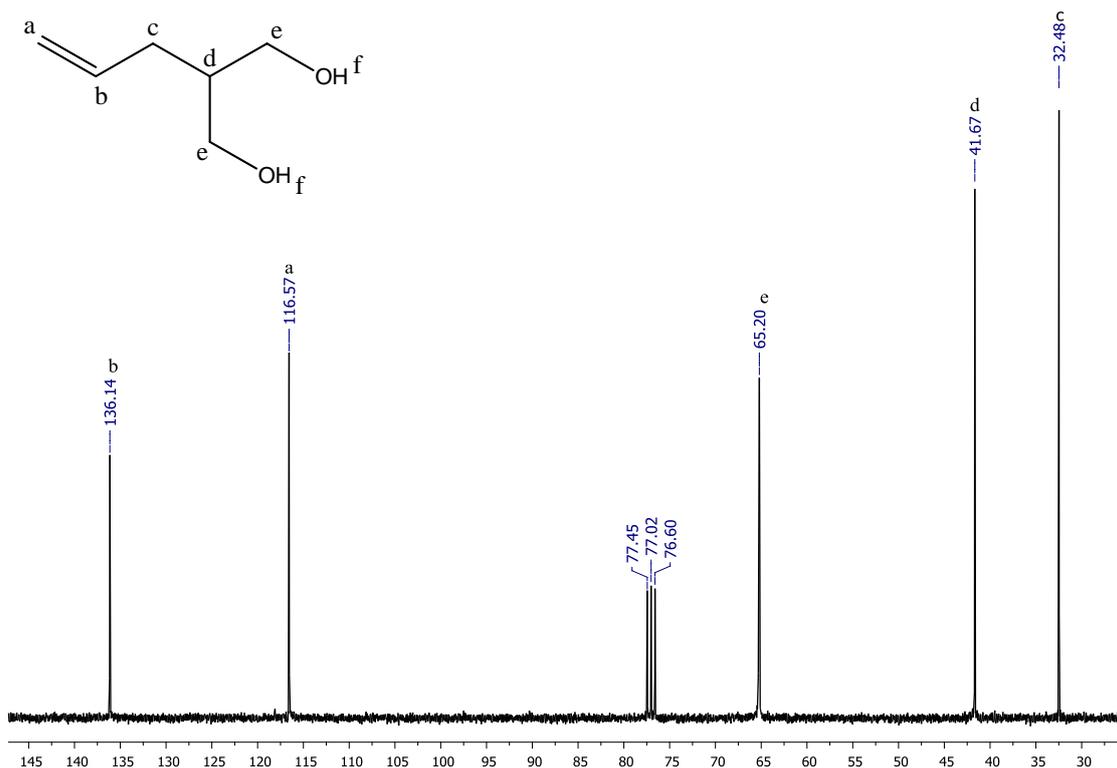


**Figura 39.** Mecanismo de reação adaptado para a obtenção do 2-álilpropano-1,3-diol.<sup>109</sup>

O espectro de RMN de próton  $\delta$  (ppm), Figura 40, mostra que os hidrogênios vinílicos se apresentam na forma de dois multipletos distintos em 5.02-5.08 e 5.71-5.85. Em 3.63 e 3.76 existem dois conjuntos de sinais referentes aos dois grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente, vizinhos ao grupo hidroxila. Ainda, em 2.04 há um triplete referente ao  $\text{CH}_2$  vinílico e em 1.83 ppm um hepteto referente ao H da ligação C-H. A presença desse grupo funcional álcool também se manifesta no RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$  (ppm) em 41.70 referente ao carbono C-H ( $\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) e em 65.07 o carbono vizinho a hidroxila ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), bem como o número de carbonos da molécula obtida (Figura 41).

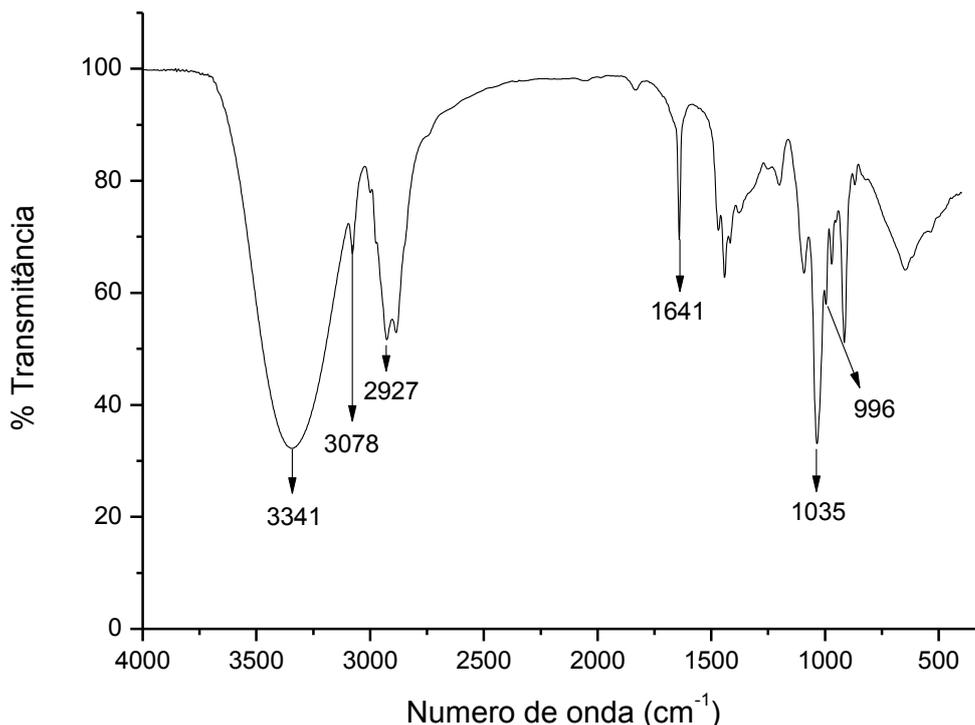


**Figura 40.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2-ailpropano-1,3-diol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura 41.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do 2-ailpropano-1,3-diol (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro de IV (Figura 42) também comprova a formação dessa molécula com a banda de absorção em  $3341\text{ cm}^{-1}$  característica da função álcool. Em  $3078\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento da ligação C-H de carbono  $\text{sp}^2$ . A banda de absorção em  $2927\text{ cm}^{-1}$  refere-se a ligação C-H ligado a carbono saturado  $\text{sp}^3$ . Em  $1641\text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento da ligação C=C. A  $1035\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda da ligação  $\text{CH}_2\text{-O}$  e por fim, em  $996\text{ cm}^{-1}$  o sinal da ligação C-H fora do plano, caracterizando o tipo de dupla que sem na molécula, ou seja, de um vinila.

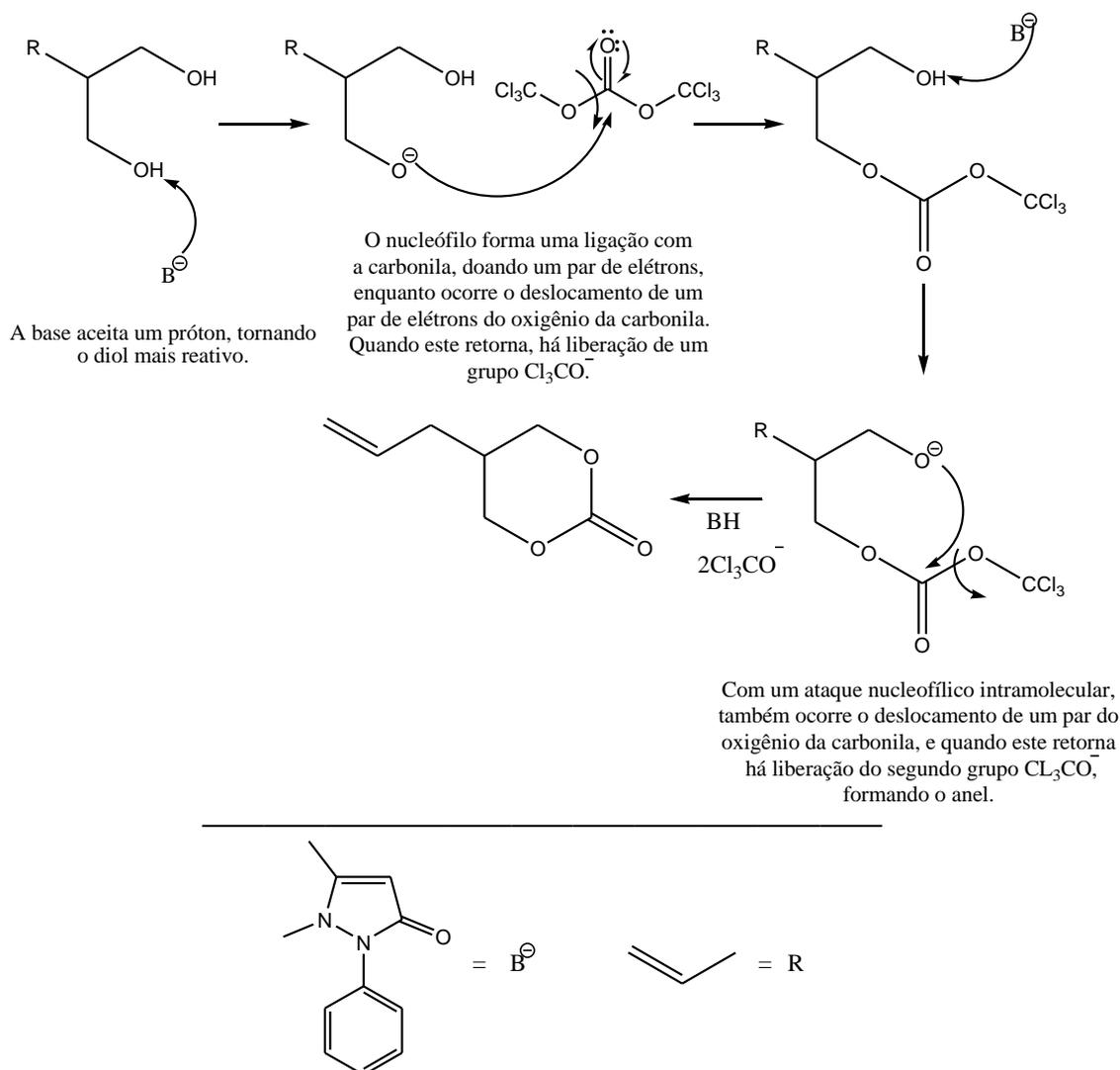


**Figura 42.** Espectro de IV do 2-alilpropano-1,3-diol (suporte de KBr, cm<sup>-1</sup>).

### 5.1.2. Síntese e caracterização do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona

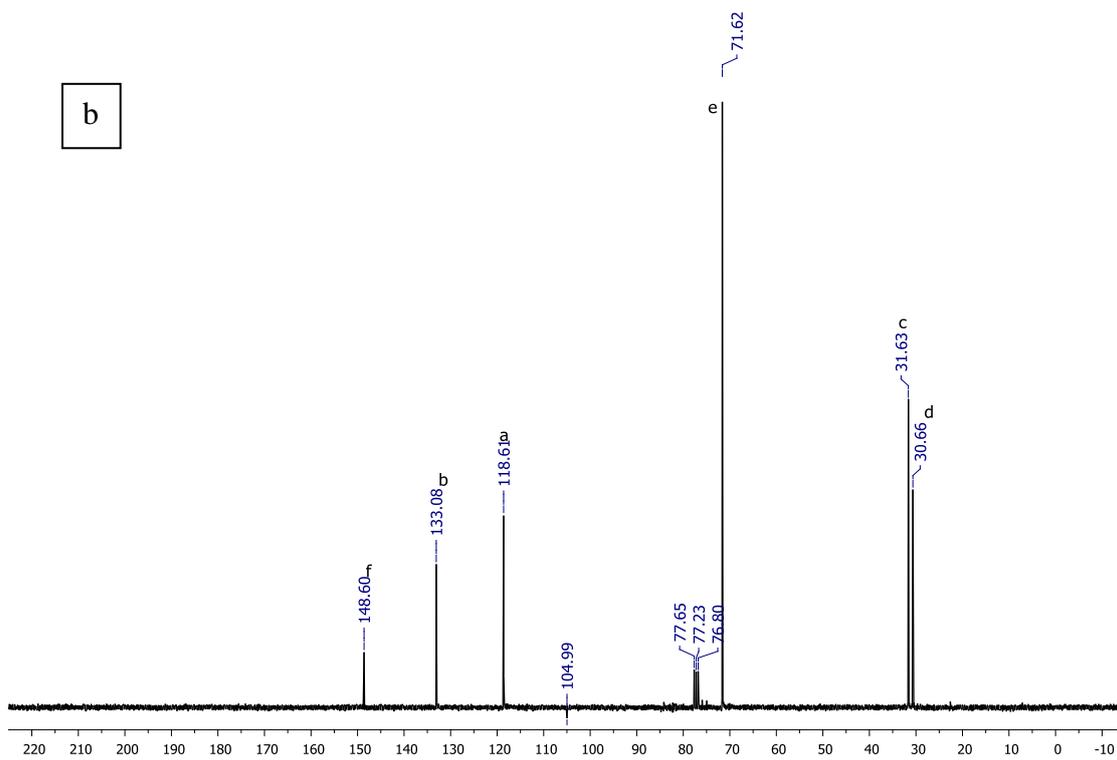
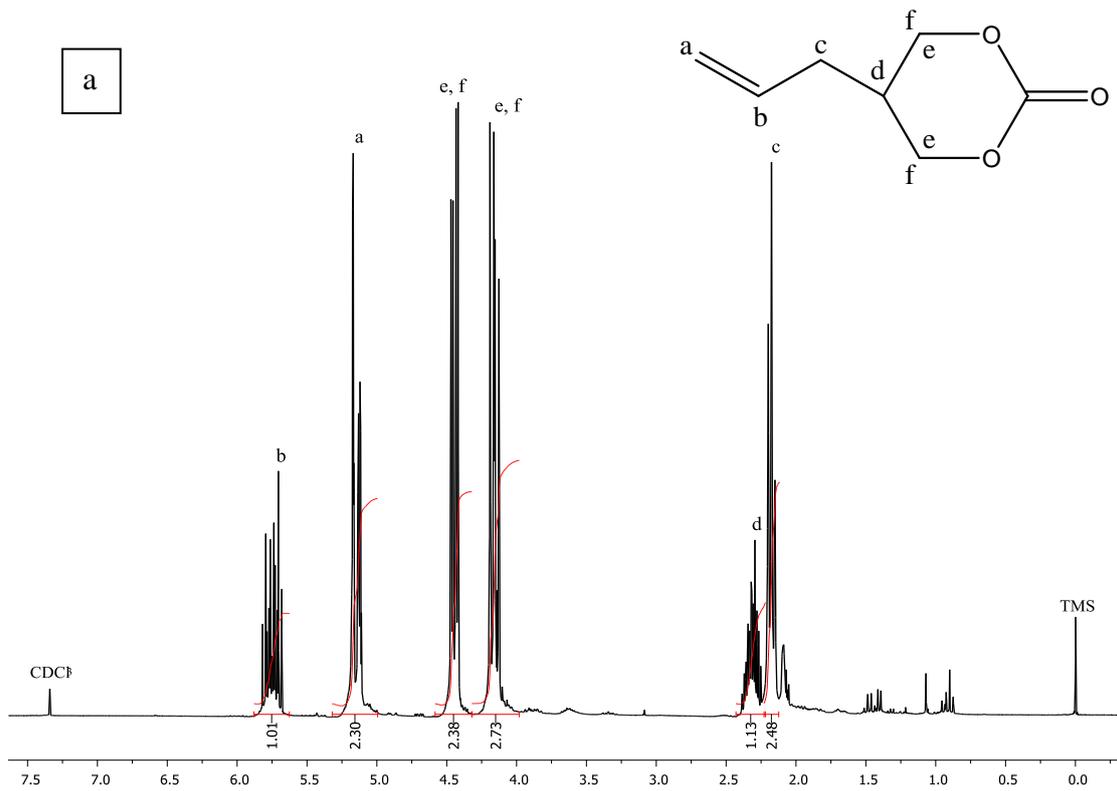
O TMCA (5-alil-1,3-dioxan-2-ona) foi preparado com o diol obtido e trifosgênio, usando THF como solvente. Como o diol não é muito reativo, a reação foi realizada na presença de em um excesso de antipirina, que atua como base retirando um próton do grupo OH, tornando este diol mais reativo para reagir com o trifosgênio através de um Mecanismo de adição-eliminação no carbono acílico (Figura 43). A etapa inicial envolve a adição nucleofílica no átomo de carbono da carbonila, formando um intermediário que elimina o grupo retirante, regenerando a ligação dupla carbono-oxigênio, formando um produto de substituição. Este sofre um ataque nucleofílico intramolecular formando o carbonato cíclico.

Com o término do tempo de reação, foi realizada uma extração com HCl(aq) e água até pH 7. Esta extração forma sal cloridrato, que vai para a fase aquosa, e também triclorometanol, Cl<sub>3</sub>COH, que posteriormente é dissolvido em água, ficando assim na fase orgânica somente o produto de interesse. Com a evaporação do clorofórmio, se obteve o TMCA bruto que foi purificado por destilação, sendo obtido em rendimento de 52 %.



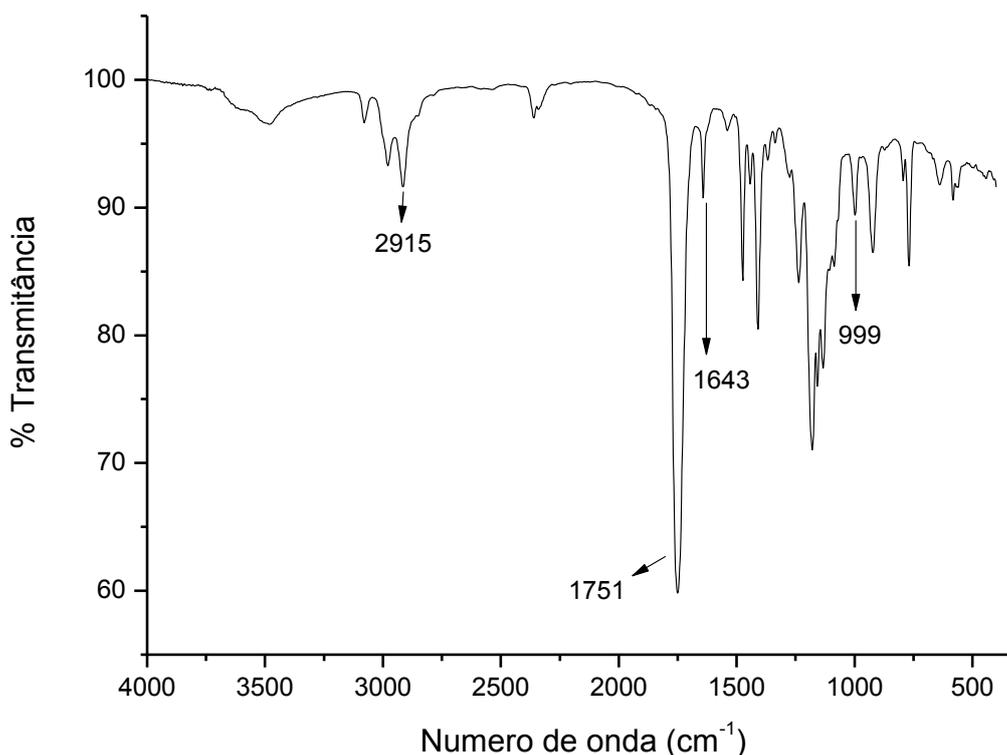
**Figura 43.** Mecanismo de reação adaptado para a obtenção do monômero 5-alil-1,3-dioxan-2-ona.<sup>109</sup>

O TMCA foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e infravermelho. Os valores obtidos para os deslocamentos químicos foram comparados com a literatura. No espectro (Figura 44a), observou-se a presença de 10 hidrogênios na molécula. Os sinais em  $\delta$  (ppm) 4.11-4.18 e 4.42-4.47 são referentes aos dois H dos dois grupos  $\text{CH}_2$  vizinhos ao grupo carbonato da molécula. Também, com a formação do ciclo ocorre o deslocamento do sinal referente ao H da ligação C-H no diol em 1.83 (um hepteto) para 2.27-2.35 na forma de um multipeto devido ao enrijecimento da molécula. No RMN de  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm), desconsiderando o sinal do tetrametilsilano (TMS), observou-se sete sinais, sendo o mais importante em 148.60 referente a carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), mostrando que o ciclo foi formado (Figura 44b).



**Figura 44.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (a) e  $^{13}\text{C}$  (b) do 5-aliil-1,3-dioxan-2-ona (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

A análise de IV (Figura 45) comprova a presença da carbonila com um sinal bastante intenso na região de  $1751\text{ cm}^{-1}$  e o desaparecimento da banda referente ao álcool em  $3341\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também que permanecem as bandas de estiramento em  $2915\text{ cm}^{-1}$  da ligação C-H ligado a carbono saturado  $\text{sp}^3$ , em  $1643\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C=C e em  $999\text{ cm}^{-1}$  da ligação C-H fora do plano característico de carbono insaturado monosubstituído.

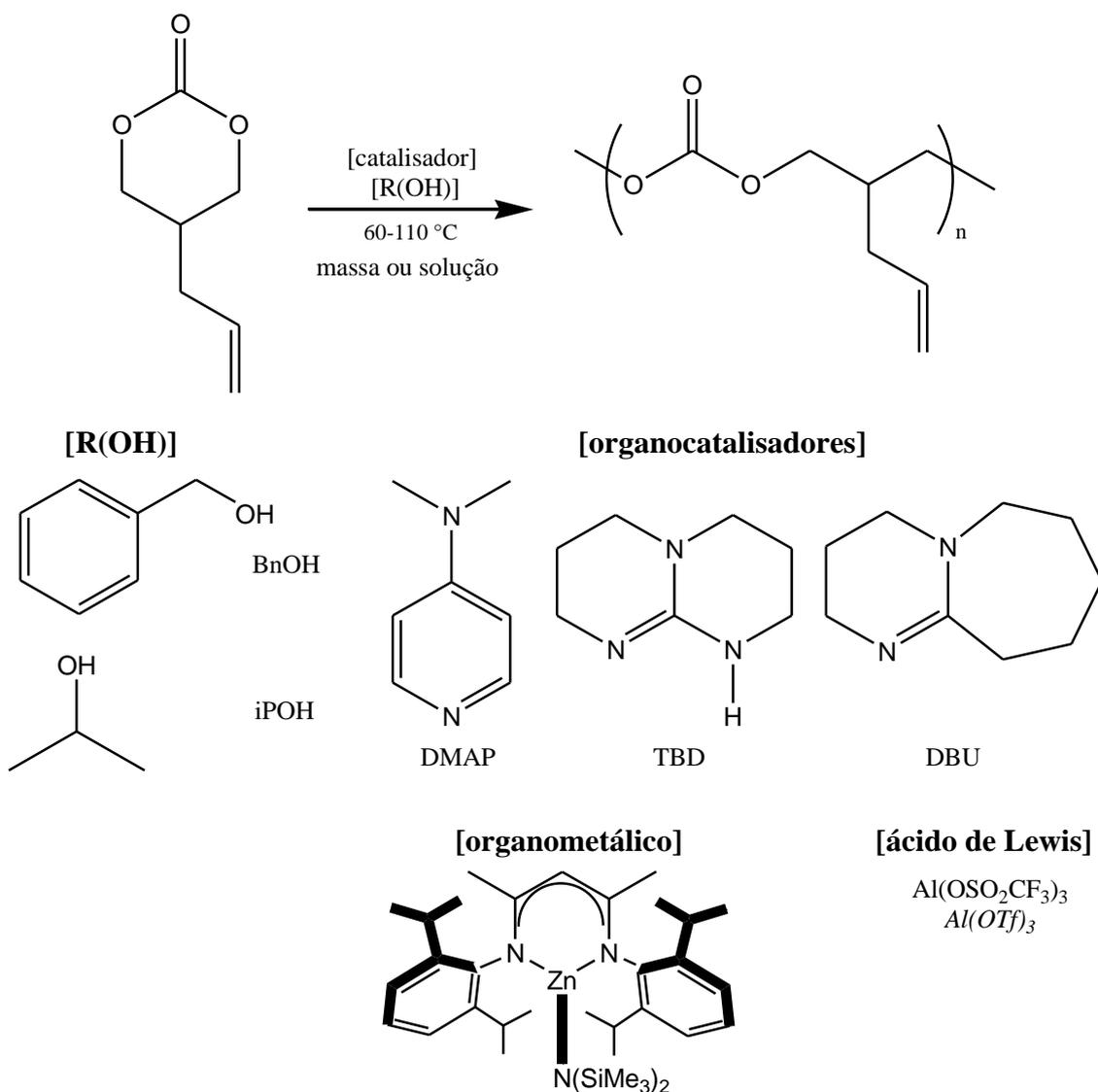


**Figura 45.** Espectro de IV do 5-alil-1,3-dioxan-2-ona (suporte de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 5.2. Reações de polimerização por abertura de anel (ROP)

A ROP do TMCA foi investigada com sistemas catalíticos, descritos na literatura, que foram eficientes na polimerização de monômeros como: carbonato de trimetileno (TMC)<sup>13,16,50c,93</sup> e dos monômeros substituídos, 2,2-dimetoxitrimetileno carbonato ( $\text{TMC}(\text{OMe})_2$ )<sup>68</sup>,  $\alpha$ -metil-trimetileno carbonato ( $\alpha$ -MeTMC)<sup>69</sup> e 5,5-(biciclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-ilideno)-1,3-dioxan-2-ona (NBC).<sup>66</sup> As polimerizações foram estudadas em massa e em solução, porém em algumas não foi adicionado álcool a fim de testar a capacidade dos catalisadores em promover a abertura do anel do TMCA iniciando a polimerização. Todas as espécies orgânicas, 4-(dimetilamino)piridina

(DMAP), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,8-diazabicyclo-[5.4.0.]-undec-7-eno (DBU), foram testadas em associação com *i*POH ou BnOH como iniciador/agentes de transferência. As espécies catalíticas contendo metal, o organometálico ( $[\text{BDI}^{i\text{Pr}}]\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  ( $\text{BDI}^{i\text{Pr}} = 2-((2,6\text{-diisopropilfenil})\text{amido})-4-((2,6\text{-diisopropilfenil})\text{-imino})-2\text{-penteno}$ ) e o ácido de Lewis  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ , foram avaliados somente na presença de BnOH. Estudos relacionados ao efeito da temperatura, concentração de monômero/iniciador e tempo foram efetuados. A Figura 46 mostra a representação do polímero, bem como as estruturas catalíticas e dos álcoois utilizados.



**Figura 46.** Representação do P(TMCA), catalisadores e iniciador/agentes de transferência.

Para as polimerizações estudadas em massa, uma pequena quantidade de tolueno foi utilizada com o objetivo de solubilizar os catalisadores. O cálculo da quantidade de tolueno adicionada foi feito de acordo com a quantidade de mol de catalisador. Quando o meio reacional se tornou viscoso ou quando o tempo de reação desejado foi alcançado, foi adicionado um excesso de ácido acético para desativar o catalisador. O ácido vai hidrolisar o final da cadeia da espécie ativa, gerando uma terminação OH, enquanto a outra extremidade da cadeia deve ser proveniente do álcool introduzido.

Antes de iniciar nossos estudos, realizamos o branco da reação (sem adição de catalisador) na presença de 200 equivalentes de monômero e 0,62  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico como iniciador/agente de transferência a 110 °C. Através da análise de RMN de  $^1\text{H}$  verificou-se que não ocorreu a formação dos polímeros devido a presença dos sinais intensos em  $\delta(\text{ppm})$  4.11-4.18 e 4.42-4.47 característicos dos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  vizinhos ao grupo carbonato da molécula de monômero.

### ***5.2.1. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 4-dimetilamino piridina (DMAP)***

A Tabela 2 contém os resultados das polimerizações realizadas na presença do catalisador orgânico 4-(dimetilamino)piridina (DMAP). Estas reações foram efetuadas em massa, na presença dos álcoois isopropílico ou benzílico (que atuam tanto como iniciador quanto como agentes de transferência de cadeia) e na ausência destes. As razões estudadas foram de 100:1:1, 200:1:1, 200:1:5 e 200:1:0 correspondente a  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ , com tempo de reação variando de 4 min a 120 min em temperatura de 60 °C ou 110 °C.

Inicialmente, comparamos as reações na razão  $[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$  de 1:1, significando uma condição de Polimerização Viva, ou seja, a razão catalisador-iniciador/agente de transferência é a mesma, onde a quantidade de monômero fica a critério do experimentador.

Para o sistema DMAP-*i*POH, na presença de 100 equivalentes, foi possível obter conversão quantitativa tanto a 60 °C (40 min) como em 110 °C (20 min) com distribuição de massa molar entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,51-1,55$ , respectivamente, (entradas 2 e 4).

**Tabela 2.** Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador DMAP na presença ou na ausência de diferentes iniciador/agentes de transferência de cadeia.

Cód.	Catalisador	[TMCA]/[catalisador]/[álcool]	Álcool	T (°C)	$t^a$ (min)	Conversão <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{\text{nteo}}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nGPC}}^d$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^e$
1	DMAP	100:1:1	iPOH	60	40	92	13214	1631	1,41
2	DMAP	100:1:1	iPOH	60	40	100	14260	1664	1,51
3	DMAP	100:1:1	iPOH	110	20	99	14238	1794	1,54
4	DMAP	100:1:1	iPOH	110	20	100	14260	1657	1,55
5	DMAP	200:1:1	iPOH	60	120	91	25904	4455	1,19
6	DMAP	200:1:1	iPOH	60	40	91	25904	1462	1,60
7	DMAP	200:1:1	iPOH	110	12	90	25648	4855	1,38
8	DMAP	200:1:1	iPOH	110	20	91	25904	1518	1,84
9	DMAP	200:1:1	BnOH	60	12	91	26003	1237	1,44
10	DMAP	200:1:5	BnOH	60	4	93	5445	575	1,03
11	DMAP	200:1:0		60	60	95	27040 <sup>d</sup>	1888	1,53
12	DMAP	200:1:0		110	12	94	26949 <sup>d</sup>	1402	1,49

[a] Os tempos de reação foram otimizados conforme a razão e temperatura. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da  $[\text{TMCA}]_0/[\text{álcool}]_0 \times \text{conversão do monômero} \times M_{\text{TMCA}} + M_{\text{OH}}$ , com  $M_{\text{TMCA}} = 142 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{iPOH}} = 60 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{\text{BnOH}} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [e] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

Já com uma maior quantidade de monômero (200 equivalentes), primeiro, a 60 °C foi necessário 120 min de reação para se atingir uma conversão de 91 %, mas fixando-se o tempo de reação em 40 min para esta temperatura, foi atingida igual conversão (entradas 5 e 6), no entanto, nestas condições, o maior tempo de reação conduz a menor distribuição de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,19$  vs. 1,60), que foi o contrário do observado na literatura, onde o maior tempo de reação geralmente leva a ampliação da distribuição da massa molar<sup>13</sup>, provavelmente, devido a reações secundárias.<sup>14</sup> Na temperatura de 110 °C foi possível diminuir o tempo de reação para as duas entradas (7 e 8), a conversão não aumenta significativamente para as duas reações, mas a polimerização que ocorreu em 12 min de reação apresenta distribuição da massa molar mais estreita quando comparada a polimerização realizada em 20 min ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,38$  vs. 1,84), tendência essa observada na literatura.<sup>13</sup> A conversão em ambos os casos, tanto a 60 °C quanto a 110 °C, não foi maior que 91 %, provavelmente, devido ao aumento da viscosidade do meio reacional pelo aumento da quantidade de monômero.

A fim de se obter polímeros com estrutura macromolecular diferente, ou seja, com uma das extremidades contendo outro grupo terminal e, também de avaliar a habilidade desse catalisador frente a outro iniciador/agente de transferência, as reações foram feitas utilizando álcool benzílico.

Para o sistema DMAP-BnOH na presença de 1 equivalente de álcool, foi realizada apenas uma reação a 60 °C, onde a polimerização ocorreu em 12 min apresentando conversão de 91 % (entrada 9). Quando essa polimerização é comparada com as reações realizadas na presença de *i*POH em condições semelhantes (entradas 5 e 6), a conversão se manteve a mesma ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,44$ ), mas nota-se que com o álcool benzílico este catalisador é muito mais ativo, como apontado pela diminuição do tempo de reação, entradas 5, 6 e 9, respectivamente. Essa alta atividade observada com o álcool benzílico em relação ao álcool isopropílico provavelmente surge da diferença de impedimento estérico do álcool primário vs. álcool secundário<sup>94</sup>, o que é importante na etapa de abertura do anel.

Para a polimerização realizada com uma maior quantidade de álcool referente a quantidade de catalisador (razão [catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> de 1:X, onde X = 2,3,4,...etc).<sup>4</sup> ou seja, em condições de Polimerização Imortal, foi utilizado apenas o álcool benzílico como iniciador/agente de transferência por ele ter se mostrado mais ativo na condição de Polimerização Viva. Para este processo de polimerização, a quantidade de monômero também fica a critério do experimentador.

A reação com o sistema DMAP-BnOH na razão de 200:1:5 [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>, respectivamente, formou polímero em 4 min de reação com conversão de 93 % (entrada 10). A polidispersão é muito estreita ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,03$ ), provavelmente devido baixa massa molar ( $\bar{M}_n = 575 \text{ g mol}^{-1}$ ) obtida experimentalmente através da análise de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC). Este valor de massa molar também foi muito menor do que a massa molar teórica,  $\bar{M}_{\text{nteo}} = 5445 \text{ g mol}^{-1}$ , a qual serve como base para saber se o processo de polimerização foi controlado, pois se leva em conta a conversão do monômero a polímero e também a razão monômero-iniciador/agente de transferência estudada. Isto pode ter ocorrido, provavelmente, devido a uma competição entre as moléculas de álcool introduzidas no sistema e as moléculas de polímero formadas. Além disso, para esta entrada, se observa um menor tempo de reação em relação às polimerizações realizadas com apenas um 1 equivalente de álcool. A explicação disso provavelmente se deve a maior quantidade de álcool que pode estar sendo responsável pelo aumento das reações de transferência de cadeia e conseqüentemente diminuindo a taxa de propagação da cadeia, como também a diferença de impedimento estérico entre os álcoois<sup>94</sup> quando se compara a reação feita com 1 equivalente de BnOH (entrada 9), que tem maior nucleofilicidade, com as reações realizadas na presença de 1 equivalente de álcool isopropílico (entradas 5 e 6).

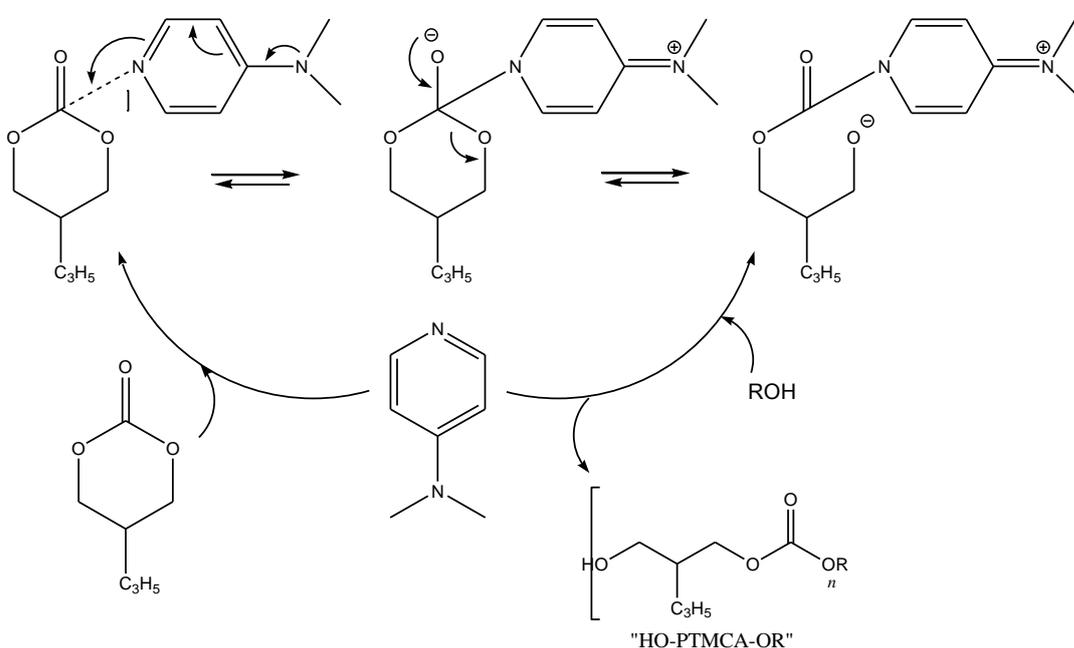
Para estimar a habilidade desse catalisador orgânico em promover a ROP do TMCA na ausência de iniciador/agente de transferência de cadeia, duas polimerizações foram efetuadas na presença de 1 equivalente de tolueno (0,87  $\mu\text{L}$ ) apenas para solubilizar o catalisador. A quantidade de monômero utilizada foi de 200 equivalentes para as duas temperaturas estudadas (60°C e 110°C).

A 60 °C, o meio reacional se tornou viscoso em 60 min quando comparado à polimerização a 110 °C que levou apenas 12 min, não apresentando uma mudança significativa na conversão (entradas 11 e 12). A distribuição de massa molar para as duas reações ficou dentro dos valores das polimerizações realizadas na presença de álcool. Como ambos, DMAP e álcoois, podem atuar como iniciadores da polimerização por abertura de anel, e como não existem evidências satisfatórias tanto na literatura, quanto neste trabalho sobre o mecanismo de reação, logo este resultado está dentro do esperado.

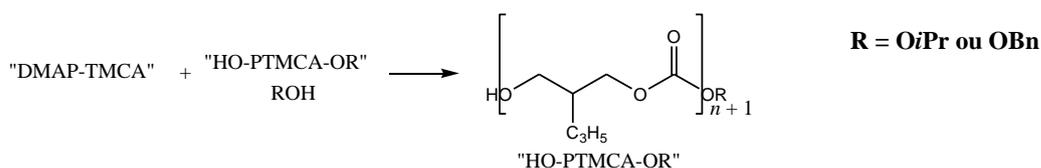
Para a polimerização do monômero em questão, este catalisador não forneceu bons resultados (o contrário do observado na ROP do TMC)<sup>13</sup>, como evidenciados pela

falta de controle do processo. Porém, é interessante estudá-lo por ter sido o primeiro catalisador orgânico empregado na literatura para polimerização por abertura de anel.<sup>63</sup>

A literatura indica que o DMAP atua por um Mecanismo de Monômero Ativado<sup>10,15,63,102</sup> (Figura 47). Primeiro, o catalisador reage na carbonila do anel gerando um intermediário alcóxido/acil piridinium zwitteriônico.<sup>10,15</sup> A abertura do anel ocorre com a regeneração da dupla ligação, onde o nucleófilo externo (iniciador/propagador) reage transferindo um próton para o oxigênio carregado negativamente, seguido pela acilação do alcóxido resultante com liberação simultânea do catalisador, formando assim, uma molécula de cadeia linear.



#### Reação de transferência



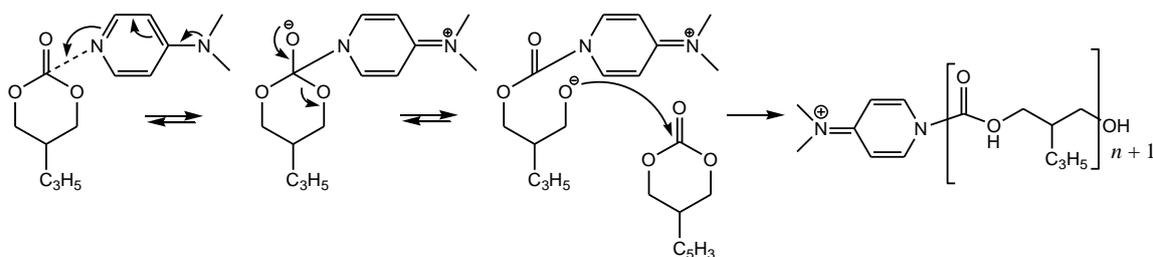
**Figura 47.** Mecanismo de monômero ativado adaptado para a ROP do TMCA com o sistema DMAP-álcool, onde o álcool pode ser *i*POH ou BnOH.<sup>12,15</sup>

Na Polimerização Viva, a propagação ocorre a partir da  $\omega$ -hidroxila terminal presente na cadeia linear<sup>63</sup>, que irá reagir com uma nova molécula ativada (DMAP-TMCA), dando prosseguimento ao ciclo catalítico. Dessa forma, a massa molar

aumenta linearmente com a conversão devido a incorporação de unidades monoméricas, como pode ser observado através da massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$  – ver cálculo na seção experimental) para as entradas de 1 a 9.

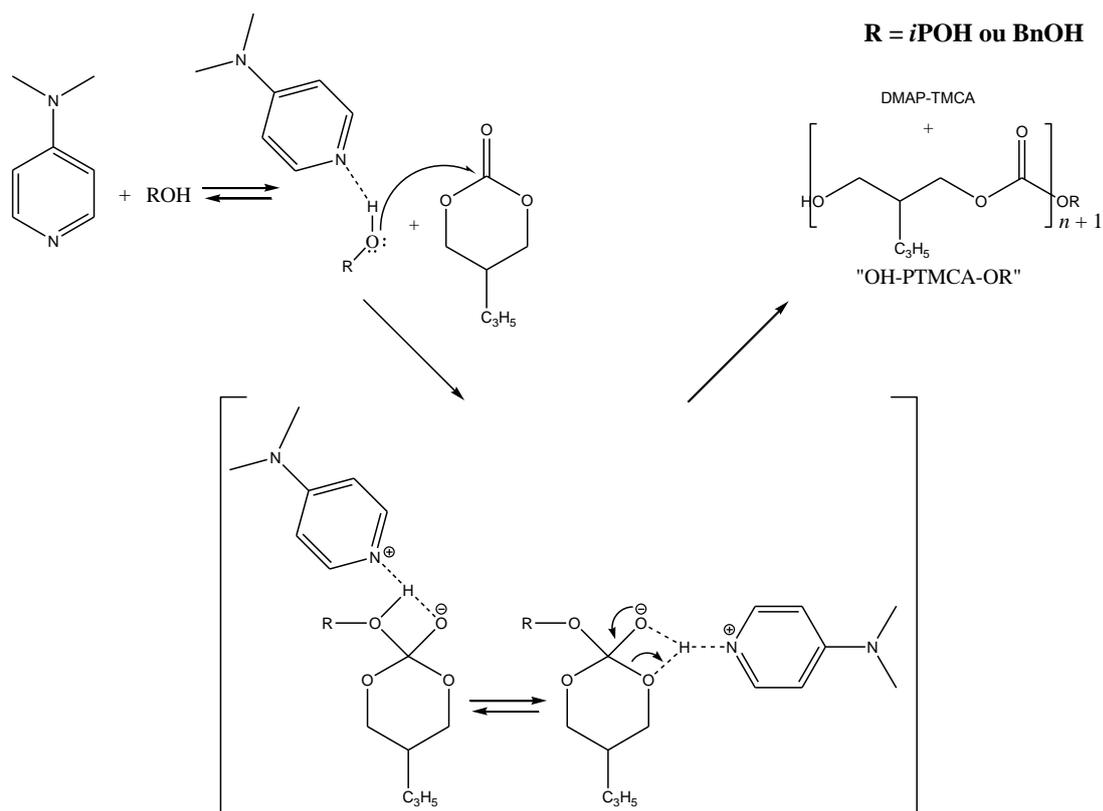
Na Polimerização Imortal, a etapa de iniciação é a mesma, porém, antes de ocorrer a propagação, acontece a reação rápida e reversível de transferência de cadeia.<sup>12</sup> Nesta, a espécie em crescimento (DMAP-TMCA-OR) será convertida em uma espécie dormente (OH-PTMCA-OR), enquanto uma nova cadeia polimérica poderá crescer a partir da molécula DMAP-TMCA, contudo, como é um equilíbrio, a espécie dormente pode voltar a ser ativa, já que contém uma  $\omega$ -hidroxila terminal. Assim, todas as moléculas de álcool em excesso e todas as moléculas de polímero eventualmente formadas (OH-PTMCA-OR) podem atuar como agentes de transferência se incorporando à outra espécie ativa (DMAP-TMCA). Como todas as moléculas de álcool adicionadas em excesso participam da reação, a massa molar será de acordo com a razão monômero-iniciador/agente de transferência, pois as moléculas “dormentes”, OH-PTMCA-OR apenas irão aumentar a massa molar pela inclusão de unidades monoméricas.<sup>12</sup>

Para as polimerizações realizadas na ausência do álcool (Figura 48), a etapa de iniciação é a mesma, mas a propagação da cadeia não ocorre a partir de uma hidroxila, mas, provavelmente, a partir do oxigênio carregado negativamente no complexo alcóxido/acil piridinium zwitteriônico, que ataca a carbonila de outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, onde a massa molar também aumenta linearmente com a conversão (entradas 11 e 12). Acredita-se que a diferença encontrada nestes polímeros, em relação aos polímeros obtidos a partir de reações com álcool, está na terminação da cadeia. Para os dois polímeros, em uma das extremidades se tem hidroxila e na outra extremidade da cadeia teremos: o grupo proveniente do álcool; quando a polimerização for iniciada com a participação do álcool; a molécula de catalisador (iniciador) orgânico, quando a polimerização se processa na ausência de álcool; ou mesmo outro grupo hidroxila quando a polimerização inicia com a participação de água residual.



**Figura 48.** Mecanismo de monômero ativado adaptado para a ROP do TMCA com o catalisador DMAP na ausência de uma fonte prótica.<sup>15</sup>

Este catalisador também foi mostrado para atuar como uma base através de um mecanismo de ativação do iniciador/propagador ou final da cadeia polimérica (Mecanismo de base-geral), como representado na Figura 49. Neste mecanismo, o DMAP ativa o álcool por ligação de hidrogênio, aumentando a sua nucleofilicidade, facilitando o ataque nucleofílico na carbonila.<sup>10</sup> Apesar dos estudos teóricos demonstrarem que esta via apresenta uma barreira energética menor<sup>53,102,103</sup>, no caso em que o iniciador se encontra em uma baixa concentração (alta concentração monômero/álcool) ou ausente, o mecanismo nucleofílico pode competir. Portanto, não se pode definir com exatidão por qual mecanismo o catalisador DMAP irá atuar em uma reação, devendo ser necessário considerar as duas formas.



**Figura 49.** Mecanismo de base geral adaptado para a ROP do TMCA com o sistema catalisador-álcool, onde o álcool pode ser *i*POH ou BnOH.<sup>10</sup>

### 5.2.2. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD)

Os resultados das polimerizações efetuadas com este catalisador associado ao álcool isopropílico ou benzílico encontram-se resumidos na Tabela 3. Este foi estudado na presença de 100 ou 200 equivalentes de monômero, variando-se a quantidade de iniciador/agente de transferência de 0-5 equivalentes, em temperatura de 60 e 110 °C, com tempos de reação de 4-40 min.

O processo de polimerização com este catalisador, TBD, se mostrou mais controlado em relação ao catalisador DMAP na polimerização do TMCA, tanto a 60 °C quanto a 110 °C, independentemente da quantidade e do tipo de álcool (1-5 equivalentes; primário ou secundário), provavelmente, devido a forma de mecanismo de atuação deste catalisador.<sup>10,103</sup>

Para as polimerizações onde o catalisador foi associado ao álcool secundário, álcool isopropílico, na razão de 100:1:1 [monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub>,

respectivamente, em 60 °C a conversão foi menor (entradas 13 e 14), quando comparada às polimerizações realizadas a 110 °C (entradas 15 e 16) onde o tempo de reação foi de 20 min (vs. 40 min). Com 200 equivalentes de monômero, a 60 °C o mesmo foi observado (entrada 17). Já a 110 °C, a conversão foi maior com um aumento no valor da distribuição de massa molar (entrada 18), devido a reações secundárias<sup>14</sup>, em relação à polimerização a 60 °C (entrada 17).

Nas reações realizadas na presença de 5 equivalentes de álcool isopropílico, inicialmente, na presença de 100 equivalentes de monômero se obteve 99 % de conversão tanto a 60 °C como a 110 °C, entretanto, a 60 °C tem-se uma distribuição de massa molar mais estreita (entradas 19 e 20). Com o aumento da quantidade de monômero e aumento da temperatura, se alcançou a 100 % de conversão do monômero, mantendo a polidispersão estreita (entrada 21 e 22), não evidenciando a ocorrência de reações secundárias, as quais levariam a um aumento da distribuição de massa molar, o que para ser comprovado seria necessário prolongar o tempo depois da completa conversão.

Quando este catalisador foi associado ao álcool benzílico, em uma razão  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{iniciador}]_0$  de 100:1:1, respectivamente, a reação a 60 °C ocorreu em 12 min quando comparada a polimerização realizada a 110 °C, 20 min, (entradas 23 e 24, respectivamente). Para as duas entradas, a conversão foi a mesma, porém, o aumento da temperatura levou a ampliação da distribuição da massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,45$  vs. 1,69 - entrada 23 e 24, respectivamente), provavelmente, devido ao aumento das reações secundárias.<sup>14</sup> Com o aumento da quantidade de monômero, o contrário foi observado. A maior temperatura levou a maior conversão, com menor distribuição de massa molar, em maior tempo de reação (entrada 26), quando comparada a polimerização a 60 °C (entrada 25) provavelmente, devido a um efeito de viscosidade.

Com o aumento da quantidade de iniciador/agente de transferência, na presença de 100 equivalentes observa-se que a distribuição da massa molar foi mais estreita a maior temperatura quando comparada a reação a 60 °C. Também, nesta mesma temperatura, a formação de polímero ocorreu em 4 min (vs. 20 min em 110 °C) (entrada 27 e 28, respectivamente), que é o contrário do observado na polimerização do TMC em condições semelhantes.<sup>13</sup> Na razão de 200:1:5, ( $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$ ), o TBD formou polímero somente a 60 °C, apresentando uma conversão de 83 %, com uma menor distribuição de massa molar (entrada 29).

**Tabela 3.** Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador TBD na presença ou na ausência de diferentes iniciador/agentes de transferência de cadeia.

Cód.	Catalisador	[TMCA]/[catalisador]/[álcool]	Álcool	T (°C)	$t^a$ (min)	Conversão <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{nteo}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{nGPC}^d$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^e$
13	TBD	100:1:1	iPOH	60	40	86	12409	8818	1,13
14	TBD	100:1:1	iPOH	60	40	89	12788	9110	1,36
15	TBD	100:1:1	iPOH	110	20	95	13672	4814	1,30
16	TBD	100:1:1	iPOH	110	20	90	12868	7598	1,21
17	TBD	200:1:1	iPOH	60	40	92	26355	8905	1,14
18	TBD	200:1:1	iPOH	110	20	96	27369	8686	1,29
19	TBD	100:1:5	iPOH	60	40	99	2880	5839	1,16
20	TBD	100:1:5	iPOH	110	20	99	2877	4271	1,33
21	TBD	200:1:5	iPOH	60	40	99	5732	6589	1,11
22	TBD	200:1:5	iPOH	110	20	100	5740	5377	1,24
23	TBD	100:1:1	BnOH	60	12	97	13896	3376	1,45
24	TBD	100:1:1	BnOH	110	20	97	13995	2593	1,69
25	TBD	200:1:1	BnOH	60	12	69	19931	2522	1,62
26	TBD	200:1:1	BnOH	110	20	97	27883	3155	1,35
27	TBD	100:1:5	BnOH	60	4	97	2885	2453	1,70
28	TBD	100:1:5	BnOH	110	20	98	2899	3113	1,32
29	TBD	200:1:5	BnOH	60	4	83	4845	2013	1,25
30	TBD	100:1:0		60	40	93	13333 <sup>d</sup>	8547	1,13
31	TBD	100:1:0		110	20	95	13619 <sup>d</sup>	6883	1,25
32	TBD	200:1:0		60	35	77	21995 <sup>d</sup>	9200	1,11
33	TBD	200:1:0		110	12	85	24247 <sup>d</sup>	4861	1,46

[a] Os tempos de reação foram otimizados conforme a razão e temperatura. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da  $[TMCA]_0/[álcool]_0 \times \text{conversão do monômero} \times M_{TMCA} + M_{OH}$ , com  $M_{TMCA} = 142 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{iPOH} = 60 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{BnOH} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [e] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

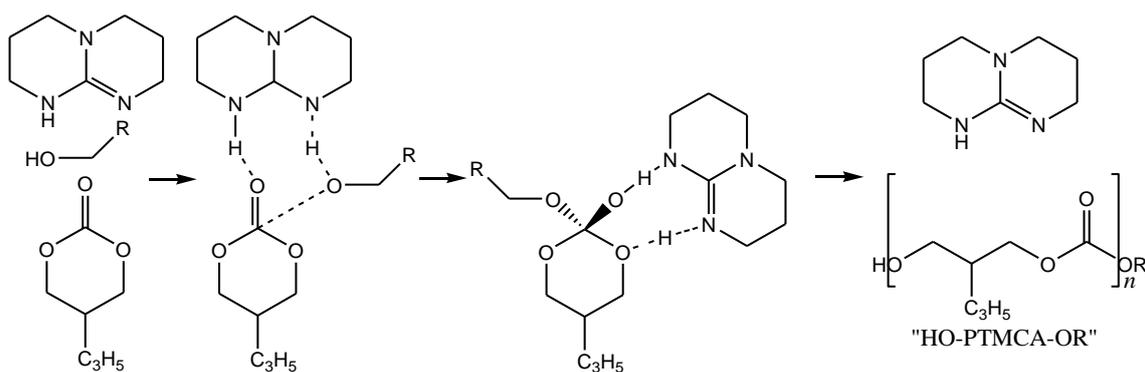
Comparando o desempenho deste catalisador em promover a polimerização na presença dos álcoois *i*POH e BnOH, nas duas razões estudadas, o sistema TBD/BnOH forma polímero em menor tempo, provavelmente, devido ao menor impedimento estérico do grupo benzílico, e maior nucleofilicidade, em relação ao grupo isopropílico<sup>94</sup> (entradas 14 e 15 vs. 23 e 24; 17 e 18 vs. 25 e 26).

Testando a habilidade deste catalisador em promover a ROP do TMCA na ausência de iniciador/agente de transferência, foram efetuadas quatro reações com 100 e 200 equivalentes de monômero tanto a 60 °C quanto a 110 °C, na presença de 1 equivalente de tolueno para solubilizar o catalisador. Os tempos de reação não foram otimizados, mas ficaram entre 12-40 min. A distribuição de massa molar para essas entradas ficou dentro dos valores das polimerizações realizadas na presença de álcool.

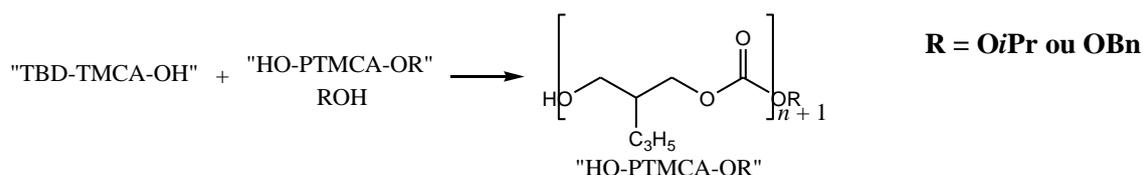
Com este catalisador ocorreu a formação do polímero na ausência de iniciador/agente de transferência, a 60 °C, em razão de 100:1:0 ([monômero]<sub>0</sub>/[catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>) respectivamente, com a menor distribuição de massa molar ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,13$ , entrada 30), apresentando uma conversão de 93 %. Em relação à polidispersão, o mesmo foi observado para a maior quantidade de monômero, porém, a conversão foi de 77 % (entrada 32). Na temperatura de 110 °C, este catalisador apresenta maior conversão em menor tempo de reação, independente da quantidade de monômero, mas a polidispersão se torna um pouco maior (entradas 31 e 33).

A literatura indica que o TBD funciona como um catalisador bifuncional que ativa simultaneamente o monômero e o iniciador/propagador por ligação de hidrogênio.<sup>10,103</sup>

Neste mecanismo (Figura 50), o hidrogênio ligado ao nitrogênio ativa o monômero, enquanto o nitrogênio adjacente ativa o álcool através do hidrogênio ligado ao oxigênio por interação com o par de elétrons livres do nitrogênio, formando um intermediário, com centro tetraédrico no carbono da carbonila. Em seguida, o catalisador efetua a abertura do anel, e apenas deixa a molécula quando ocorre a transferência do hidrogênio proveniente do álcool para o oxigênio adjacente a carbonila. Independente de ser Polimerização Viva ou Polimerização Imortal, a propagação ocorre a partir da hidroxila terminal da cadeia polimérica e/ou a partir das moléculas de álcool introduzidas em excesso no sistema.<sup>103</sup>



### Reação de transferência



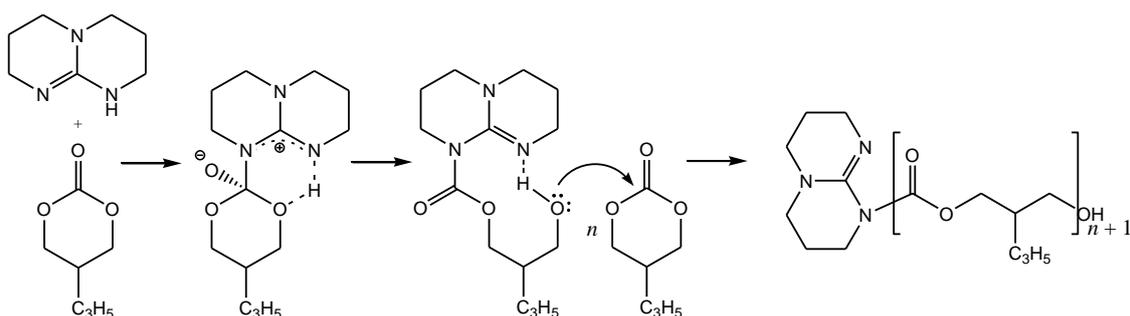
**Figura 50.** Mecanismo de ativação do monômero e da cadeia final por ligação de hidrogênio adaptado para a ROP do TMCA para o sistema TBD-álcool, onde o álcool pode ser *i*POH ou BnOH.<sup>103</sup>

Para a polimerização na presença de 1 equivalente de álcool a massa molar aumenta linearmente com a conversão, enquanto que na polimerização com 5 equivalentes de álcool, a massa molar do polímero estará de acordo com a relação monômero-iniciador/agente de transferência de cadeia. Para as entradas de 19-21 e 28, a polimerização não foi controlada, como evidenciado pelos valores de massa molar experimental ( $\bar{M}_{n\text{GPC}}$ ) serem maiores dos que os valores calculados ( $\bar{M}_{n\text{teó}}$ ), provavelmente devido a uma iniciação mais lenta, onde poucas cadeias poliméricas irão iniciar e então estas tendem a crescer mais.

Os tempos de reação observados com o sistema TBD-BnOH são ligeiramente menores e em algumas condições são bem menores do que as observadas com o álcool isopropílico, pelo mesmo motivo explicado anteriormente.

Nas reações que foram efetuadas sem a adição de álcool, acreditamos que a abertura do anel do carbonato ocorra da mesma forma como descrito no Mecanismo de ativação dupla do monômero e iniciador para a ROP de lactídeos.<sup>10,53,72d,103</sup> Inicialmente, a primeira etapa envolve uma ligação covalente direta com a carbonila no monômero, formando um intermediário que efetua a abertura do anel com a regeneração

da dupla ligação da carbonila como mostrada na Figura 51. Como não há um nucleófilo externo, propomos que na etapa seguinte exista um equilíbrio de transferência de próton da guanidina para o oxigênio do monômero. A propagação da cadeia se dá pelo ataque do par de elétrons do oxigênio na carbonila de outro monômero, e assim sucessivamente. Acredita-se que a diferença encontrada nestes polímeros, em relação aos polímeros obtidos a partir de reações com álcool, é a mesma que a observada para as reações realizadas com o catalisador DMAP.



**Figura 51.** Mecanismo de ativação do monômero adaptado para a ROP do TMCA com o catalisador TBD sem a presença de iniciador/agente de transferência.<sup>103</sup>

### 5.2.3. Polimerização do TMCA com o catalisador orgânico 1,8-diazabicyclo-[5.4.0.]-undec-7-eno (DBU).

As polimerizações efetuadas com este catalisador encontram-se na Tabela 4. Apenas duas reações foram realizadas a 60 °C, na presença de 1 ou 5 equivalentes de álcool benzílico com 200 equivalentes de monômero. Os tempos de reação para cada entrada foram fixados no mesmo tempo de reação dos catalisadores DMAP e TBD (sob mesmas condições).

Para a razão [catalisador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub> de 1:1, foi alcançado apenas 57 % de conversão em 12 min de reação quando comparado ao experimento efetuado com um excesso de álcool benzílico, que converteu 93 % de monômero, em apenas 4 min, apresentando controle do processo de polimerização, ou seja, massa molar de acordo com a razão monômero-iniciador/agente de transferência e distribuição estreita de massa molar (entradas 34 e 35). Apesar desses resultados experimentais, ainda se torna necessário testa-lo em diversas razões de monômero-iniciador/agentes de transferência, bem como em diversas temperaturas.

Conforme descrito na literatura para a ROP de lactídeos<sup>10,17b,72b</sup>, este catalisador ativa o álcool por ligação de hidrogênio, aumentando a nucleofílicidade do iniciador/propagador, facilitando o ataque nucleofílico na carbonila do monômero, formando um intermediário, que abre o anel quando a dupla ligação é novamente formada, como mostrado na Figura 52. Quando na Polimerização Viva<sup>50c</sup>, este catalisador ativa a cadeia final da molécula formada (OH-PTMCA-OR), que reage com outra molécula cíclica. Já na Polimerização Imortal, como o sistema reacional possui álcool em excesso, estas moléculas de iniciador/agente de transferência, juntamente com as moléculas “dormentes” (OH-PTMCA-OR) formadas na reação de equilíbrio<sup>12</sup>, constituem a etapa de propagação. Com este catalisador, esses dois métodos de polimerização procedem de forma similar como já descrito anteriormente para os catalisadores DMAP e TBD.

Com este catalisador não foram efetuadas reações na ausência de álcool, porém Endo<sup>66</sup> demonstrou que este catalisador também efetua a abertura de policarbonato na ausência da fonte prótica, ou seja, do álcool. Uma observação importante, é que a conversão do carbonato 5,5-(biciclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-ilideno)-1,3-dioxan-2-ona (NBC) (0,36 g), ficou entre 59-73 %, muito próximo do valor encontrado para a ROP do TMCA com um equivalente de álcool benzílico. Quando se utilizou o catalisador DBU na presença de 5 equivalentes de BnOH, este forneceu uma conversão muito elevada sem ampliar a distribuição de massa molar, demonstrando que no processo de ROP do TMCA, e na presença de um excesso de álcool, o catalisador mostrou uma melhor eficiência.

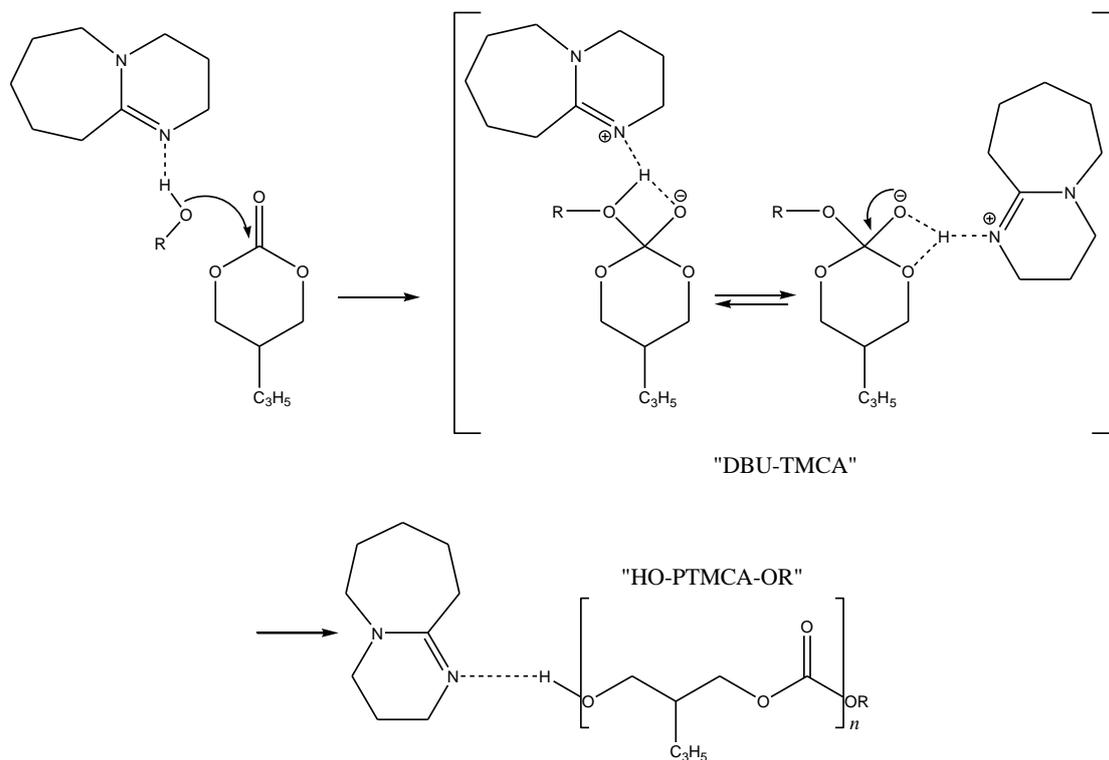
**Tabela 4.** Polimerização em massa do TMCA iniciada com o catalisador DBU na presença de álcool benzílico como iniciador/agente de transferência.

Cód.	Catalisador	[TMCA]/[catalisador]/[álcool]	Álcool	T (°C)	$t^a$ (min)	Conversão <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{\text{nteo}}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nGPC}}^d$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^e$
34	DBU	200:1:1	BnOH	60	12	57	16296	2390	1,30
35	DBU	200:1:5	BnOH	60	4	93	5390	2999	1,37

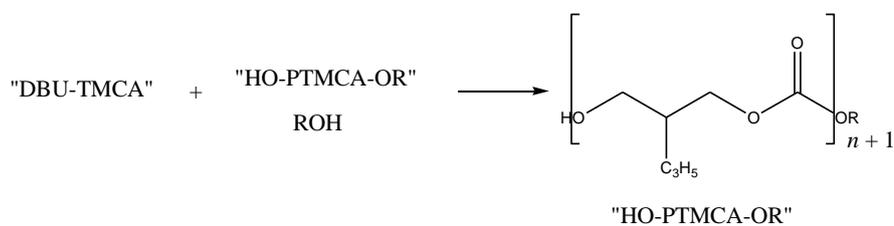
[a] Os tempos de reação foram otimizados. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da [TMCA]<sub>0</sub>/[BnOH]<sub>0</sub> x conversão do monômero x  $M_{\text{TMCA}} + M_{\text{OH}}$ , com  $M_{\text{TMCA}} = 142 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{\text{BnOH}} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [e] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

### Ativação do monômero e da cadeia final

R = BnOH



### Reação de transferência



**Figura 52.** Mecanismo de ativação do álcool e cadeia final adaptado para a ROP do TMCA com o sistema DBU-BnOH.<sup>10,17b</sup>

#### 2.2.4. Polimerização do TMCA com o catalisador organometálico $[(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe_3)_2)]$

O catalisador organometálico  $[(BDI^{iPr})Zn(N(SiMe_3)_2)]$  foi estudado em reações realizadas tanto em massa quanto em solução na presença de BnOH como iniciador/agente de transferência de cadeia, variando-se a razão de iniciador de 0-10

equivalentes para 1 equivalente de catalisador e a concentração de monômero de 100 e 200 equivalentes. A Tabela 5 resume os resultados obtidos.

Para efeito de comparação, este precursor  $[(\text{BDI}^{\text{Pr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  foi avaliado sem qualquer adição de álcool (entrada 36) na presença de 2 M de tolueno. Apesar, da reação ter ocorrido em um tempo moderado, 30 min, a polimerização não foi controlada, como evidenciado através do valor de massa molar e ampla polidispersão (indicando que há uma grande variação no tamanho das moléculas que constituem esse polímero), que pode ser devido a iniciação ser mais lenta quando comparada a propagação, a presença de alguma fonte prótica proveniente do solvente (atuando com agente de transferência) ou a reações secundárias.<sup>82b,110,111</sup>

Para as reações realizadas em massa, na presença de álcool benzílico, a espécie iniciadora,  $[(\text{BDI}^{\text{Pr}})\text{Zn}(\text{OBn})]$ , foi gerada *in situ*, em apenas 15 min. Inicialmente comparamos as reações na razão de 100:1:1 [monômero]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub>/[álcool]<sub>0</sub>, respectivamente. Observa-se que foi possível alcançar conversão de 100 % tanto a 30 min quanto a 15 min onde os valores de distribuição de massa molar ficaram entre  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,79$  e 1,72 (entrada 38 e 39, respectivamente). Aumentando-se a quantidade de monômero para 200 equivalentes o mesmo é observado (entrada 40). Sabe-se que atingir uma conversão quantitativa não é adequado, pois como não há mais monômero no sistema, o catalisador ainda ativo passará a reagir com uma cadeia polimérica ampliando a distribuição da massa molar.

Já para a reação realizada na presença de um excesso de álcool benzílico, a polimerização se mostra controlada, apesar da menor conversão alcançada (85 %) em 30 min de reação (entrada 41).

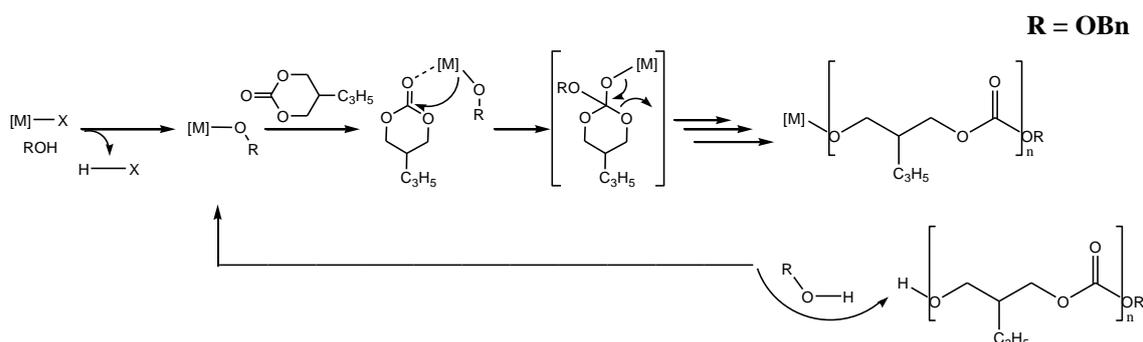
**Tabela 5.** Polimerização em massa ou em solução do TMCA utilizando o sistema iniciador [(BDI)Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)/BnOH.

Cód.	Catalisador	[TMCA]/[catalisador]/[álcool]	[Tolueno]	T (°C)	t <sup>a</sup> (min)	Conv <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{\text{nteo}}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nRMN}}^d$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nGPC}}^e$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^f$
36	[Zn(BDI)]	100:1:0	2,0	60	30	97	13770	nd	6100	2,27
37	[Zn(BDI)]	100:1:1	massa	60	30	95	13600	nd	5500	2,12
38	[Zn(BDI)]	100:1:1	massa	60	30	100	14300	14310	7570	1,79
39	[Zn(BDI)]	100:1:1	massa	60	15	100	14300	nd	10193	1,72
40	[Zn(BDI)]	200:1:1	massa	60	15	100	28500	nd	10747	1,79
41	[Zn(BDI)]	200:1:5	massa	60	30	85	4936	5078	5470	1,17
42	[Zn(BDI)]	100:1:0,85	2,0	60	30	97	16640	11940	3500	2,37
43	[Zn(BDI)]	200:1:4	2,0	60	30	96,5	6960	8980	2950	1,73
44	[Zn(BDI)]	200:1:10	2,0	60	30	95	2800	3050	2050	1,48

[a] Os tempos de reação foram otimizados. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da [TMCA]<sub>0</sub>/[BnOH]<sub>0</sub> x conversão do monômero x  $M_{\text{TMCA}} + M_{\text{BnOH}}$ , com  $M_{\text{TMCA}} = 142 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{\text{BnOH}} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Determinado por RMN <sup>1</sup>H levando-se em conta a conversão do monômero. [e] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [f] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

Nas polimerizações feitas em solução em condições de Polimerização Imortal, inicialmente, observa-se que conforme o aumento da quantidade de álcool (0,85 até 10 equivalentes), a polimerização se torna mais controlada (entrada 44). Entretanto, sabe-se que a polimerização realizada em solução<sup>82b,110</sup> deve apresentar uma distribuição de massa molar menor quando comparada a polimerização realizada em massa<sup>50c</sup>, porém, aqui observamos o contrário devido as reações secundárias<sup>14</sup> serem menos pronunciadas nesta condição experimental (entrada 41 vs. 42-44). Também o valor da polidispersão para a entrada 41 é menor quando comparado aos valores observados para a polimerização do TMC.<sup>94</sup>

Através de análise da massa molar obtida da análise de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), e das massas calculadas,  $\bar{M}_{nteo}$  e  $\bar{M}_{nRMN}$ , entradas (36-40) se observa uma correlação linear da massa molar com a conversão, mostrando o caráter vivo da polimerização por abertura de anel, o que está de acordo com o Mecanismo de coordenação-inserção proposto para este tipo de catalisador (Figura 53).<sup>10,14,112</sup>

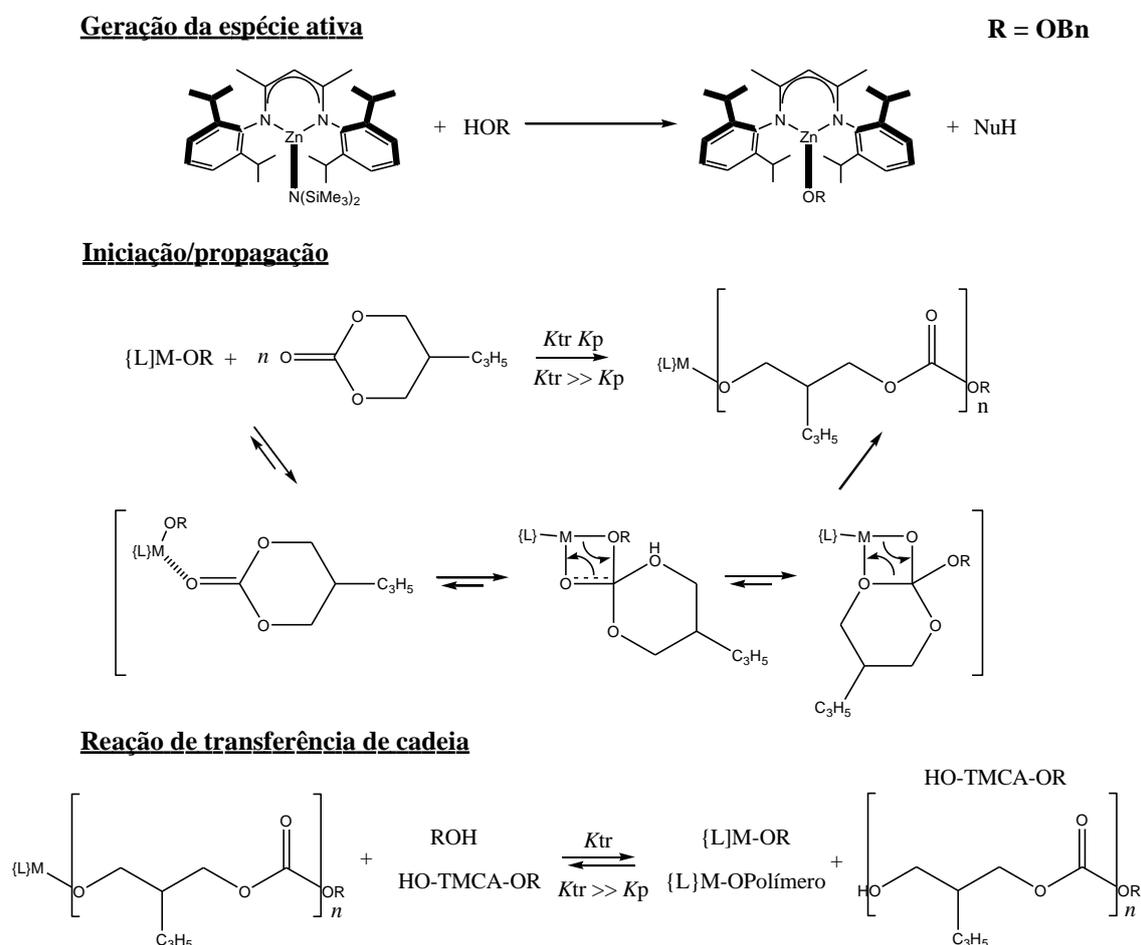


**Figura 53.** Mecanismo de coordenação-inserção adaptado para a ROP catalisada por complexo contendo metal.<sup>10</sup>

Para as reações em condição de Polimerização Imortal, foi encontrada uma boa concordância dos valores de massa molar. Também ficou evidente que esse aumento na quantidade de álcool diminuiu a massa molar dos polímeros, como esperado para esse tipo de polimerização, já que o número de cadeias poliméricas formadas será igual ao número de moléculas de álcool introduzidas no sistema (entradas 43 e 44), conforme explicado abaixo.

Conforme a literatura<sup>12,93</sup> primeiramente ocorre a formação da espécie mais reativa [(BDI)Zn(OBn)], onde, após a adição do monômero, a espécie em crescimento,

que é um alcóxido de Zn, é formada. As moléculas de álcool em excesso, são envolvidas na reação de equilíbrio com essa espécie em crescimento, atuando como agentes de transferência de cadeia, resultando em um novo complexo alcóxido de Zn, juntamente com as cadeias poliméricas dormentes contendo hidroxilas terminais (OH-PTMCA-OR). Todas essas moléculas contendo hidroxilas (BnOH/OH-PTMCA-OR) podem atuar como agentes de transferência de cadeia, resultando em novas espécies em crescimento, podendo participar da reação de equilíbrio ou se incorporando em uma outra molécula de monômero/polímero contendo o catalisador. Dessa forma, o número total de macromoléculas formadas é maior que o número inicial de moléculas de catalisador e está diretamente relacionado com a quantidade inicial de álcool introduzido no sistema (Figura 54).



**Figura 54.** Mecanismo de coordenação-inserção adaptado para a ROP do TMCA com o sistema  $[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]\text{-BnOH}$ .<sup>12</sup>

Cabe salientar, que o sucesso da Polimerização Imortal depende da troca rápida entre o metal alcóxido e o iniciador/agente de transferência de cadeia (BnOH/HOPolímero resultante). Assim, se a reação de transferência de cadeia for suficientemente rápida, a distribuição da massa molar será estreita<sup>12</sup>, como foi observado para as entradas 43 e 44.

Apesar do catalisador não ficar fixado na cadeia polimérica final, como consequência do ataque nucleofílico que o álcool efetua, o metal pode estar no polímero final na forma de traços. Então a escolha do zinco se torna atraente já que não é tóxico, podendo o polímero ser aplicado na área biomédica.<sup>93</sup>

### **2.2.5. Polimerização do TMCA com o catalisador Ácido de Lewis Triflato de Alumínio $Al(OTf)_3$**

O sistema catalítico,  $Al(OTf)_3$ -BnOH, foi estudado tanto em massa quanto em solução para a Polimerização Imortal do TMCA. Os resultados encontram-se na Tabela 6. Apenas duas razões  $[monômero]_0/[catalisador]_0/[álcool]_0$  foram estudadas, 100:1:2 e 200:1:5, em temperaturas de 60 e 90 °C e tempo de reação entre 240 à 30 min.

Duas reações foram realizadas em massa com este catalisador associado ao álcool benzílico e, na razão de 100:1:2, ( $[monômero]_0/[catalisador]_0/[álcool]_0$ , respectivamente), a 60 °C, a polimerização foi mais controlada, enquanto que na razão de 200:1:5 a 90 °C levou a uma grande ampliação da distribuição de massa molar de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,41$ , demonstrando a falta de controle da reação, não sendo de caráter imortal. Esta ampliação pode ser devido à reação ser em massa, onde as cadeias estão mais próximas, aumentando as reações de transferência de cadeia, juntamente com o aumento da temperatura levando também ao aumento das reações secundárias ou a etapa de iniciação ser mais lenta em relação à etapa de propagação (entradas 45 e 46).<sup>82b,110</sup>

**Tabela 6.** Polimerização Imortal em massa ou em solução do TMCA utilizando o sistema iniciador Al(OTf)<sub>3</sub>/BnOH.

Cód.	Catalisador	[TMCA]/[catalisador]/[álcool]	[tolueno]	T (°C)	<i>t</i> <sup>a</sup> (min)	Conv <sup>b</sup> (%)	$\bar{M}_{\text{nteo}}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nRMN}}^d$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_{\text{nGPC}}^e$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^f$
45	Al(OTf) <sub>3</sub>	100:1:2	massa	60	240	100	7200	8000	2538	1.90
46	Al(OTf) <sub>3</sub>	200:1:5	massa	90	120	100	5790	7200	3473	2.41
47	Al(OTf) <sub>3</sub>	100:1:2	2,0	90	240	100	7200	10250	2700	1.60
48	Al(OTf) <sub>3</sub>	100:1:2	2,0	90	120	100	7200	11950	2552	1.43
49	Al(OTf) <sub>3</sub>	100:1:2	2,0	90	60	90	6480	13500	2257	1.55
50	Al(OTf) <sub>3</sub>	100:1:2	2,0	90	30	85	6120	8770	2109	1.55

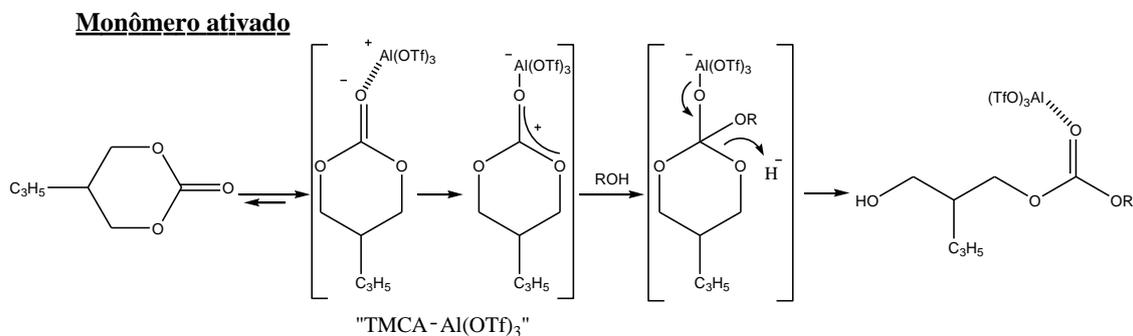
[a] Os tempos de reação foram otimizados. [b] Conversão do monômero determinado por RMN <sup>1</sup>H. [c] Calculado a partir da [TMCA]<sub>0</sub>/[BnOH]<sub>0</sub> x conversão do monômero x  $M_{\text{TMCA}} + M_{\text{BnOH}}$ , com  $M_{\text{TMCA}} = 142 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{\text{BnOH}} = 108,14 \text{ g mol}^{-1}$ . [d] Determinado por RMN <sup>1</sup>H levando-se em conta a conversão do monômero. [e] Determinado por GPC vs. padrão de poliestireno (dados primários não corrigidos). [f] Distribuição da massa molar calculada a partir dos traços do GPC.

Nas reações em solução de tolueno (2 M), este sistema foi estudado apenas na razão  $[\text{monômero}]_0/[\text{catalisador}]_0/[\text{álcool}]_0$  de 100:1:2 em temperatura de 90 °C. Quando as polimerizações são realizadas em solução o meio reacional não se torna viscoso, não podendo se precisar o final da polimerização. Assim, inicialmente, foi realizada uma reação em 240 min e após, esse tempo foi reduzido até 30 min, buscando-se uma conversão inferior a 100 %, evitando dessa forma as reações de transesterificação (entradas 47-50). Observa-se que a distribuição de massa molar foi menor em solução quando compara as polimerizações realizadas sem a adição de solvente, ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,43-1,60$  vs. 1,90, respectivamente).

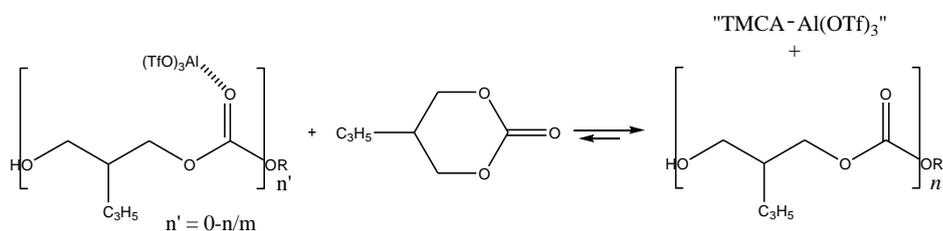
Os valores de massa molar determinado a partir de medidas realizadas no GPC e as massas molares obtidas a partir dos cálculos da conversão e análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\bar{M}_{\text{nteo}}$  e  $\bar{M}_{\text{nRMN}}$ , respectivamente, como mencionados na sessão experimental) não estão de total acordo com a razão  $[\text{monômero}]_0/[\text{álcool}]_0$ , assumindo que nem todas as moléculas de álcool adicionadas contribuem para a obtenção do polímero como agentes de transferência de cadeia. Assim, o processo de polimerização não foi muito controlado, talvez pelo fato deste catalisador ser muito reativo, não podendo se afirmar se a Polimerização ocorreu por um Mecanismo Vivo ou Imortal. Já na polimerização do TMC, este catalisador demonstrou uma melhor eficiência.<sup>16</sup> Abaixo está descrito o mecanismo de Polimerização Imortal, já que foi usado um excesso de álcool em relação ao ácido de Lewis.

A Polimerização Imortal com este catalisador (Mecanismo de Monômero Ativado<sup>12,16</sup>) é baseado em um sistema iniciador de dois componentes através do qual o centro metálico do Ácido de Lewis ativa o oxigênio da carbonila do monômero TMCA, e o nucleófilo prótico externo adicionado, BnOH, inicia a polimerização por meio de um ataque nucleofílico no carbono eletrofílico do monômero TMCA (C=O), resultando na clivagem da ligação oxigênio-acil, abrindo o anel conforme mostrado na Figura 55. O cocatalisador álcool, que foi introduzido em excesso (ou qualquer outra fonte prótica eventualmente presente no meio reacional na forma de impureza), seguido pelas espécies (HO-PTMCA-OR) produzidas no processo de ROP, podem desempenhar o papel de nucleófilo externo, se incorporando a outra espécie ativa (AlOTf<sub>3</sub>-TMCA) na reação de equilíbrio/transferência de cadeia. O ponto chave neste mecanismo é a reatividade desses grupos hidroxilas que irão progressivamente se transformar em um produto de maior massa molar através da incorporação de repetidas unidades monoméricas. Para que este processo de polimerização seja controlado, as reações

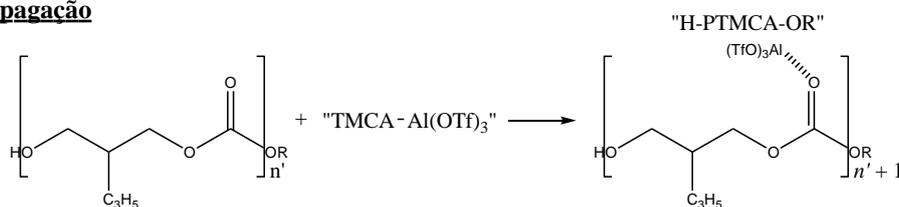
secundárias devem ser mínimas e o monômero deve ser mais básico do que o policarbonato formado para que o catalisador consiga discriminar preferencialmente a molécula de polímero formada em favor do monômero.<sup>16</sup>



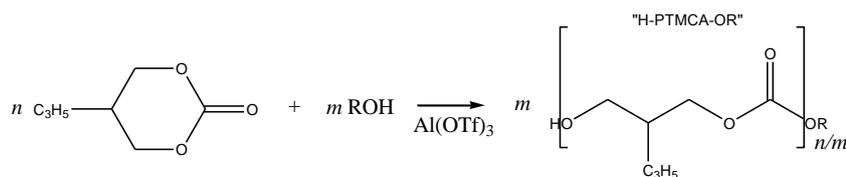
**Reação de transferência de cadeia**



**Propagação**



**Reação Global**



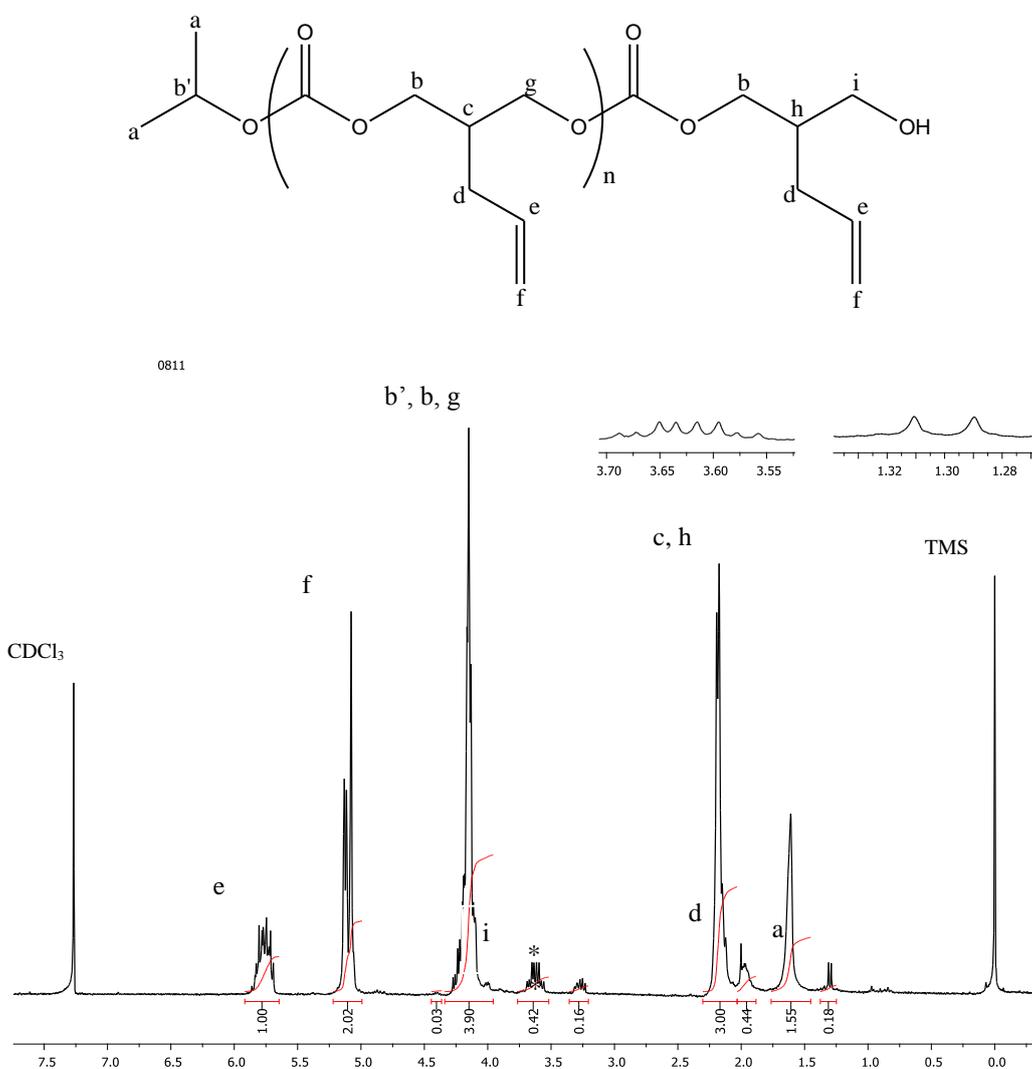
**Figura 55.** Mecanismo de monômero ativado adaptado para a iROP do TMCA com o sistema Al(OTf)<sub>3</sub>-BnOH.<sup>16</sup>

## 2.2.6. Caracterização dos polímeros obtidos

### 2.2.6.1. Terminação da cadeia polimérica

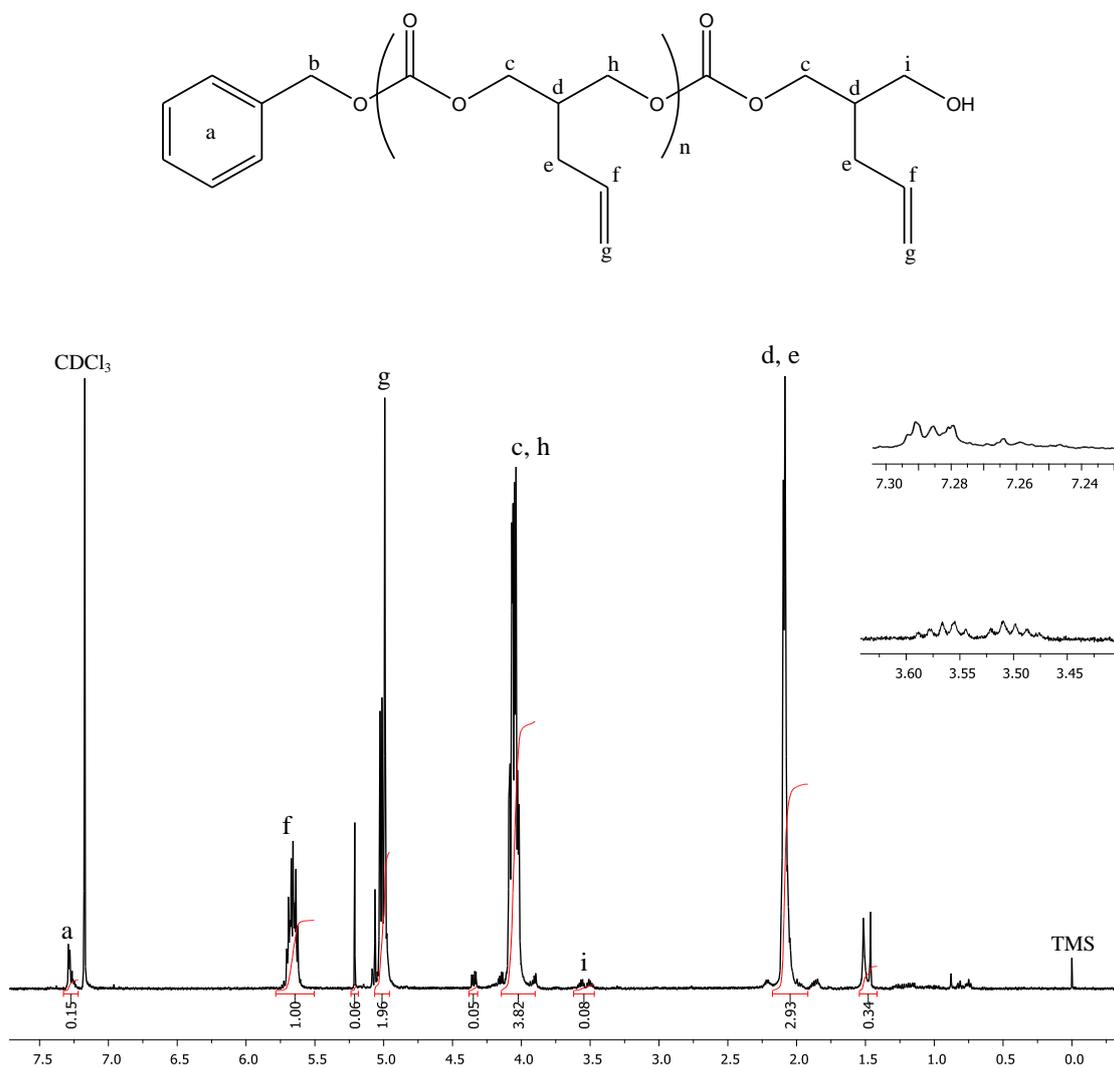
Os polímeros obtidos com os sistemas binários, catalisador-álcool, apresentam as extremidades funcionalizadas de formas diferentes, que foram determinadas através da análise de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras purificadas.

Para os polímeros obtidos com o álcool isopropílico, o deslocamento químico dos hidrogênios das metilas aparece em  $\delta$  1.28 ppm e para o grupo terminal  $\text{CH}_2\text{OH}$  tem-se o sinal em  $\delta$  3.60 ppm, conforme mostrado na Figura 56 referente a entrada 20.



**Figura 56.** Estrutura e RMN de  $^1\text{H}$  do polímero obtido com o álcool isopropílico referente a entrada 20 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Para os polímeros obtidos com o álcool benzílico e catalisador organometálico  $[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (Figura 57, entrada 41), o grupo terminal benziloxi ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ) foi evidenciado pelos típicos sinais de baixa intensidade em  $\delta$  7.36 ppm e em  $\delta$  5.29 ppm. Para o grupo terminal  $\text{CH}_2\text{OH}$  tem-se o sinal em  $\delta$  3.7 ppm. Este grupo benziloxi que fica em uma das extremidades, pode ser removido por hidrogenólise, formando hidroxila primária que, por exemplo, no segmento de poliuretanas é muito útil como um pré-polímero.<sup>9,52</sup>



**Figura 57.** Estrutura e RMN de <sup>1</sup>H do polímero obtido com o álcool benzílico referente a entrada 41 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Os demais sinais presentes nestes polímeros são os mesmos, independente do catalisador ou álcool utilizado. O sinal em  $\cong \delta$  (ppm) 5,75 refere-se ao hidrogênio do

$CH=CH_2$ , em  $\delta$  (ppm) 5, 10 corresponde ao hidrogênio  $CH=CHH$  e entre  $\delta$  (ppm) 5.6-5.7o deslocamento químico do hidrogênio  $CH=CHH$ . O sinal em  $\delta$  (ppm)  $\cong$  4.13 é referente aos hidrogênios dos dois grupo  $CH_2$  vizinhos ao grupo carbonato da molécula ( $CH_2CH(R)CH_2$ ), e por fim, em  $\delta$  (ppm)  $\cong$  2,16 os hidrogênios correspondente aos grupos  $CH_2CH(R)CH_2$  e  $CH_2CH=$  do polímero.

Por estes espectros que se obtém o valor da massa molar no RMN ( $\bar{M}_{nRMN}$ ) através da relação da integral do hidrogênio referente a ligação CH do polímero ( $\delta$ (ppm) 5.85), ou seja, da repetição da unidade monomérica, com a relação da integral referente ao grupo álcool em  $\delta$ (ppm)  $\cong$  7.35, referente aos hidrogênios do anel do álcool benzílico, através da fórmula descrita na seção experimental. Da mesma forma para o catalisador  $Al(OTf)_3$ , os polímeros obtidos apresentam uma das extremidades contendo uma hidroxila e a outra extremidade contendo um grupo benziloxi, então para esses polímeros foi possível de se determinar a massa molar.

A determinação da massa molar RMN ( $\bar{M}_{nRMN}$ ), para os polímeros obtidos através dos catalisadores orgânicos DMAP, TBD e DBU, não foi possível, devido ao fato de não se precisar exatamente o grupo terminal da cadeia, podendo este ser um grupo proveniente do álcool ou do próprio catalisador.

A massa molar teórica ( $\bar{M}_{nteo}$ ) foi calculada assumindo que todas as moléculas de álcool adicionadas no sistema contribuem para o processo de polimerização. A massa molar determinada por Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), embora não corrigidos em relação a uma possível diferença ao raio hidrodinâmico do padrão de poliestireno usado na calibração, na maioria dos experimentos, permanecem menores do que os valores esperados.

Para os polímeros que foram obtidos com os catalisadores DMAP e TBD sem a adição de iniciador/agente de transferência de cadeia foram efetuadas Análise Elementar e IV, na tentativa de comprovar que a molécula de catalisador (iniciador) orgânico esteja na terminação quando a polimerização se processa na ausência de álcool, ou mesmo outro grupo hidroxila quando a polimerização inicia com a participação de água residual.

A Análise Elementar é uma técnica utilizada para se encontrar as porcentagens em massa de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nos compostos, e com isso, comparar com os valores calculados para as estruturas esperadas. Porém, isto não foi

possível, pois a análise não foi conclusiva, devido a porcentagem de nitrogênio estar dentro do erro que é de 0,4 % (Tabela 9 em anexo).

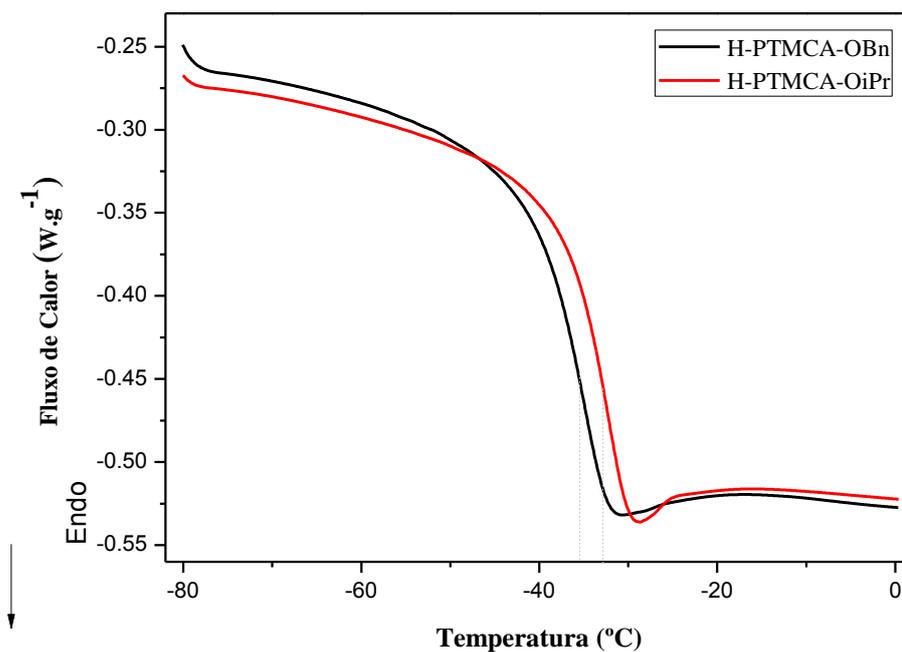
Na análise de IV também não ficou evidente a presença do catalisador, mas é possível se observar a formação do polímero devido a presença do sinal característico da carbonila na região de  $1734\text{ cm}^{-1}$  e o sinal bastante intenso em  $1229\text{ cm}^{-1}$  que se refere a função éster (Figuras 61 e 62 em anexo).

### **5.2.6.2. Análises das propriedades térmicas dos polímeros**

Estudos das propriedades térmicas também foram realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Abaixo estão descritos os resultados obtidos.

A cristalização e os efeitos térmicos do polímero podem ser monitorados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica baseia-se na variação de entalpia (energia) das variações físicas e/ou químicas do material, fornecendo os valores de temperaturas de fusão ( $T_m$ ), cristalização ( $T_c$ ), transição vítrea ( $T_g$ ), da variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) relacionado com essa quantidade de energia.<sup>113a,b</sup>

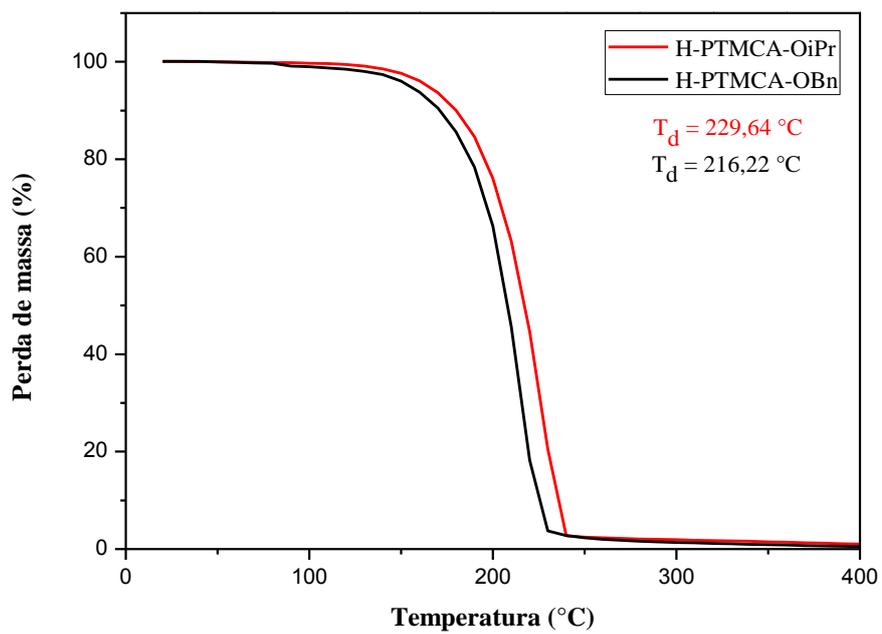
As curvas de DSC (Figura 58) mostram que o polímero obtido com o *i*POH apresenta uma temperatura de transição vítrea de  $T_g = -32,19\text{ °C}$  e o polímero obtido com BnOH tem uma  $T_g = -35,58\text{ °C}$  (amostras 17 ( $\bar{M}_n = 8905\text{ g mol}^{-1}$ ) e 25 ( $\bar{M}_n = 2522\text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente). A ausência da temperatura de fusão mostra o caráter amorfo destes materiais, de forma similar a outros policarbonatos.<sup>68</sup>



**Figura 58.** Curvas do DSC e do polímero H-PTMCA-OX onde X = OiPr ou OBn (Tabela 3, amostras 17 ( $\bar{M}_n = 8905 \text{ g mol}^{-1}$ ) e 25 ( $\bar{M}_n = 2522 \text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente).

A Análise Termogravimétrica (TGA) mede a quantidade e a taxa de mudança de massa em função da temperatura ou do tempo em atmosfera controlada, permitindo detectar a perda da massa ou ganho devido a oxidação, decomposição ou desidratação.<sup>113a,c</sup>

Na Figura 59, tem-se o termograma adquirido pela análise de TGA do percentual perda de massa em função da temperatura dos polímeros obtidos com os dois álcoois. Para o polímero P(TMCA)-OiPr a temperatura de degradação observada foi de  $T_d = 229,64 \text{ °C}$  e para o polímero P(TMCA)-OBn de  $T_d = 216,22 \text{ °C}$ . Essa diferença se deve, provavelmente, a maior massa molar do polímero obtido com o álcool isopropílico.



**Figura 59.** Curvas do TGA do polímero H-PTMCA-OX onde X = OiPr ou OBn (Tabela 3, amostras 17 ( $\bar{M}_n = 8905\text{ g mol}^{-1}$ ) e 25 ( $\bar{M}_n = 2522\text{ g mol}^{-1}$ ), respectivamente).

## 6. CONCLUSÕES

Independente do processo de ROP ser Vivo ou Imortal, os experimentos realizados neste trabalho demonstram ser possível a obtenção de policarbonatos usando as três classes de catalisadores, as espécies orgânicas DMAP, TBD e DBU, o organometálico  $[\text{BDI}^{i\text{Pr}}\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  e o ácido de Lewis  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ , associadas aos álcoois isopropílico ou benzílico que atuam tanto como iniciador quanto como agente de transferência de cadeia em temperaturas de 60-110 °C.

Todos os catalisadores orgânicos, que são comerciais e de fácil manipulação, também forneceram polímeros com menor distribuição de massa molar em relação ao catalisador organometálico e do catalisador ácido de Lewis, tanto na presença dos álcoois estudados, quanto na ausência desses, destacando-se entre estes o catalisador TBD que mostrou um processo de polimerização mais controlado em relação ao catalisador DMAP na polimerização do TMCA tanto a 60 °C quanto a 110 °C independente da quantidade e do tipo de álcool (1-5 equivalentes; primário ou secundário), provavelmente, devido a forma de mecanismo de atuação deste catalisador. Já o catalisador DBU necessita ser melhor estudado.

Comparando as polimerizações com 1 equivalente de iniciador/agente de transferência com as polimerizações feitas na presença de 5 equivalentes, foi possível observar que o aumento da quantidade de álcool demonstra levar a diminuição do tempo de reação, independente da razão de estudo. Isto é claramente apontado nas reações a 60 °C onde, utilizando um excesso de álcool benzílico, foi possível diminuir o tempo de reação para apenas 4 min em relação às reações na presença do álcool isopropílico (ex. entrada 21 vs. 29). Isso se deve ao fato de que, provavelmente, a maior quantidade de álcool esteja sendo responsável pelo aumento das reações de transferência de cadeia e conseqüentemente diminui a taxa de propagação da cadeia, bem como a diferença de impedimento estérico entre os álcoois.

Os catalisadores orgânicos na presença de 5 equivalentes de álcool benzílico e 200 equivalentes de monômero, formam polímeros em menor tempo de reação quando comparados aos catalisadores contendo metal (entradas 10, 29, 35 vs. 41).

Entre os catalisadores contendo metal, o catalisador organometálico  $[\text{BDI}^{i\text{Pr}}\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  apresentou um maior controle na polimerização para quantidades maiores de álcool (entradas 41 e 44).

Com os catalisadores  $[\text{BDI}^{\text{Pr}}\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  e  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ , os polímeros obtidos apresentam uma das extremidades contendo uma hidroxila e a outra extremidade contendo um grupo benzilóxi. Já para os polímeros obtidos com os catalisadores orgânicos DMAP, TBD e DBU a terminação da cadeia ainda não foi definida.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> a) Tang, S.; Bourne, R.; Smith R.; Poliakoff, M. *Green. Chem.*, **2008**, *10*, 268-269. b) Trakhtenberg, S.; Warner, J. C. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2174-2182.
- <sup>2</sup> Gross, R. A.; Kalra, B. *Science*, **2002**, *297*, 803-807.
- <sup>3</sup> Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th Ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, **2004**.
- <sup>4</sup> Guillaume, S. M.; Carpentier, J-F. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 898-906.
- <sup>5</sup> Szwarc, M. *Nature*, **1956**, 1168-1169.
- <sup>6</sup> Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1148-1149.
- <sup>7</sup> Endo, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2982-2988.
- <sup>8</sup> Aida, T.; Maekawa, Y.; Asano, S.; Inoue, S. *Macromolecules*, **1988**, *21(5)*, 1195-1202.
- <sup>9</sup> Inoue, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 2861-2871.
- <sup>10</sup> Kiesewetter, M. K.; Shin, E. J.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 2093-2107.
- <sup>11</sup> a) Akatsuka, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2820-2825. b) Penczek, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1665-1676.
- <sup>12</sup> Ajellal, N.; Carpentier, J-F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8363-8376.
- <sup>13</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13805-13813.
- <sup>14</sup> Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6147-6176.
- <sup>15</sup> Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5813-5840.
- <sup>16</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *ChemCatChem.*, **2010**, *2*, 306-313.
- <sup>17</sup> a) Artham, T.; Doble, M. *Macromol. Biosci.*, **2008**, *8*, 14-24. b) Suriano, F.; Coulembier, O.; Hedrick, J. L.; Dubois, P. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 528-533.
- <sup>18</sup> Shen, Y.; Chen, X.; Gross, R. A. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2799-2802.
- <sup>19</sup> Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*, 2º Ed.; Edgard Blücher LTDA, SP, **1999**.

- <sup>20</sup> More, A. S.; Palaskar, D. V.; Cloutet, E.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2796-2803.
- <sup>21</sup> Li, S. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**, *48*, 342-353.
- <sup>22</sup> Chandra, R.; Rustgi, R. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1273-1335.
- <sup>23</sup> Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 1503-1555.
- <sup>24</sup> Rieth, L. R.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15239-15248.
- <sup>25</sup> Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 762-798.
- <sup>26</sup> Jaybhaye, S. J.; Kamble, R.; Raju, A.; Bhandari, A.; Sreenivas, S. A. *J. Pharm. Res.*, **2012**, *5(4)*, 2178-2180.
- <sup>27</sup> Liu, X.; Holzwarth, J. M.; Ma, P. X. *Macromol. Biosci.*, **2012**, *12*, 911-019.
- <sup>28</sup> a) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**, *80*, 403-419. b) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1841-1846.
- <sup>29</sup> Chuenjitkuntaworn, B.; Inrung, W.; Damrongsri, D.; Mekaapiruk, K.; Supaphol, P.; Pavasant, P. *J. Bio. Mater. Res. Part A*, **2010**, *94A(1)*, 241-251.
- <sup>30</sup> a) Rokicki, G. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 259-342. b) Albertsson, A-C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 1466-1486. c) Ulery, B. D.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2011**, *49(11)*, 832-864.
- <sup>31</sup> Vert, M. *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 538-546.
- <sup>32</sup> Metzger, J-O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37(21)*, 2975-2978.
- <sup>33</sup> BRASIL, Resolução RDC N° 41, de 16 de setembro de 2011. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Diário Oficial da União – Seção 1, N ° 180, segunda-feira, 19 de setembro de 2011, p.54.
- <sup>34</sup> Zhang, X.; Cai, M.; Zhong, Z.; Zhuo, R. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2012**, *33*, 693-697.
- <sup>35</sup> Dag, A.; Aydin, M.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 4476-4483.
- <sup>36</sup> Nakano, S. *Prog. Org. Coat.*, **1999**, *35*, 141-151.
- <sup>37</sup> Acemoglu, M. *Int. J. Pharm.*, **2004**, *277*, 133.

- <sup>38</sup> a) Zhang, Z.; Kuijter, R.; Bulstra, S. K.; Grijpma, D. W.; Feijen, J. *Biomaterials*, **2006**, *27*, 1741-1748. b) Morinaga, H.; Ochiai, B.; Mori, H.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 1985-1996.
- <sup>39</sup> Al-Azemi, T. F.; Bisht, K. S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1267-1274.
- <sup>40</sup> Acemoglu, M.; Bantle, S.; Mindt, T.; Nimmerfall, F. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3030-3037.
- <sup>41</sup> Lee, R-S.; Yang, J-M.; Lin, T-F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 2303-2312.
- <sup>42</sup> a) Mullen, B. D.; Tang, C. N.; Storey, R. F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 1978-1991. b) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7601-7607.
- <sup>43</sup> Wang, X-L.; Zhuo, R-X.; Liu, L-J.; He, F.; Liu, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 70-75.
- <sup>44</sup> Zhou, C-H. (Clayton); Beltramini, J. N. Beltramini, Fan, Y-X.; Lu, G. Q. (Max) *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 527-549.
- <sup>45</sup> Yasuda, H.; Aludin, M-S.; Aludin, Kitamura, N.; Tanabe, M.; Sirahama, H. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6047-6057.
- <sup>46</sup> Zelikin, A. N.; Zawaneh, P. N.; Putnam, D. *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 3239-3244.
- <sup>47</sup> Matsuo, J.; Aoki, K.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4432-4438.
- <sup>48</sup> Tuba, R.; Fördős, E.; Ungváry, F. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2005**, *236*, 113-118.
- <sup>49</sup> Brignou, P.; Gil, P. G.; Casagrande, O.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8007-8017.
- <sup>50</sup> a) Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Waymouth, R. W.; Hedrick, J. L. *Chem. Commun.*, **2008**, 114-116. b) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Lundberg, P. N. P.; Dove, A. P.; Li, H.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. H. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7863-7871. c) Nederberg, F.; Lohmeijer, B. G. G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Choi, J.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 153-160.
- <sup>51</sup> Inoue, S. *J. Macromol. Sci. –Chem.*, **1988**, *A25(5-7)*, 571-582.
- <sup>52</sup> Aida, T.; Inoue, S. *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 39-48.
- <sup>53</sup> Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72(25)*, 9656-9662.

- <sup>54</sup> a) Liu, B.; Roisnel, T.; Sarazin, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, 2-13. b) Sarazin, Y.; Liu, B.; Roisnel, T.; Maron, L.; Carpentier, J-F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9096-9087.
- <sup>55</sup> a) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4243-4244. b) Jen, W. S.; Wiener, J. J. M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9874-9875. c) Dong, V. M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2448-2449. d) Tao, B.; Lo, M. M. -C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 353-354. e) Arai, S.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(1), 234-236. f) Gröger, H.; Wilken, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(3), 529-532. g) Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 412-420.
- <sup>56</sup> a) Vedejs, E.; Diver, S. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3358-3359. b) Höfle, G.; Steglich, W.; Vorgrüggen, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 569-583.
- <sup>57</sup> Mingfa, Y.; Tao, W.; Na, Q.; Yongkai, H.; Daping, Q. *Polym. Int.*, **2012**, 61(10), 1525-1531.
- <sup>58</sup> a) Kobayashi, S.; Uyama, H.; Namekawa, S.; Hayakawa, H. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5655-5659. b) Kumar, A.; Gross, R. A. *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 133-138.
- <sup>59</sup> McLaughlin, M.; Rubio, S. G.; Muthyala, R.; Antunes, O. A. C.; Tilstam, U.; Zlota, A.; D. Yadav, G.; Laird, T. *Organic Process Research & Development*, **2006**, 10, 687-702.
- <sup>60</sup> a) Bourissou, D.; Martin-Vaca, B.; Dumitrescu, A.; Graullier, M.; Lacombe, F. *Macromolecules*, **2005**, 38, 9993-9998. b) Persson, P. V.; Schröder, J.; Wickholm, K.; Hedenström, E.; Iversen, T. *Macromolecules*, **2004**, 37, 5889-5893. c) Casas, J.; Persson, P. V.; Iversen, T.; Córdova, A. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 1087-1089. d) Liu, J.; Liu, L. *Macromolecules*, **2004**, 37, 2674-2676. e) Shibasaki, Y.; Sanada, H.; Yokoi, M.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4316-4320. f) Shibasaki, Y.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromol. Rapid. Commun.*, **1999**, 20(10), 532-535. g) Bourissou, D.; Moebis-Sanchez, S.; Martín-Vaca, B. *C. R. Chimie*, **2007**, 10, 775-794.
- <sup>61</sup> Mindemark, J.; Hilborn, J.; Bowden, T. *Macromolecules*, **2007**, 40(10), 3515-3517.
- <sup>62</sup> Spivey, A. C.; Arseniyadis, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5436-5441.
- <sup>63</sup> Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(14), 2712-2715.

- <sup>64</sup> Nederberg, F.; Connor, E. F.; Glausser, T.; Hedrick, J. L. *Chem. Commun.* **2001**, 2066-2067.
- <sup>65</sup> Johnson, R. M.; Fraser, C. L. *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 580-588.
- <sup>66</sup> Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 919-923.
- <sup>67</sup> Parzuchowski, P. G.; Jaroch, M.; Tryznowski, M.; Rokicki, G. *Macromolecules*, **2008**, *41(11)*, 3859-3865.
- <sup>68</sup> Helou, M.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2789-2795.
- <sup>69</sup> Brignou, P.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 5127-5135.
- <sup>70</sup> Myers, M.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Mock, A.; Nyce, G.; Hedrick, J. L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 844-851.
- <sup>71</sup> Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. W.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4154-4158.
- <sup>72</sup> a) Lohmeijer, B. G. G.; Dubois, G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Nelson, A.; Waymouth, R. W.; Wade, C.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.*, **2006**, *8(21)*, 4683-4686. b) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. W.; Hedrick, J. L. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8574-8583. c) Bouyahyi, M.; Pepels, M. P. F.; Heise, A.; Duchateau, R. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 3356-3366. d) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4556-4557.
- <sup>73</sup> Kaljurand, I.; Kütt, A.; Sooväli, L.; Rodima, T.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1019-1028.
- <sup>74</sup> Edward, J. A.; Kiesewetter, M. K.; Kim, H.; Flanagan, J. C.A.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Biomacromolecules*, **2012**, *13*, 2483-2489.
- <sup>75</sup> Habu, O.; Tomizuka, H.; Endo, T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3562-3563.
- <sup>76</sup> Endo, T.; Kakimoto, K.; Ochiai, B.; Nagai, D. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8177-8182.
- <sup>77</sup> Xu, J.; Prifti, F.; Song, J. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 2660-2667.
- <sup>78</sup> Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3046-3056.
- <sup>79</sup> Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 914-915.

- <sup>80</sup> Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13798-13799.
- <sup>81</sup> Cooley, C. B.; Trantow, B. M.; Nederberg, F.; Kiesewetter, M. K.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M.; Wender, P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16401-16403.
- <sup>82</sup> a) Lahcini, M.; Castro, P. M.; Kalmi, M.; Leskelä, M.; Repo, T. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4547-4549. b) Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J-F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.*, **2009**, 9820-9827. c) McGuinness, D. S.; Marshall, E.; Gibson, V.; Steed, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *41*, 3798-3803.
- <sup>83</sup> Liu, Z.; Gao, W.; Zhang, J.; Cui, D.; Wu, Q.; Mu, Y. *Organometallics*, **2010**, *29*(22), 5783-5790.
- <sup>84</sup> Liu, Y-C.; Ko, B-T.; Lin, C-C. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6169-6201.
- <sup>85</sup> Douglas, A. F.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2290-2293.
- <sup>86</sup> Xu, C.; Yu, I.; Mehrkhodavandi, P. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6806-6808.
- <sup>87</sup> Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Carpentier, J-F. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 693-697.
- <sup>88</sup> Zhao, W.; Wang, Y.; Liu, X.; Cui, D. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4588-4590.
- <sup>89</sup> Ajellal, N.; Lyubov, D. M.; Sinenkov, M. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Thomas, C. M.; Carpentier, J-F.; Trifonov, A. A. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5440-5448.
- <sup>90</sup> Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11350-11359.
- <sup>91</sup> Cheng, M.; Lobkovsky, M. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11018-11019.
- <sup>92</sup> Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11583-11584.
- <sup>93</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8772-8775.
- <sup>94</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1312-1324.
- <sup>95</sup> Helou, M.; Moriceau, G.; Huang, Z. W.; Cammas-Marion, S.; Guillaume, S. M. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 840-850.

- <sup>96</sup> Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J-M.; Carpentier, J-F.; Guillaume, S. M. *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 2128-2135.
- <sup>97</sup> a) Kobayashi, S.; Nagayama, S.; Busujima, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8287-8288. b) Kobayashi, S.; *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 15-27.
- <sup>98</sup> Mori, H.; Sutoh, K.; Endo, T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9055-9065.
- <sup>99</sup> Takasu, A.; Iio, Y.; Oishi, Y.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1048-1050.
- <sup>100</sup> a) Nomura, N.; Taira, A.; Tomioka, T.; Okada, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1497-1499. b) Hino, T.; Inoue, N.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 395-405.
- <sup>101</sup> Möller, M.; Känge, R.; Hedrick, J. L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 2067-2074.
- <sup>102</sup> Bonduelle, C.; Martín-Vaca, B.; Cossío, F. P.; Bourissou, D. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5304-5312.
- <sup>103</sup> Chuma, A.; Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pratt, R. C.; Zhang, L.; Lohmeijer, B. G. G.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Rice, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6749-6754.
- <sup>104</sup> Kiesewetter, M. K.; Scholten, M. D.; Kirn, N.; Weber, R. L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 9490-9496.
- <sup>105</sup> Berkessel, A.; Cleemann, F.; Mukherjee, S.; Müller, T. N.; Lex, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 807-811.
- <sup>106</sup> Heldebrant, D. J.; Jessop, P. G.; Thomas, C. A.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 5335-5338.
- <sup>107</sup> Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3229-3238.
- <sup>108</sup> Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7601-7607.
- <sup>109</sup> Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*, LTC, **2006**, V. 2.
- <sup>110</sup> a) Clark, L.; Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Mountford, P.; Townley, J. P. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 6693-6704. b) Brignou, P.; Guillaume, S. M.; Roisnel, T.; Bourissou, D.; Carpentier, J-F. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 9360-9370.
- <sup>111</sup> a) Matsuo, Y.; Mashima, K.; Tani, K. *Organometallics*, **2001**, *20*, 3510-3518. b) Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4845-4856.

<sup>112</sup> Penczek, S.; Cypryk, M.; Duda, A.; Kubisa, P.; Słomkowski S. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 247-282.

<sup>113</sup> a) Canevarolo Jr, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber: São Paulo, **2007**. b) *Handbook of analytical methods for materials. Materials Evaluation and Engineering: Plymouth*, **2001**. c) Speyer, R. F. *Thermal analysis of materials. Marcel Dekker, INC.: New York*, **1993**.

## **ANEXOS**

**Tabela 7.** Quantidades de catalisador, álcool e tolueno utilizados em cada razão experimental para a polimerização em massa do TMCA.

Catalisador	mol de catalisador	Tolueno (μL)	Álcool (μL)			
			1 equivalente		5 equivalentes	
			<i>i</i> POH	BnOH	<i>i</i> POH	BnOH
DMAP	$8,19 \times 10^{-6}$	0,87	0,62	0,87		4,23
TBD	$7,18 \times 10^{-6}$	0,76	0,54	0,74	2,74	3,72
DBU	$6,56 \times 10^{-6}$	0,69	-	0,67	-	3,39
ZN(BDI)	$7,0 \times 10^{-6}$	-	-	3,7 (1,9M)	-	21,9(1,6M)
Al(OTf) <sub>3</sub>	$1,03 \times 10^{-5}$	-	-	-	-	5,35

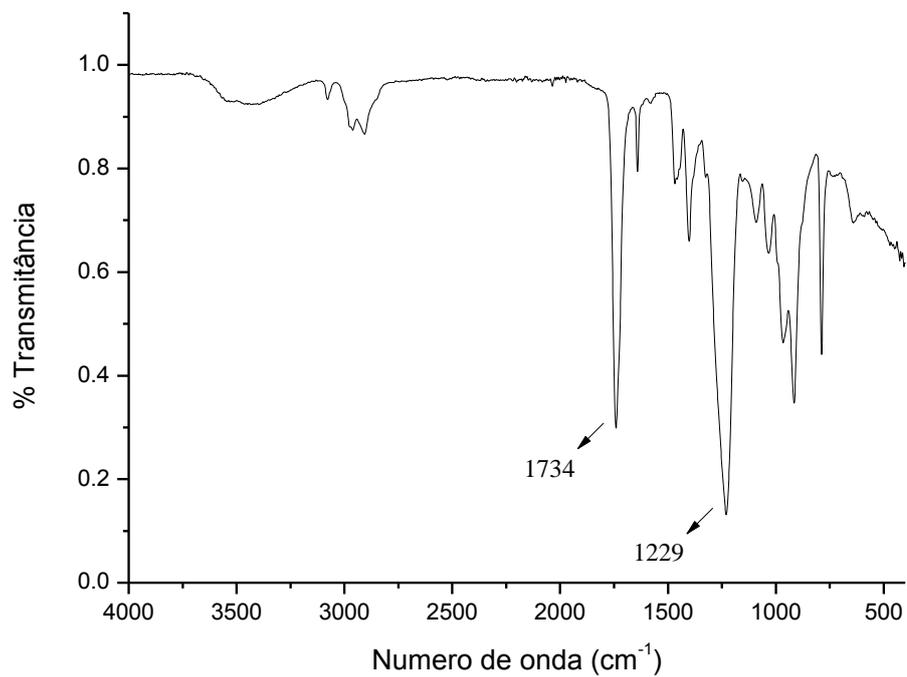
monômero: 100 equivalentes: 0,117 g para DMAP e 0,102 g para o TBD. Em 200 equivalentes: 0,234 g para DMAP; 0,205 g e 0,188 g para o DBU.

**Tabela 8.** Quantidades de monômero, catalisador, álcool e tolueno utilizado em cada razão experimental para a polimerização em solução do TMCA.

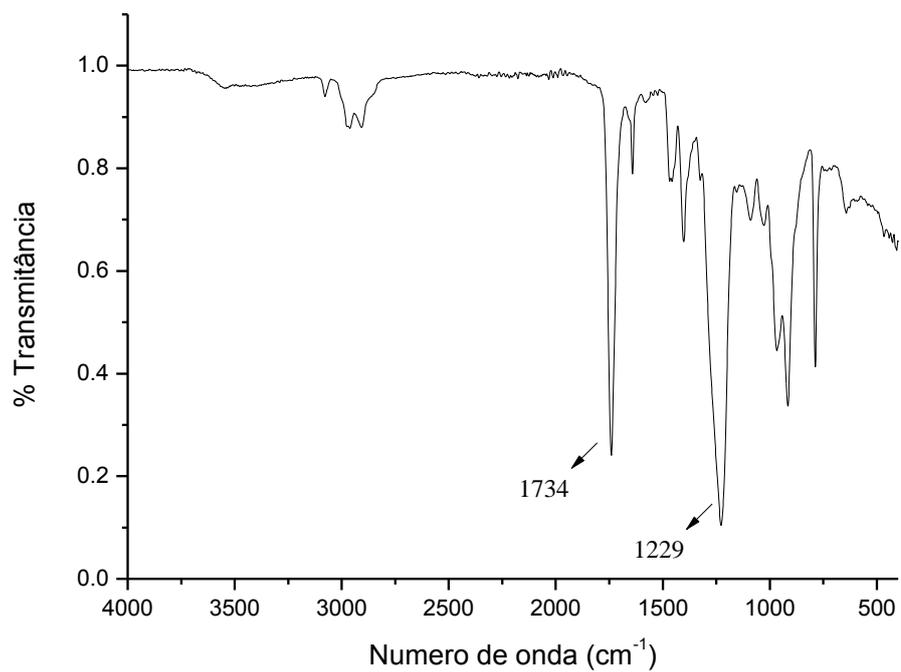
<b>catalisador</b>	<b>mol de catalisador</b>	<b>monômero (mmol)</b>	<b>tolueno (mL)</b>	<b>equivalente de BnOH</b>	<b>BnOH (<math>\mu\text{L}</math>)</b>
	$7,0 \times 10^{-6}$	1,40	0,75	0,85	7,3(1,9M)
$[(\text{BDI}^{\text{iPr}})\text{Zn}(\text{SiMe}_3)_2]$	$7,0 \times 10^{-6}$	1,41	0,75	4	18,2(1,9M)
	$7,0 \times 10^{-6}$	1,41	0,66	10	43,7(1,9M)
$\text{Al}(\text{OTf})_3$	$1,0 \times 10^{-5}$	1,08	0,73	2	3,0

**Tabela 9.** Dados da Análise Elementar de CHN dos polímeros obtidos com os catalisadores orgânicos DMAP e TBD na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 12 e 33, respectivamente.

<b>Catalisador</b>	<b>Valores Experimentais (%)</b>		
	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
DMAP	59,33	8,16	0,10
TBD	58,67	7,73	0,35



**Figura 60.** Espectro de IV do polímero obtido com o catalisador DMAP na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 12 (suporte de KBr, cm<sup>-1</sup>).



**Figura 61.** Espectro de IV do polímero obtido com o catalisador TBD na ausência do iniciador/agente de transferência, entrada 33 (suporte de KBr, cm<sup>-1</sup>).