

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO - IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

ALANA LEMOS CAVALCANTE DE OLIVEIRA

**INICIADORES DE ZINCO(II) CONTENDO FENÓXI-IMINAS PARA
POLIMERIZAÇÃO DE L-LACTÍDEO VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOMATERIAIS**

Rio de Janeiro

2017

ALANA LEMOS CAVALCANTE DE OLIVEIRA

**INICIADORES DE ZINCO(II) CONTENDO FENÓXI-IMINAS PARA
POLIMERIZAÇÃO DE L-LACTÍDEO VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOMATERIAIS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano,
Universidade Federal do Rio de Janeiro como
requisito para obtenção do título de Doutora em
Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lopes Dias

Coorientador: Dr. Leonardo da Cunha Ferreira

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

O48i Oliveira, Alana Lemos Cavalcante de
Iniciadores de Zinco(II) contendo Fenóxi-imas
para Polimerização de L-lactídeo visando a Obtenção de
Biomateriais / Alana Lemos Cavalcante de Oliveira.
- Rio de Janeiro, 2017.
210 f.

Orientador: Marcos Lopes Dias.
Coorientador: Leonardo da Cunha Ferreira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. L-lactídeo. 2. Zinco. 3. Complexos. 4. Fenóxi
imina. 5. Polimerização. I. Dias, Marcos Lopes,
orient. II. Ferreira, Leonardo da Cunha, coorient.
III. Título.

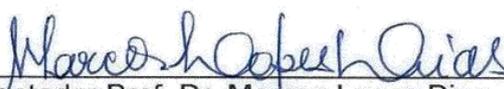
ALANA LEMOS CAVALCANTE DE OLIVEIRA

**INICIADORES DE ZINCO(II) CONTENDO FENÓXI-IMINAS PARA
POLIMERIZAÇÃO DE L-LACTÍDEO VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOMATERIAIS**

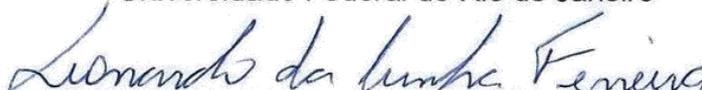
Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 10 de agosto de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Orientador Prof. Dr. Marcos Lopes Dias
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Coorientador Dr. Leonardo da Cunha Ferreira
Universidade Federal do Rio de Janeiro



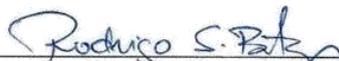
Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Vieira Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Emerson Oliveira da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Roberto de Barros Faria
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Dr. Rodrigo da Silva Bitzer
Universidade Federal do Rio de Janeiro

*Dedicado em memória a minha avó Rita
Lemos de Oliveira e ao meu avô Manoel
Vicente Sobrinho.*

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial aos meus pais: Maria Assunção e Joseildo; a minha sobrinha Amora, aos meus irmãos: Amanda e João Victor; meu cunhado: Hugo; aos meus avós: Manoel e Rita, por fazerem de mim a pessoa que sou.

A família que ganhei de presente e que me apoiou durante este trabalho: Felipe Augusto, Jandira, Jair, Rachell, Aloísio, Pedro, Rafael, Rodrigo, Daniele e Ana Beatriz.

Aos orientadores Prof. Dr. Marcos Lopes Dias e Dr. Leonardo da Cunha Ferreira pela colaboração, compreensão, conselhos, oportunidade e por terem cedido suas ideias para realização deste trabalho. Quero aproveitar e utilizar aqui os termos utilizados por Eric Hobsbawm, no livro “Era dos Extremos”, “que mesmo que nem sempre tenha acatado os conselhos de meus orientadores a respeito de como proceder em alguns casos durante a execução deste trabalho e, mesmo quando o fiz, a responsabilidade pelos erros ou falta de informações é exclusivamente minha”. E mesmo que quando chegue ao final deste trabalho me depare, e é o que costumeiramente se espera, com muitas coisas que ainda gostaria de fazer e estudar de modo a melhor entender os processos aqui estudados, mesmo que me fosse disponível mais tempo creio que dificilmente desenvolveria informações ainda mais relevantes.

Ao Dr. Rodrigo da Silva Bitzer e Prof. Dr. Marco Antonio Chaer Nascimento pela contribuição em cálculos quânticos computacionais como auxílio na elucidação de informações relevantes sobre compostos desenvolvidos neste trabalho.

Ao projeto Vaikutus pela colaboração em análises químicas.

Agradeço ainda ao grupo do laboratório J-124 e aos funcionários dos Laboratórios de Análises do IMA por toda ajuda.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano IMA-UFRJ e a CAPES e o CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para realização desse trabalho, os meus eternos agradecimentos!

E, principalmente, a Deus, por iluminar o meu caminho e, sempre guiar os meus passos!

Muito Obrigada!

“As flores de plástico não morrem”
(Miklos, P.; Britto, S.; Gavin, C.; Belloto, I.)

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados relacionados à síntese e caracterização de onze ligantes fenóxi-imínicos com diferentes substituintes nos anéis aromáticos, a síntese de sete complexos inéditos de zinco(II) contendo esses ligantes e a aplicação dos complexos fenóxi-imínicos de zinco(II) como iniciadores da polimerização de L-lactídeo por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization*, ROP). Onze ligantes fenóxi-imina (L1 a L11) foram obtidos por meio da reação entre derivados de salicilaldeído e anilinas. As reações de L3, L4, L5, L6, L8, L10 e L11 com $ZnEt_2$ na presença de n-butanol (n-BuOH), resultaram em cinco complexos monometálicos, $[Zn(L3)(OBu)]$ (C3), $[Zn(L4)(OBu)]$ (C4), $[Zn(L5)(OBu)]$ (C5), $[Zn(L6)(OBu)]$ (C6) e $[Zn_2(L8)(OBu)]$ (C8) e dois complexos bimetálicos $[Zn_2(L10)(OBu)_2]$ (C10) e $[Zn_2(L11)(OBu)_2]$ (C11), que foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de FTIR e 1H NMR. As geometrias propostas para os complexos foram otimizadas por cálculos DFT (B3LYP/LACV3P**). Todos os complexos citados foram testados como iniciadores de ROP de L-lactídeo (LLA) a 180 °C utilizando razões molares LLA/Zn de 500, 1000 e 2500. De forma geral, todos os complexos apresentaram boa atividade, resultando em conversões máximas entre 93-96% para os compostos bimetálicos e 78-94% para os compostos monometálicos em 2 h. Os iniciadores monometálicos produziram polímeros de massas molares mais elevadas que os bimetálicos. Os polilactídeos obtidos com os complexos fenóxi-imínicos de Zn(II) apresentaram M_n de até 109.100 g/mol, polidispersão relativamente baixa ($M_w/M_n = 1,2-2,0$) e alta estereorregularidade de até $T_m \approx 164$ °C.

Palavras-chave: L-lactídeo, zinco, complexos, fenóxi-imina, polimerização.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and characterization of eleven phenoxy-imine ligands with different substituents in the aromatic rings, seven new zinc(II) complexes with the previous by synthesized phenoxy-imine ligands, and the application of these zinc(II) complexes as initiators of ring-opening polymerization (ROP) of L-Lactides. Eleven phenoxy-imine ligands (L1 to L11) were obtained from salicylaldehyde derivatives and anilines. The reactions of L3, L4, L5, L6, L8, L10 and L11 with ZnEt₂ were carried out using n-butanol (n-BuOH), resulting in monometallic zinc(II) complexes, [Zn(L3)(OBu)] (C3), [Zn(L4)(OBu)] (C4), [Zn(L5)(OBu)] (C5), [Zn(L6)(OBu)] (C6) and [Zn(L8)(OBu)] (C8), and two bimetallic complexes, [Zn₂(L10)(OBu)₂] (C10) and [Zn₂(L11)(OBu)₂] (C11). These complexes were characterized by elemental analysis, FTIR spectroscopy and ¹H NMR spectroscopy. Proposed geometries of the complexes were optimized of by DFT (B3LYP/LACV3P**) level of theory. All the cited complexes were tested as initiators of ROP of L-lactide at 180°C using 500, 1000 and 2500 LLA/Zn molar ratios. In general, all the complexes showed good activity, with a maximum conversion between 93-96% for bimetallic compounds and 78-94% for monometallic compounds in 2 h. The monometallic initiators produced polymers with molar weights higher than the bimetallic species. The polylactide obtained with Zn(II) phenoxy-imine complexes shows molar weight (M_w) up to 109,100 g/mol, and relative low polydispersity (M_w/M_n=1.2-2.0) and high stereoregularity with T_m up to 164°C.

Keywords: L-lactide, zinc(II) complexes, phenoxy-imine and ring open polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais dos poli(α -hidroxiácidos).....	27
Figura 2. Rotas sintéticas para produção de PLA.....	28
Figura 3. Estruturas de diferentes taticidade obtidas para o PLA.....	29
Figura 4. Isômeros do lactídeo.....	30
Figura 5. Mecanismo de decomposição do polilactídeo.....	32
Figura 6. Rotas de sínteses para obtenção do poli(L-ácido láctico).....	33
Figura 7. Esquema representativo para o mecanismo aniônico da ROP.....	34
Figura 8. Esquema representativo para o mecanismo catiônico da ROP.....	35
Figura 9. Mecanismo geral de coordenação-inserção para ROP catalisada de ácido láctico.....	37
Figura 10. Exemplo de alcóxido metálico.....	38
Figura 11. Estrutura dos compostos de coordenação de zinco e magnésio sintetizados por WU e colaboradores (2005).....	41
Figura 12. Esquema da síntese e da estrutura dos ligantes e dos complexos de alumínio e zinco.....	43
Figura 13. Reações de transesterificação intramoleculares e intermoleculares	46
Figura 14. Estruturas de complexos tricoordenados de zinco(II) reportados na literatura.....	47
Figura 15. Esquema de preparação de ligantes NNO-cetoimina e seus complexos de magnésio e zinco.....	48
Figura 16. Estrutura geral de uma base de Schiff.....	48
Figura 17. Formas tautoméricas da base de Schiff orto-hidróxi.....	50
Figura 18. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a preparação dos ligantes bidentados.....	55
Figura 19. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a preparação dos ligantes tetradentados.....	55
Figura 20. Representação da reação para formação do complexo pretendido.	60
Figura 21. Modelo de mecanismo de reação para formação dos ligantes imínicos.....	68
Figura 22. Estruturas propostas para os ligantes bidentados sintetizados.....	69
Figura 23. Estruturas propostas para os ligantes tetradentados sintetizados...	70

Figura 24. Espectro no infravermelho para o ligante L1, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	74
Figura 25. Espectro no infravermelho para o ligante L2, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	75
Figura 26. Espectro no infravermelho para o ligante L3, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	77
Figura 27. Espectro no infravermelho para o ligante L4, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	79
Figura 28. Espectro no infravermelho para o ligante L5, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	81
Figura 29. Espectro no infravermelho para o ligante L6, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	82
Figura 30. Espectro no infravermelho para o ligante L7, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	84
Figura 31. Espectro no infravermelho para o ligante L8, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	86
Figura 32. Espectro no infravermelho para o ligante L9, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	88
Figura 33. Espectro no infravermelho para o ligante L10, em KBr ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	89
Figura 34. Espectro no infravermelho para o ligante L11, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$)....	91
Figura 35. Espectro de ^1H NMR do ligante L1 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	92
Figura 36. Espectro de ^1H NMR do ligante L2 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	93
Figura 37. Espectro de ^1H NMR do ligante L3 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	93
Figura 38. Espectro de ^1H NMR do ligante L4 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	94
Figura 39. Espectro de ^1H NMR do ligante L5 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	94
Figura 40. Espectro de ^1H NMR do ligante L6 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	95
Figura 41. Espectro de ^1H NMR do ligante L7 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	95
Figura 42. Espectro de ^1H NMR do ligante L8 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	96
Figura 43. Espectro de ^1H NMR do ligante L9 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	96
Figura 44. Espectro de ^1H NMR do ligante L10 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	97
Figura 45. Espectro de ^1H NMR do ligante L11 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).....	97
Figura 46. Estrutura molecular otimizada para o ligante L1 em nível B3LYP/6-311G**.....	100
Figura 47. Estrutura molecular otimizada para o ligante L2 em nível B3LYP/6-311G**.....	100
Figura 48. Estrutura cristalina do ligante L2. Elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.....	102
Figura 49. Representação da cela unitária e das interações intermoleculares. Códigos de simetria: (i) $-x+1/2$, $y+1/2$, $-z+1/2$; (ii) $x-1/2$, $-y-1/2$, $z-1/2$	104
Figura 50. Estruturas propostas para os complexos monometálicos de zinco(II) sintetizados.....	106

Figura 51. Estruturas propostas para os complexos bimetálicos de zinco(II) sintetizados.....	107
Figura 52. Espectro no infravermelho para o complexo C3 em comparação com o ligante L3, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	110
Figura 53. Espectro no infravermelho para o complexo C4 em comparação com o ligante L4, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	112
Figura 54. Espectro no infravermelho para o complexo C5 em comparação com o ligante L5, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	114
Figura 55. Espectro no infravermelho para o complexo C6 em comparação com o ligante L6, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	116
Figura 56. Espectro no infravermelho para o complexo C8 em comparação com o ligante L8, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	118
Figura 57. Espectro no infravermelho para o complexo C10 em comparação com o ligante L10, em KBr ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	120
Figura 58. Espectro no infravermelho para o complexo C11 em comparação com o ligante L11, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).....	122
Figura 59. Espectro de ^1H NMR do complexo C3, em CDCl_3	124
Figura 60. Espectro de ^1H NMR do complexo C4, em CDCl_3	125
Figura 61. Espectro de ^1H NMR do complexo C5, em CDCl_3	126
Figura 62. Espectro de ^1H NMR do complexo C6, em CDCl_3	127
Figura 63. Espectro de ^1H NMR do complexo C8, em CDCl_3	128
Figura 64. Espectro de ^1H NMR do complexo C10, em CDCl_3	129
Figura 65. Espectro de ^1H NMR do complexo C11, em CDCl_3	130
Figura 66. Estrutura molecular otimizada para o complexo C1 em nível B3LYP/LACV3P**	131
Figura 67. Estrutura molecular otimizada para o complexo C2 em nível B3LYP/LACV3P**	132
Figura 68. Estrutura molecular otimizada para o complexo C3 em nível B3LYP/LACV3P**	133
Figura 69. Estrutura molecular otimizada para o complexo C4 em nível B3LYP/LACV3P**	133
Figura 70. Estrutura molecular otimizada para o complexo C5 em nível B3LYP/LACV3P**	134

Figura 71. Geometrias para o complex C10 nas configurações <i>anti</i> - e <i>syn</i> -otimizadas utilizando como base de cálculo B3LYP/LACVP**. As distâncias de ligação são dadas em Å e os ângulos em graus.....	135
Figura 72. Geometrias para o complexo C11 nas configurações <i>anti</i> - e <i>syn</i> -otimizadas utilizando como base de cálculo B3LYP/LACVP**. As distâncias de ligação são dadas em Å e os ângulos em graus.....	136
Figura 73. Sequências de etapas gerais da reação de coordenação-inserção por ROP de lactídeo para iniciadores de zinco(II) fenóxi-imina tricoordenados	138
Figura 74. Representação da reação de polimerização do L-lactídeo através dos iniciadores monometálicos de zinco(II).....	139
Figura 75. Representação da reação de polimerização do L-lactídeo através dos iniciadores bimetálicos de zinco(II).....	140
Figura 76. Curvas de conversão vs. tempo para polimerização em massa de LLA com C4 e C5, a 180°C e razão LA/Zn= 1000.....	142
Figura 77. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C3 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	143
Figura 78. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C4 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	144
Figura 79. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C5 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	144
Figura 80. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C6 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	145
Figura 81. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C8 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	145
Figura 82. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ¹³ C NMR para os PLLAs obtidos com o C10 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	146

Figura 83. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o C11 a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).....	146
Figura 84. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C3 na razão [LLA/Zn] = 500, em CDCl_3	149
Figura 85. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C6 na razão [LLA/Zn] = 500, em CDCl_3	149
Figura 86. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C8 na razão [LLA/Zn] = 500, em CDCl_3	150
Figura 87. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C4 com diferentes razões LLA\Zn.....	151
Figura 88. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C5 com diferentes razões LLA\Zn.....	151
Figura 89. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C10 com diferentes razões LLA\Zn.....	152
Figura 90. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C11 com diferentes razões LLA\Zn.....	152
Figura 91. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C3 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	156
Figura 92. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C4 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	157
Figura 93. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C5 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	158
Figura 94. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C6 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	159
Figura 95. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C8 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	160
Figura 96. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C10 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	161
Figura 97. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C11 a 180°C , em diferentes razões LLA/Zn.....	162

Figura 98. Comparação das curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com os iniciadores bimetálicos C10 e C11 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	163
Figura 99. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C3 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	166
Figura 100. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C4 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	166
Figura 101. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C5 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	167
Figura 102. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C6 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	167
Figura 103. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C8 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	168
Figura 104. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C10 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	168
Figura 105. Curvas de DSC (2° corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C11 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.....	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poli(α -hidróxi ácidos), polímeros sintéticos biodegradáveis.....	26
Tabela 2. Polimerização por abertura de anel do L-lactideo iniciada pelos complexos [(SalenMe)Mg(OBn)] ₂ e [(SalenMe)Zn(OBn)] ₂ em tolueno.....	41
Tabela 3. Polimerização por abertura de anel do <i>rac</i> -lactideo iniciada pelos complexos [(SalenMe)Mg(OBn)] ₂ e [(SalenMe)Zn(OBn)] ₂	42
Tabela 4. Pontos de fusão dos ligantes preparados.....	73
Tabela 5. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L1.....	74
Tabela 6. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L2, em ATR.....	76
Tabela 7. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L3, em ATR.....	78
Tabela 8. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L4, em ATR.....	79
Tabela 9. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L5, em ATR.....	81
Tabela 10. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L6, em ATR.....	83
Tabela 11. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L7, em ATR.....	85
Tabela 12. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L8, em ATR.....	86
Tabela 13. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L9, em ATR.....	88
Tabela 14. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L10, em KBr.....	90
Tabela 15. Atribuições das principais absorções (em cm ⁻¹) do espectro de FTIR para o ligante L11, em ATR.....	91
Tabela 16. Deslocamentos químicos referentes ao hidrogênio do grupo imínico para os ligantes sintetizados.....	99

Tabela 17. Principais comprimentos de ligação obtidos das estruturas otimizadas de L1 e L2 por DFT/B3LYP.....	101
Tabela 18. Principais ângulos de ligação obtidos das estruturas otimizadas de L1 e L2 por DFT/B3LYP.....	102
Tabela 19. Principais comprimentos de ligação exibidos pela estrutura de L2.	103
Tabela 20. Principais ângulos de ligação exibidos pela estrutura de L2.....	103
Tabela 21. Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares presentes no arranjo supramolecular.....	104
Tabela 22. Comparação dos principais comprimentos de ligação exibidos pela estrutura de L2 obtidos por DFT/B3LYP e por difração de raios X de monocristal (XDR).....	104
Tabela 23. Comparação dos principais ângulos de ligação exibidos pela estrutura de L2 obtidos por DFT/B3LYP e por difração de raios X de monocristal (XDR).....	105
Tabela 24. Pontos de fusão dos complexos preparados.....	107
Tabela 25. Dados da análise elemental (CHN) obtidos para os complexos C3, C4, C5, C6, C10 e C11.....	108
Tabela 26. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C3 e comparação com as absorções obtidas para o L3.....	111
Tabela 27. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C4 e comparação com as absorções obtidas para o L4.....	112
Tabela 28. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C5 e comparação com as absorções obtidas para o L5.....	114
Tabela 29. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C6 e comparação com as absorções obtidas para o L6.....	116
Tabela 30. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C8 e comparação com as absorções obtidas para o L8.....	118
Tabela 31. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C10 e comparação com as absorções obtidas para o L10.....	120
Tabela 32. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C11 e comparação as absorções obtidas para o L11.....	122
Tabela 33. Principais distâncias de ligação para os complexos monometálicos, em DFT, em comparação com o L2.....	135

Tabela 34. Polimerização do L-lactídeo com C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11 a 180°C por 2 h.....	140
Tabela 35. Percentual de tétrades presentes nos PLLAs produzidos com os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11, determinado pelo pico do carbono CH no espectro de ¹³ C NMR, em CDCl ₃	147
Tabela 36. Degradação térmica para os PLLAs obtidos utilizando os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11.....	155
Tabela 37. Transições térmicas (T _g , T _c e T _m) e grau de cristalinidade (X _c) dos PLLAs obtidos utilizando os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11.....	164

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

I	Iniciador
LA	Lactídeo (ácido láctico)
LLA	L-lactídeo
M	Monômero
M_n	Massa molar numérica media do polímero (<i>number-average molecular weight of the polymer</i>)
M_w	Massa molar ponderal media do polímero (<i>weight-average molecular weight of the polymer</i>)
PDI	Polidispersão
PLA	Poli(lactídeo) ou Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(L-lactídeo) ou Poli(L-ácido láctico)
ROP	Polimerização por abertura de anel (<i>Ring-Opening Polymerization</i>)
T_g	Temperatura de transição vítrea (<i>Glass transition</i>)
T_m	Temperatura de fusão (<i>melting temperature</i>)
IV / FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> .
XDR	Difração de raios X
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivativa
^1H NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
^{13}C NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
X_c	Grau de cristalinidade
T_c	Temperatura de cristalização
T_{onset}	Temperatura inicial de degradação extrapolada
T_{max}	Temperatura máxima de degradação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOMATERIAIS	24
2.2	POLILACTÍDEO	27
2.3	POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL (ROP)	34
2.3.1	Mecanismo aniônico	34
2.3.2	Mecanismo catiônico	35
2.3.3	Mecanismo via coordenação-inserção	36
2.4	INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)	37
2.5	ESCOLHA E INFLUÊNCIA DO CENTRO METÁLICO	40
2.6	COMPOSTOS DE ZINCO PARA PRODUÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)	45
2.7	LIGANTES DO TIPO FENÓXI-IMÍNICOS	48
3	OBJETIVOS	51
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
4.1	LISTA DE PRODUTOS QUÍMICOS	52
4.2	LISTA DE EQUIPAMENTOS	54
4.3	SÍNTESE DOS LIGANTES	54
4.3.1	Ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)-4-metilfenol (L1)	56
4.3.2	Ligante 4-metil-2-((fenilimina)metil)fenol (L2)	56
4.3.3	Ligante 2-((2,6-di-<i>isopropil</i>fenilimina)metil)-4-metilfenol (L3)	56
4.3.4	Ligante 2-<i>terc</i>-butil-6-((2,6-di-<i>isopropil</i>fenilimina)metil)fenol (L4)	57
4.3.5	Ligante 2-((2,6-di-<i>isopropil</i>fenilimina)metil)fenol (L5)	57
4.3.6	Ligante 2-((fenilimina)metil)fenol (L6)	58
4.3.7	Ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol (L7)	58
4.3.8	Ligante 2-<i>terc</i>-butil-6-((fenilimina)metil)fenol (L8)	58
4.3.9	Ligante 2-<i>terc</i>-butil-6-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol (L9)	59
4.3.10	Ligante (L10)	59
4.3.11	Ligante (L11)	59
4.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS	60

4.4.1	Síntese e caracterização do complexo [Zn(L3)(OBu)]	61
4.4.2	Síntese e caracterização do complexo [Zn(L4)(OBu)]	61
4.4.3	Síntese e caracterização do complexo [Zn(L5)(OBu)]	62
4.4.4	Síntese e caracterização do complexo [Zn(L6)(OBu)]	62
4.4.5	Síntese e caracterização do complexo [Zn(L8)(OBu)]	62
4.4.6	Síntese e caracterização do complexo [Zn ₂ (L10)(OBu) ₂]	63
4.4.7	Síntese e caracterização do complexo [Zn ₂ (L11)(OBu) ₂]	63
4.5	POLIMERIZAÇÕES	64
4.6	CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES, COMPLEXOS E POLÍMEROS	64
4.6.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	64
4.6.2	Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG)	64
4.6.3	Difração de raios X (XDR)	65
4.6.4	Ressonância magnética nuclear de ¹H (¹H NMR) e ¹³C (¹³C NMR)	65
4.6.5	Ponto de fusão (M.P.)	65
4.6.6	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	65
4.6.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	66
4.6.8	Análise elementar (CHN)	66
4.6.9	Cálculos computacionais	66
4.6.10	Difração de raios X em monocristal	67
4.6.11	Estudo da conversão de reação de polimerização	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	LIGANTES	68
5.1.1	Ponto de fusão (M.P.)	72
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	73
5.1.3	Ressonância magnética nuclear de ¹H (¹H NMR)	92
5.1.4	Análise estrutural: cálculos computacionais (DFT)	100
5.2	COMPLEXOS	106
5.2.1	Ponto de fusão (M.P.)	107
5.2.2	Análise elementar (CHN)	108
5.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	109
5.2.4	Ressonância magnética nuclear de ¹H (¹H NMR)	123

5.2.5	Análise estrutural: cálculos computacionais (DFT)	130
5.3	POLÍMERIZAÇÃO DE LACTÍDEO COM FENOXI-IMINAS DE ZINCO(II)	137
5.3.1	Estrutura dos PLLAs	142
5.3.2	Propriedades térmicas dos PLLAs	153
	CONCLUSÕES	170
	PERSPECTIVAS	172
	REFERÊNCIAS	173
	APÊNDICE A - TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE	190
	ANEXO A - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR PARA OS PLLAS OBTIDOS POR GPC, EM CLOROFÓRMIO	191

1 INTRODUÇÃO

Poliésteres alifáticos biodegradáveis e biocompatíveis, preparados por meio da polimerização por abertura de anel, têm sido amplamente empregados em diferentes áreas, como medicina, meio ambiente e engenharias, em uma variedade de aplicações como liberação controlada de fármacos, fabricação de próteses para implantes, embalagens para alimentos e outras (CHEN et al., 2012; IULIO et al., 2013; KANNO et al., 2014; PEGO, et al., 2003).

Os polilactídeos e seus copolímeros encontram diferentes aplicações por possuírem boas propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade (KANNO et al., 2014, CHEN et al., 2012).

Sínteses de polímeros e copolímeros de lactídeos através da polimerização catalítica por abertura de anel (do inglês: *catalytic ring-opening polymerization* ou cROP) têm sido relatadas. Essa abordagem contribui para o controle da estrutura do polímero final obtido (massa molar e sua distribuição e microestrutura), e da composição do copolímero (IULIO et al., 2013). Também é mencionado o uso de catalisadores enzimáticos para reações de abertura de anel, neste caso denominada *enzymatic ring-opening polymerization* (eROP) (WHEATON et al., 2008; GARCÍA-ARRAZOLA et al., 2009, CHEN et al., 2012).

A fim de obter polímeros com microestrutura e massa molar média adequadas à diversas aplicações, diferentes tipos de catalisadores, de natureza orgânica e metálica, vêm sendo testados. Entretanto, os catalisadores metálicos são preferidos quando se deseja algumas características, como maior massa molar, além de proporcionar maior eficiência quando comparados com não metálicos (CHUANG et al., 2013; IULIO et al., 2013).

Apesar de vários exemplos de espécies cataliticamente ativas para a polimerização de lactídeos (LAs) serem conhecidos, há uma falta geral de compreensão fundamental de influências estruturais dos catalisadores sobre a reatividade e mecanismo de polimerização que são tão importantes para decisões racionais na busca de finalidades específicas de projeto (DEIVASAGAYAM et al., 2011; CHUANG et al., 2013).

Para contornar essa deficiência, ao longo da última década tem se dado ênfase particular à síntese de compostos de coordenação, bem caracterizados, que funcionam como ativadores de polimerização. Esses estímulos estão voltados para

aumentar o conjunto de catalisadores que são ativos e seletivos para a polimerização de LA e ésteres cíclicos por abertura de anel (IWASA et al., 2008; WHEATON et al., 2008).

Através de pesquisas interdisciplinares que combinam Química Inorgânica, Orgânica e Bioquímica, caracterização estrutural detalhada e estudos de catálise em reações de polimerização, uma maior compreensão das relações entre estrutura e atividade do catalisador para polimerização de ésteres cíclicos e sua seletividade têm sido conseguidas (CHUANG et al., 2013). O desempenho de sistemas catalíticos em reações de polimerização está relacionado à estrutura do catalisador, e isso tem inspirado novos esforços em estudos visando compreender os fatores que afetam seu desempenho (CHEN et al., 2012). Assim, o objetivo principal desse trabalho é o de contribuir para o entendimento da variação das características estruturais e/ou eletrônicas de iniciadores do tipo fenóxi-iminas de zinco(II) para polimerização de L-lactídeo (LLA); desse modo foram preparados complexos inorgânicos de zinco(II) com ligantes do tipo fenóxi-imínicos inéditos e outros já descritos na literatura e avaliados para preparação de poli(ácido láctico).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOMATERIAIS

Biomateriais podem ser definidos como substâncias produzidas a partir de fontes naturais ou sintéticas que capazes de interagir com o sistema biológico do indivíduo, proporcionando um tratamento médico. Esses materiais devem apresentar compatibilidade com tecidos ou órgãos vivos, por não haver toxicidade, nocividade nem provocar rejeição imunológica, mantendo suas características ao entrar em contato com o organismo para que possam exercer as suas funções, ou seja, também serem biodegradáveis. Os biomateriais podem ser produzidos com base em metais, cerâmicas, vidros e polímeros, sendo os materiais poliméricos biodegradáveis e biocompatíveis os mais utilizados devido às suas propriedades mecânicas e por serem materiais que são decompostos e bioabsorvidos pelo organismo, com tempo suficiente para que o sistema orgânico seja restabelecido (ULERY et al., 2011; CUI et al., 2016; FREDERICO, 2016).

Um material biodegradável é considerado biocompatível quando atende as características: após o implante não provoca inflamações no corpo do indivíduo; o material apresenta uma vida útil suficiente para que o processo de tratamento desejado seja completo, ou seja, o material deve apresentar um tempo de degradação em conformidade com o processo de cicatrização e regeneração; as propriedades mecânicas dos materiais são compatíveis com o processo de cicatrização e regeneração; os produtos gerados pela degradação desses materiais não são tóxicos e podem ser processados e excretados pelo corpo do indivíduo (LLOYDE, 2002, FREDERICO, 2016).

Segundo Nair (2007) os biomateriais poliméricos podem sofrer processo de biodegradação pela forma hidrolítica ou enzimática quem envolvem a clivagem de ligações químicas, causando a sua decomposição natural.

Os polímeros de origem natural foram os primeiros biomateriais biodegradáveis a serem utilizados na área biomédica, porém a taxa de degradação dos mesmos depende da disponibilidade e da concentração das enzimas para realizar a modificação estrutural, podendo afetar consideravelmente o tempo e a forma de decomposição *in vivo*. Enquanto os biomateriais poliméricos de origem sintética são considerados biologicamente inertes e possuem propriedades que os permitem ser aplicados em situações específicas, pois sofrem uma quantidade de variações estruturais menores de paciente para paciente em comparação com os polímeros que se degradam através de processos enzimáticos (NAIR, 2007).

Devido a essas diferenças, os polímeros de origem sintética, como os poliésteres alifáticos, têm sido extensivamente estudados em relação às suas interações celulares nos substratos biodegradáveis como implantes na engenharia de tecidos (HARRISON et al., 2004).

A classificação dos poliésteres alifáticos como biomateriais biodegradáveis é dividida em dois tipos dependendo da ligação dos monômeros que os constituem, como por exemplo, os poli-hidroxicanoatos (PHA's) são polímeros derivados de hidroxiácidos, HO-R-COOH, enquanto os poli(alquilenos dicarboxilatos) são obtidos através da policondensação de dióis ácidos dicarboxílicos. Os poli-hidroxicanoatos são divididos em α -hidroxiácidos, β -hidroxiácidos e ω -hidroxiácidos, e sua classificação irá depender da posição do grupamento hidroxila na estrutura polimérica e do grupamento terminal carboxílico (MOHANTY et al., 2000).

Os polímeros mais utilizados como biomateriais são os polímeros biodegradáveis sintéticos do grupo dos poli(α -hidroxiácidos) (Tabela 1), pois o processo de biodegradação, assim como as suas propriedades físico-químicas e mecânicas, podem ser manipuladas a partir do controle da massa molecular e da composição da matriz do composto. O poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA), poli(caprolactona) (PCL) e os seus copolímeros são os polímeros biodegradáveis (polímeros que sofrem degradação macromolecular *in vivo*, por ação de enzimas, micro-organismos ou células) que constituem o grupo dos poli(α -hidroxiácidos) (Figura 1) (SUKMANA et al., 2012). Os poli(α -hidroxiácidos) podem ser obtidos através do mecanismo de abertura de anel (ROP) ou pela policondensação, e a escolha da rota de obtenção do polímero irá depender do tipo do monômero empregado (BASU et al., 2016; FECHINE, 2013; VILLANOVA et al., 2010).

Tabela 1. Poli(α -hidroxiácidos): polímeros sintéticos biodegradáveis.

Polímero	Sigla	T_g (°C)	T_m (°C)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tempo de Degradação (meses)^b
Poli(ácido glicólico)	PGA	35-40	225-230	8,4	6-12
Poli(L-ácido lático)	PLLA	60-65	173-178	2,7	>24
Poli(D,L-ácido lático)	PDLLA	55-60	Amorfo	1,9	12-16
Poli (D,L-ácido lático-co-ácido glicólico)	PLGA	45-50 ^a	Amorfo	2,0	1-2
Poli (ϵ -caprolactona)	PCL	(-65) (-60)	58-63	0,4	24-36

Fonte: BARBANTI, et al. (2005), FREDERICO (2016).

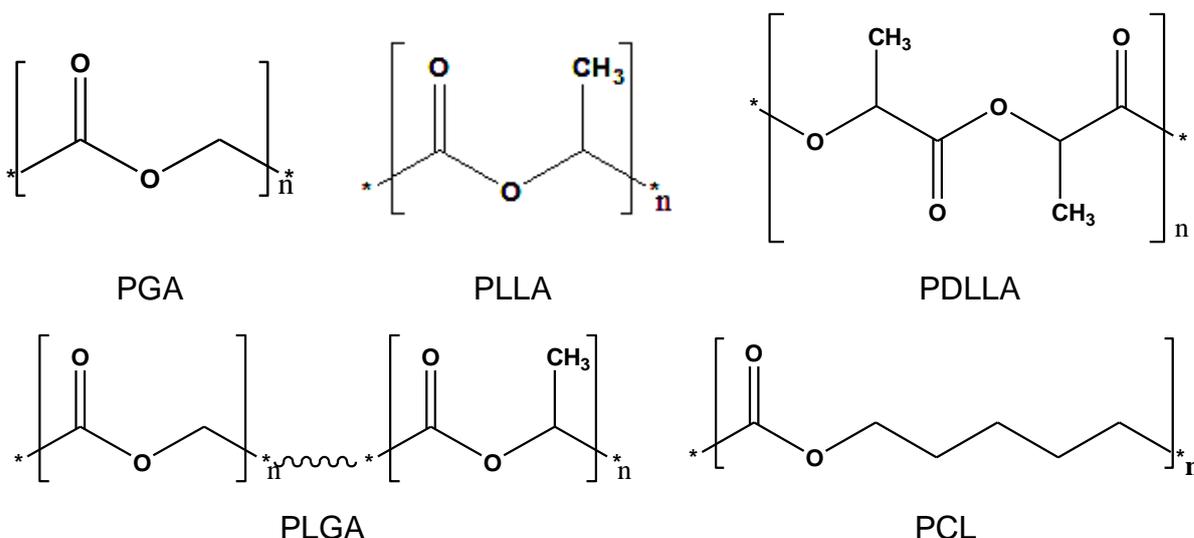
^avalores para o copolímero 50/50;

^baté a completa bioreabsorção

T_g = temperatura de transição vítrea

T_m = temperatura de fusão

Figura 1. Fórmulas estruturais dos poli(α-hidroxiácidos).



Fonte: BARBANTI, et al. (2005), FREDERICO (2016).

Entre os polímeros biodegradáveis que constituem o grupo dos poli(α-hidroxiácidos), os que são sintetizados a partir do ácido glicólico (R=H) e de ácido láctico (R=CH₃) têm sido amplamente estudados por serem biodegradáveis, biocompatíveis, bioabsorvíveis e por terem um intervalo de tempo controlável sobre as taxas de degradação (YU et al., 2010).

2.2 POLILACTÍDEO

Polilactídeos ou poli(ácido láctico) (PLA) e seus copolímeros têm sido amplamente utilizados em virtude de suas características específicas, como biodegradabilidade, biocompatibilidade e sua derivação de recursos renováveis, sendo considerados uma das mais importantes classes de poliésteres. Eles têm aplicações em diversas áreas, tais como biomédica, em processos cirúrgicos em tecidos (Engenharia de Tecidos), reparação óssea, implantes, como dispositivos na fixação óssea, como placas, parafusos e recuperação de nervos periféricos; na farmacêutica, como partículas para liberação controlada de fármacos; e em embalagens, como produção de embalagens para alimentos (WHEATON et al., 2008; IULIO et al., 2013; SAHA, 2010, 2011, 2013).

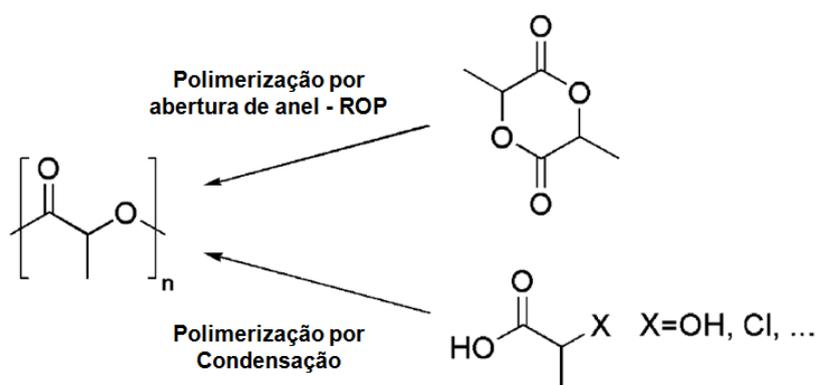
Estes polímeros alifáticos possuem alta bioassimilação e se degradam em subprodutos não-tóxicos, sendo substitutos versáteis para as poliolefinas. Sua hidrólise produz componentes não tóxicos que podem ser eliminados via ciclo de

Krebs, com liberação de CO_2 e H_2O . Esses poliésteres têm propriedades físicas que podem ser ajustadas e variadas durante o processamento polimérico, através da orientação, combinação com outros polímeros, ramificação, reticulação, ou plastificação, permitindo-se diferentes aplicações (NUMATA et al., 2007).

A respeito de suas propriedades mecânicas, o PLA possui elevado módulo de elasticidade, alta rigidez, boa transparência, comportamento termoplástico, e boa capacidade de moldagem, que podem ser modificadas pela combinação com outros tipos de polímeros (IWASA et al., 2008; CHEN et al., 2012; IULIO et al., 2013).

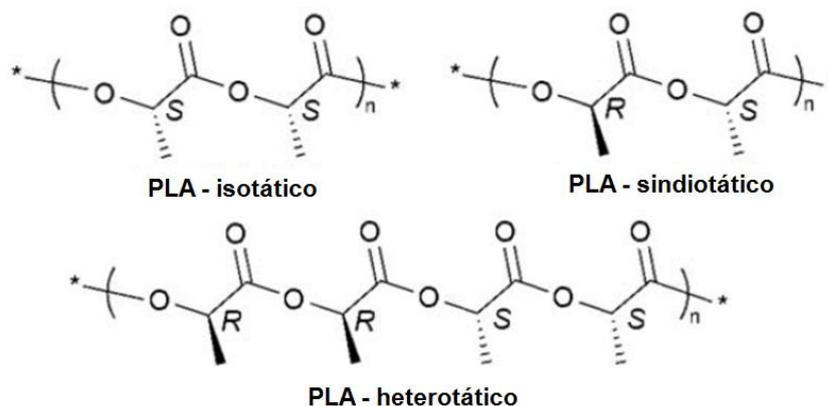
Dois rotas principais são conhecidas para a obtenção de PLA. A primeira, através da policondensação do ácido láctico, necessita de longos tempos de reação, temperaturas elevadas e gera polímero de baixa massa molar (< 10000 g/mol), sendo denominada de via direta. A segunda via ocorre por meio de reações de abertura de anel (*ring opening polymerization* – ROP) do dímero cíclico do ácido láctico, denominado lactídeo, onde a tensão do anel é vista como a força motriz para a polimerização (Figura 2) (KAMBER et al., 2007; IWASA et al., 2008). Esta última tem se apresentado mais eficaz na medida em que permite um maior grau de controle sobre a estrutura do polímero resultante, tais como maior massa molar, polidispersões mais baixas e maior conhecimento a respeito de grupos terminais. Ela permite ainda controle de ponto de fusão, solubilidade e taticidade (Figura 3), sendo viável quando mediada por catalisadores metálicos ou complexos metálicos de sítio único ou múltiplo (KAMBER et al., 2007; IULIO et al., 2013).

Figura 2. Rotas sintéticas para produção de PLA.



Fonte: KAMBER, et al. (2007).

Figura 3. Estruturas de diferentes taticidade obtidas para o PLA.

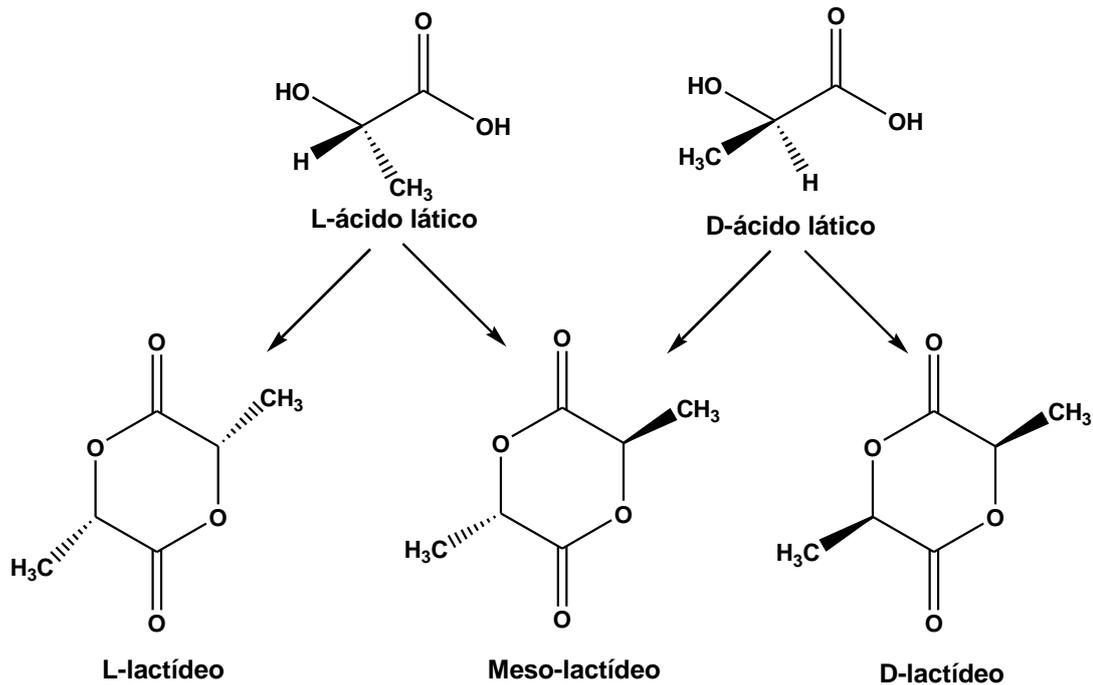


Fonte: WHEATON, et al. (2008).

A preferência da maior parte dos pesquisadores pelo processo de polimerização por ROP se dá principalmente devido ao maior controle de reação observado. Além disso, na policondensação, a reação química de condensação, no estado de equilíbrio, gera moléculas de água como subproduto, de difícil remoção e com alta tendência a formarem anéis de lactídeos de seis membros estáveis e, portanto menos suscetíveis a sofrerem reação (IWASA et al., 2008; CHEN et al., 2012; IULIO et al., 2013).

O ácido láctico (LA) (ácido (2-hidroxi)propânico)) é utilizado no processo de produção de polilactídeos (PLA), que são considerados polímeros biodegradáveis, devido às suas características de cadeias lineares, alifáticas, termoplásticas, de baixa toxicidade, além de fácil processabilidade (HUANG et al., 2016). O LA trata-se de uma molécula estereogênica que pode se apresentar na forma de três isômeros: L-lactídeo, D-lactídeo e meso-lactídeo (Figura 4). A mistura racêmica (equimolar) dos isômeros D (-) e L (+) é opticamente inativa (HUANG et al., 2016).

Figura 4. Isômeros do lactídeo.



Fonte: LOPES, et al. (2012), adaptado, FREDERICO (2016).

A produção do ácido láctico em grande escala enfrenta como dificuldade o custo elevado e os resíduos que são remanescentes do processo de fabricação. Para que esses problemas não ocorram, a produção do ácido láctico é realizada através da fermentação microbológica de carboidratos (KOZLOVSKIY et al., 2016).

A vantagem na síntese do ácido láctico através da fermentação sobre a síntese química está no fato de a primeira utilizar-se de recursos considerados renováveis, em vez de produtos derivados do petróleo, além de produzir um estereoisômero opticamente puro e apresentar baixos custos, baixa temperatura de produção e baixo consumo de energia (LOPES et al., 2012).

O processo de obtenção do ácido láctico pela via fermentativa possui diversos benefícios, porém ainda não se consegue a produção em grande escala por este processo; uma alternativa para este problema é a produção do ácido láctico através da conversão ou da decomposição de biomassas, cujo processo realiza a conversão química (hidrólise) de biomassas como a celulose e a hemicelulose em monossacarídeos, ou seja, açúcares mais simples como a D-glicose, D-manose e D-frutose que serão despolimerizadas com o auxílio de um catalisador metálico (SITOMPUL et al., 2014).

De acordo Sitompul e colaboradores (2014), a escolha do catalisador é fundamental para seleção do produto desejado, para que não ocorram reações secundárias. Por fazer uso de biomassas ou de resíduos de biomassas, este processo é considerado sustentável e pode fornecer uma quantidade maior de ácido láctico se comparado com a fração obtida através da fermentação.

O PLA pode se apresentar de três formas, já que é sintetizado a partir do monômero do ácido láctico que, por sua vez, apresenta três isômeros: poli(D-ácido láctico) (PDLA), poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA) que é a mistura racêmica do PLLA e do PDLA. Contudo, apenas o PLLA e o PDLLA têm sido utilizados na área biomédica devido às suas propriedades (ULERY et al., 2011).

O PDLLA é considerado um polímero amorfo, pois não apresenta ordenação espacial com relação à rede cristalina. Por este fato, apresenta uma resistência mecânica muito menor (1,9 GPa) quando comparado ao PLLA (4,8 GPa), que é um polímero semi-cristalino (37%). Além disso, o PLLA apresenta uma temperatura de fusão de 175°C e uma faixa de temperatura de transição vítrea maior do que a do PDLLA que varia de 60 – 65°C, enquanto a do PDLLA varia de 55 – 60°C. Entretanto, o PDLLA exibe um tempo de degradação menor do que o do PLLA e por este fato é utilizado no sistema de liberação controlada de fármacos no organismo, ao passo que o PLLA por apresentar um tempo de degradação maior é aplicado na engenharia de tecidos como próteses (NAIR, 2007).

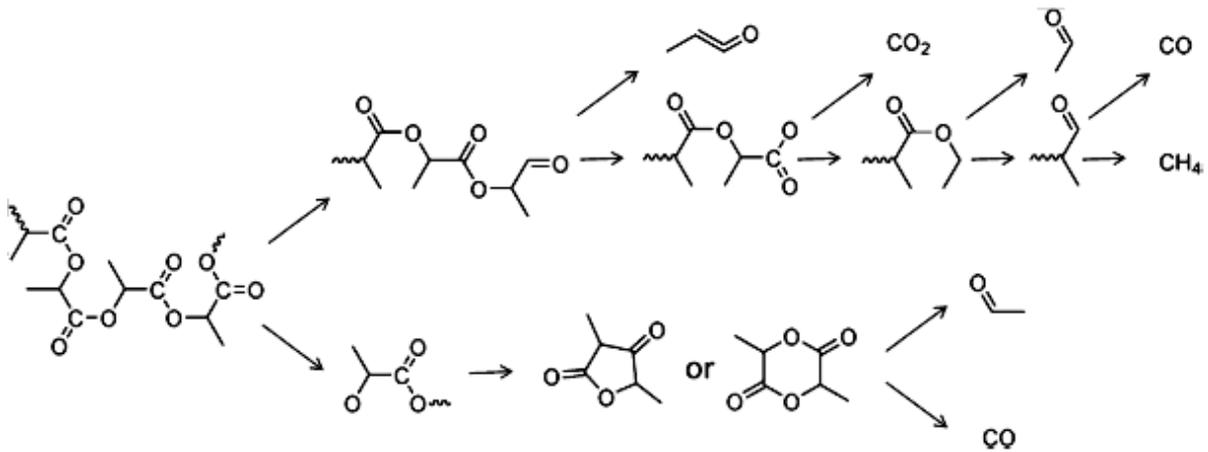
Os polímeros derivados do L-lactídeo possuem aplicações médicas, pois o grupo funcional éster se degrada a partir do processo de hidrólise dando origem a produtos que não são prejudiciais ao organismo (ZAMANOVA et al., 2014).

A degradação hidrolítica do PLLA varia com a temperatura, e a degradação a 37°C reproduz as condições do corpo humano, enquanto estudos na faixa de 25°C a 60°C simulam o processo de hidrólise *in vitro*. Na temperatura de 58°C observa-se acentuada degradação hidrolítica, devido à difusão das moléculas de água na presença de oligômeros de ácidos lácticos dissolvidos (OLEWNIK-KRUSZKOWSKA et al., 2016).

O processo de decomposição do polilactídeo (Figura 5) envolve diversas reações de hidrólise, degradação de radicais, recombinações, eliminações e transesterificações, liberando como produto cetonas, acetaldeídos, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esses compostos formados durante a reação

facilitam ainda mais no processo de decomposição do polímero ao longo do tempo (MLYNIEC et al., 2016).

Figura 5. Mecanismo de decomposição do polilactídeo.

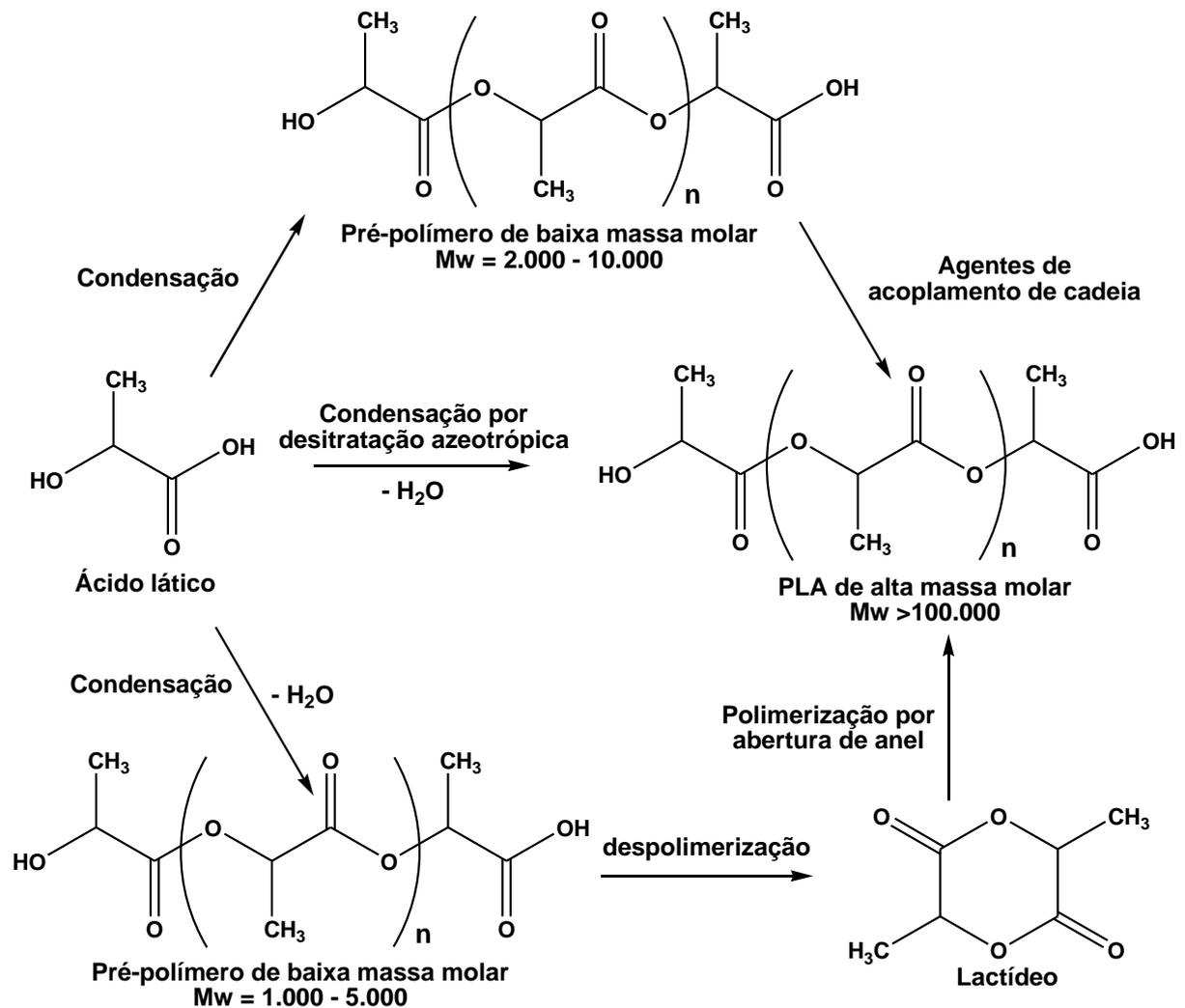


Fonte: MLYNIEC, et al. (2016), FREDERICO, (2016).

Com relação à degradação do PLLA no meio ambiente é possível formar um ciclo de vida natural, pois o mesmo pode ser decomposto por microorganismos em água e gás carbônico, solucionando uma parcela dos problemas ambientais (LEE et al., 2014).

O poli(L-ácido láctico) pode ser sintetizado através da polimerização por abertura de anel do monômero L-lactídeo, polimerização por condensação direta e por condensação por desidratação azeotrópica (Figura 6). Essas vias de obtenção são as mais utilizadas, pois é possível produzir PLLA com elevadas massas molares que podem atingir até 100.000 g/mol. Porém, a polimerização por condensação direta fornece polímeros com baixas massas molares se comparada com as polimerizações por abertura de anel e pela desidratação azeotrópica, fazendo com que a técnica de policondensação direta seja utilizada para fins específicos. As condições do processo de obtenção do PLLA são extremamente rigorosas uma vez que diversas variáveis devem ser controladas como temperatura, pressão e o pH, além de apresentar um tempo de polimerização relativamente longo e um certo grau de periculosidade (XAVIER et al., 2016).

Figura 6. Rotas de sínteses para obtenção do poli(L-ácido láctico).



Fonte: XAVIER, et al. (2016), adaptado, FREDECIDO (2016).

A metodologia mais utilizada para síntese de poli(L-ácido láctico) é a polimerização por abertura de anel de L-lactídeo que pode ser realizada através de um iniciador/catalisador formado por moléculas orgânicas, denominadas de ligantes, coordenadas a um centro metálico (ZHANG et al., 2016). Entretanto, a metodologia escolhida deve levar em consideração alguns aspectos que podem alterar o comportamento mecânico do polímero, como o tipo de monômero, iniciador/catalisador, a existência de aditivos na matriz polimérica e as condições de síntese. Esses elementos podem modificar o grau de cristalinidade, hidrofiliabilidade, massa molar, taticidade, polidispersão e temperaturas de transição vítrea e de fusão do polímero obtido (MIDDLETON, 2000).

2.3 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL (ROP)

A polimerização por abertura de anel (ROP) vem sendo empregada como uma das principais rotas para a produção de polilactídeos e seus copolímeros, permitindo a preparação de polímeros e copolímeros de massa molar muito elevada e alto controle de taticidade a partir da escolha de diferentes sistemas catalisados (CRABTREE et al., 2005; IULIO et al., 2013; AGATEMOR et al., 2013).

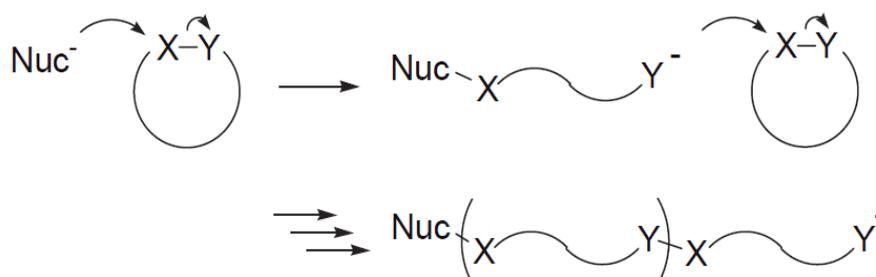
A ROP pode se dar através de três mecanismos de ativação de monômeros: mecanismo iônico: catiônico ou aniônico; e mecanismo de coordenação-inserção (DECHY-CABARET et al., 2004; IULIO et al., 2013).

O mecanismo via coordenação-inserção tem sido amplamente utilizado devido à sua capacidade de produção de polímeros de elevada massa molar com distribuições de massas molares estreitas (IULIO et al., 2013).

2.3.1 Mecanismo aniônico

Neste mecanismo (Figura 7), a ROP se dá através do uso de reagentes nucleófilos como iniciadores/catalisadores. Na maioria das vezes, ele envolve compostos organometálicos (alquil-lítio, brometos de alquil-magnésio, alquil-alumínios, etc), amidas de metal, alcóxidos metálicos, fosfinas, aminas, álcoois e água. Monômeros capazes de sofrer ROP aniônica possuem capacidade de polarização como éster, carbonato, amida, uretano e de fosfato, que permitem a geração do correspondente poliéster, policarbonato, poliamida, poliuretano e polifosfato, respectivamente (DUBOIS et al.; 2009).

Figura 7. Esquema representativo para o mecanismo aniônico da ROP.



Fonte: DUBOIS, et al. (2009).

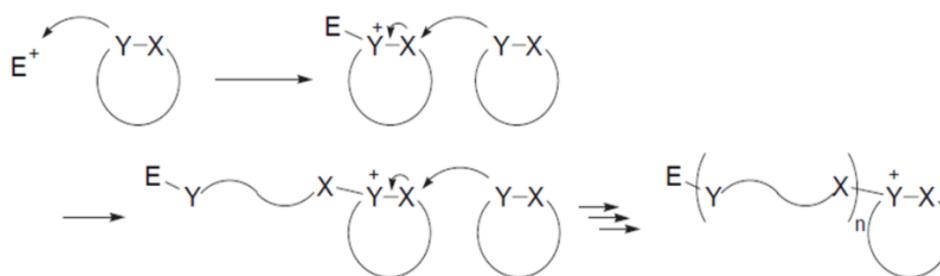
O grupo funcional polarizado nos monômeros cíclicos é representado por X - Y, em que o átomo X (geralmente, um átomo de carbono) adquire cada vez mais polarização positiva devido à natureza eletronegativa do átomo Y (Oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc.). Assim, a ROP do monômero vai ser desencadeada por um ataque nucleofílico do iniciador ao átomo de X, liberando Y⁻. Esta espécie nucleofílica recém-formada ataca o átomo X em outra molécula do monômero, e a sequência é repetida de acordo com a reação de polimerização (DECHY-CABARET et al., 2004; KAMBER et al., 2007; DUBOIS et al.; 2009).

2.3.2 Mecanismo catiônico

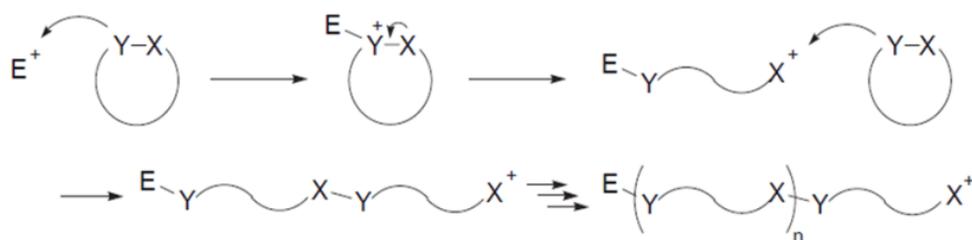
Em contraste com a ROP aniônica, na ROP catiônica os reagentes eletrofílicos agirão como iniciadores/ catalisadores da reação. Um mecanismo geral para ROP catiônica é apresentado na Figura 8. De acordo com a natureza dos iniciadores, podem ser citados como exemplo ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis e ésteres alquílicos oriundos de ácidos orgânicos fortes, tais como ácido sulfônico.

Figura 8. Esquema representativo para o mecanismo catiônico da ROP.

Mecanismo Sn²



Mecanismo Sn¹



Fonte: DUBOIS, et al. (2009).

Na ROP o iniciador polariza a ligação dos átomos Y-X, onde Y (átomo ou grupo funcional) possui um par de elétrons isolados de modo que possa atuar como bases

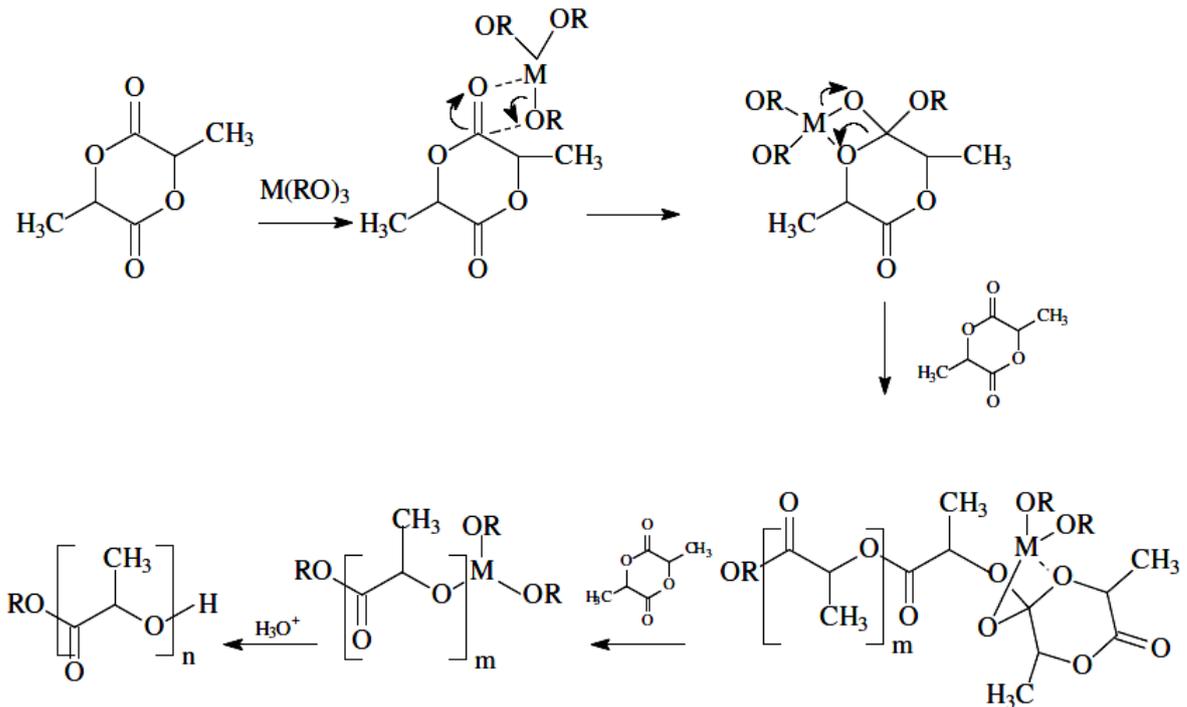
de Lewis para reagir com eletrófilos. X se tornará um centro catiônico como resultado da abertura do anel. Deste modo, a ROP vai ser desencadeada por um ataque nucleofílico de Y para o iniciador eletrofílico (representado por E^+) (DUBOIS et al.; 2009).

As espécies catiônicas resultantes, que têm uma estrutura cíclica, podem ser atacadas por Y na outra molécula do monômero e se submeter a ROP (mecanismo S_N2); alternativamente, elas podem passar por ROP de forma espontânea para produzir uma espécie catiônica acíclica que será atacada pelo monômero (mecanismo S_N1). O grau de predominância de um destes dois mecanismos sobre o outro depende da estabilidade do cátion X^+ . Quando X^+ é suficientemente estabilizado por alguns fatores, como a doação de elétrons por seus átomos vizinhos e grupos funcionais, a sua estabilidade é aumentada de tal forma que o mecanismo S_N1 será predominante. (DECHY-CABARET et al., 2004; KAMBER et al., 2007)

2.3.3 Mecanismo via coordenação-inserção

O mecanismo via coordenação-inserção para a ROP de ésteres cíclicos é descrito a partir de três etapas principais. Na primeira etapa do mecanismo, o monômero irá se coordenar ao centro metálico (ácido de Lewis) do catalisador. O monômero realiza, então, uma ligação subsequente com o ligante do composto de coordenação via adição nucleofílica do grupo alcoxi no carbono da carbonila. Na segunda etapa, ocorre a abertura do anel pela clivagem da ligação acil-oxigênio. A última etapa caracteriza-se pela hidrólise da ligação alcóxido-metal ativa e leva à formação de um grupo terminal hidroxila. Porém, em muitos casos, o composto metálico permanece ligado ao polímero formado na extremidade da cadeia (DECHY-CABARET et al., 2004; CRABTREE et al., 2005; KAMBER et al., 2007). Na Figura 9 é apresentado o mecanismo geral via coordenação-inserção para polimerização de lactídeos.

Figura 9. Mecanismo geral de coordenação-inserção para ROP catalisada de ácido láctico.



Fonte: OLIVEIRA, (2008).

Em todos os mecanismos apresentados para ROP há a necessidade de utilização de catalisadores/iniciadores de reação, que serão discutidos a seguir.

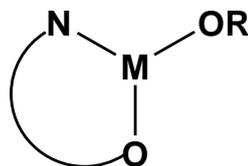
2.4 INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Para que ocorra a abertura do anel do monômero L-lactídeo através da polimerização por abertura de anel é necessário o uso de catalisadores/iniciadores, e esses podem ser catiônicos, aniônicos ou complexos coordenativamente insaturados. Esses iniciadores devem promover uma rápida polimerização e controlar as características dos polímeros, como a massa molar e a estrutura dos mesmos (SIMIC et al., 1997).

Os alcóxidos metálicos (Figura 10) são excelentes iniciadores para produção de PLLA através da abertura do anel do L-lactídeo, enquanto os alcóxidos de metais alcalinos como os alcóxidos de sódio e de potássio são utilizados na polimerização aniônica do L-lactídeo, e os alcóxidos metálicos que apresentam orbitais p, d ou f livres como, por exemplo, Zn-, Mg-, Al-, Sn-, Ti-, Zr-, Sm-, Y- , produzem PLLA através do mecanismo de coordenação-inserção, que é comumente denominado de

polimerização “pseudoaniônica”; já que as ligações oxigênio-metal desses iniciadores apresentam um alta reatividade e um controle sobre a taticidade do polímero (ZHONG et al., 2001).

Figura 10. Exemplo de alcóxido metálico.



Fonte: FREDERICO (2016).

O zinco (Zn) tem sido utilizado frequentemente na síntese de iniciadores para produção de PLA's através da polimerização por abertura de anel, pois é considerado um ácido de Lewis moderado, além de apresentar uma alta biocompatibilidade, gerando uma quantidade relativamente menor de resíduos se comparado com os outros metais utilizados na área biomédica. Entre outros fatores, os iniciadores à base de Zn(II) permitem um controle maior sobre a taticidade dos compostos, produzindo assim polímeros com uma alta estereoregularidade (DUAN et al., 2015).

Antes das duas últimas décadas, os pesquisadores estavam usando catalisadores comercialmente disponíveis como alcóxidos e carboxilatos metálicos, como, por exemplo, o octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). O desenvolvimento de novas estruturas e melhorias nos resultados finais levaram ao interesse no desenvolvimento e na pesquisa de novas estruturas para catalisadores metálicos (WU et al., 2005; ZHANG, WANG, 2008; THOMAS et al., 2011; CHEN et al., 2012; HAYES et al., 2013; YAGIHARA et al., 2012; XIE et al., 2014).

Dois tipos principais catalisadores usados para iniciar a ROP são descritos na literatura. Um tipo envolve complexos metálicos que contêm os grupos de iniciadores característicos (alcóxido, amida ou porções carboxilato), cujo mecanismo envolve iniciação através do ataque de um grupo iniciador característico que interage com o grupo cetona, sendo coordenado ao lactídeo (HUANG et al., 2009; IDAGE et al., 2010; THOMAS et al., 2011; IULIO et al., 2013).

O segundo tipo de catalisador é composto de complexos metálicos que não possuem em sua estrutura grupos considerados mais usuais. Apesar do

conhecimento limitado do possível mecanismo de polimerização, a geometria de coordenação e a acidez de Lewis geram espécies ativas que são provavelmente responsáveis pela mediação da ROP (CRABTREE et al., 2005; IULIO et al., 2013).

No entanto, independentemente da classificação, o catalisador, dentro de determinadas condições experimentais ideais, deve proporcionar atividade elevada. Deve também diminuir a energia de ativação da reação, proporcionar iniciação rápida em relação à propagação e produzir um mínimo de transesterificação, um elevado controle sobre a massa molecular, polidispersão e estereoquímica dos polímeros. Deve ainda ter baixo custo, ser incolor, inodoro e não tóxico. Esses requisitos podem ser alcançados pela combinação sinérgica entre efeitos estéreos e eletrônicos entre metais e ligantes (HAYES et al., 2013; REZAYEE et al., 2013; APPAVOO et al., 2014).

Desde a sua descoberta, compostos de coordenação e seus derivados, como os organometálicos, têm sido explorados como reagentes e catalisadores. Esses tipos de compostos moleculares têm fórmula geral L_nMR , onde M é o metal (centro ativo), L_n é um conjunto de ligantes que permanecem ligados ao metal e, assim, pode alterar a sua reatividade durante toda a reação química e R é um grupo que pode ou não iniciar a polimerização. Através do *design* dos ligantes, catalisadores constituídos por esses compostos podem controlar a massa molar e a distribuições de massa molar do polímero, incorporação de comonômero e estereoquímica (CRABTREE et al., 2005).

A chave para o controle químico sintético fornecido pelo método de ROP é a identificação de catalisadores adequados que facilitem a polimerização do monômero cíclico. Grande parte dos pesquisadores tem relatado compostos metálicos que envolvem ligantes aminas (N), óxidos (O) e sulfetos (S) ligados ao centro metálico mono ou multimetálicos (EJFLER et al., 2006; PAPPALARDO et al., 2009; YAO et al., 2011; HAYES et al., 2013; POSTIGO et al., 2013; GO et al., 2014; WILLIAMS et al., 2002).

A dificuldade de utilizar compostos metálicos é que grande parte destes possui baixa solubilidade na maioria dos solventes, além do impedimento estéreo na presença de ligantes multidentados e da presença de metais considerados tóxicos (CRABTREE et al., 2005; CHUCK et al., 2013; KWON et al., 2014).

A estrutura do ligante no composto de coordenação é crucial para o desempenho global destes catalisadores e a modificação sistemática da estrutura do ligante pode

geralmente modular em ampla faixa o desempenho do complexo em ROP (YAO et al., 2011; THOMAS et al., 2011; PIROMJITPONG et al., 2012; GO et al., 2014).

2.5 ESCOLHA E INFLUÊNCIA DO CENTRO METÁLICO

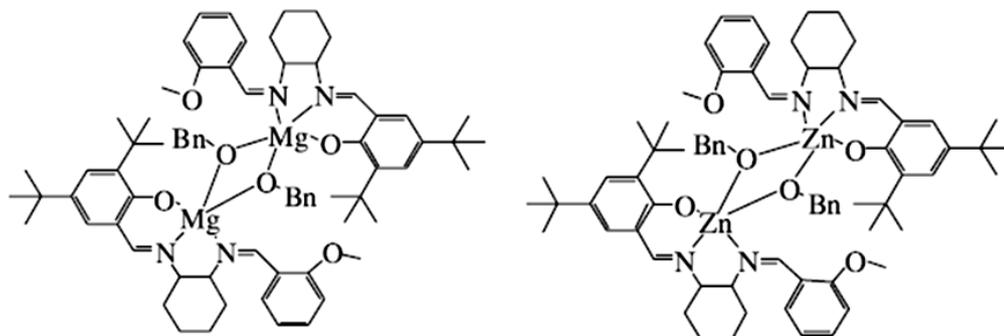
A escolha do centro metálico que irá compor o catalisador/iniciador parte da aplicação específica do material obtido ao final e de acordo com a necessidade opta-se pelo uso de metais não tóxicos, biologicamente compatíveis ou não, onde essa necessidade pode ou não apresentar-se tão acentuada. O uso de elementos biocompatíveis diminui a possibilidade de rejeição dos possíveis materiais quando aplicados, por exemplo, em meio biológico (CHUCK et al., 2013, GO et al., 2014).

Para aplicação em meio biológico, a alternativa é a utilização de catalisadores/iniciadores metálicos que estejam inseridos no grupo de metais naturais presentes no organismo. Esses elementos inorgânicos também são essenciais para processos biológicos em seres vivos, que incluem respiração, metabolismos, estrutura, transporte e armazenamento como: cálcio, magnésio, potássio, zinco, manganês, ferro, cobalto entre outros, mesmo que resultados considerados satisfatórios tenham sido obtidos quanto ao emprego de catalisadores com metais que não se incluem nesta lista, como é o caso do alumínio e estanho (CHUCK et al., 2013; POSTIGO et al., 2013; GO et al., 2014).

A fim de avaliar a influência da mudança de centro metálico, buscou-se analisar resultados obtidos em que os compostos formados apresentam mesma estrutura do ligante variando apenas o centro metálico. A dificuldade em se comparar diferentes centros metálicos consiste no princípio de que os metais entre si podem possuir modos de coordenação diferentes, mesmo que a estrutura do ligante seja a mesma.

Wu e colaboradores (2005) descreveram a avaliação entre a atividade na reação de polimerização via ROP de *rac* e L-lactídeos utilizando complexos de zinco e magnésio de centro bimetálico, com ligante tipo Salen (Figura 11) e os principais resultados quanto à polimerização estão alocados nas Tabelas 2 e 3.

Figura 11. Estrutura dos compostos de coordenação de zinco e magnésio sintetizados por WU e colaboradores (2005).



Fonte: WU, et al. (2005).

Tabela 2. Polimerização por abertura de anel do L-lactideo iniciada pelos complexos $[(\text{SalenMe})\text{Mg}(\text{OBn})]_2$ e $[(\text{SalenMe})\text{Zn}(\text{OBn})]_2$ em tolueno.

Catalisador	$[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$	T/t (°C/h)	Conv. (%)	$\text{Mn}_{\text{cal}}^{\text{a}}$ (g/mol)	$\text{Mn}_{\text{GPC}}^{\text{b}}$ (g/mol)	PDI
$[(\text{SalenMe})\text{Mg}(\text{OBn})]_2$	25:1	25/0,75	98	3600	6600	1,10
	50:1	25/0,75	98	7100	11,400	1,07
	75:1	25/0,75	94	10,200	20,800	1,05
	100:1	25/0,75	96	13,900	27,300	1,09
$[(\text{SalenMe})\text{Zn}(\text{OBn})]_2$	25:1	60/3,5	93	3400	7000	1,09
	50:1	60/3,5	90	6600	10,900	1,05
	100:1	60/4,0	95	13,800	25,800	1,03
	150:1	60/4,5	89	19,300	34,100	1,03

^a Calculada a partir do peso molecular de L-lactido $[\text{M}]_0/2[\text{I}]_0$ vezes o rendimento de conversão para o peso molecular de BnOH.

^b Obtidos a partir de uma análise de GPC e calibrado pelo padrão de poliestireno.

Fonte: WU, et al. (2005).

Tabela 3. Polimerização por abertura de anel do *rac*-lactideo iniciada pelos complexos $[(\text{SalenMe})\text{Mg}(\text{OBn})]_2$ e $[(\text{SalenMe})\text{Zn}(\text{OBn})]_2$.

Catalisador	Seletividade	T/t (°C/h)	Conv. %	Mn _{cal} ^a (g/mol)	Mn _{GPC} ^b (g/mol)	PDI
$[(\text{SalenMe})\text{Mg}(\text{OBn})]_2$	Pr = 0,57 (a)	25/ 1	59	4400	6300	1,06
	Pm = 0,54 (b)	25/ 0,75	98	7200	11,900	1,09
	Pm = 0,58 (c)	0/ 12	92	6700	13,600	1,05
	Pm = 0,67 (c)	-30/ 48	50	3700	6000	1,09
$[(\text{SalenMe})\text{Zn}(\text{OBn})]_2$	Pr = 0,75 (c)	25/ 24	95	6900	9900	1,05

*Pm= Probabilidade de encadeamento isotático e Pr= Probabilidade de encadeamento heterotático.

Solventes: (a) THF; (b) Tolueno; (c) CH₂Cl₂.

^aCalculada a partir do peso molecular de L-lactido $[M]_0/2[I]_0$ vezes o rendimento de conversão para o peso molecular de BnOH.

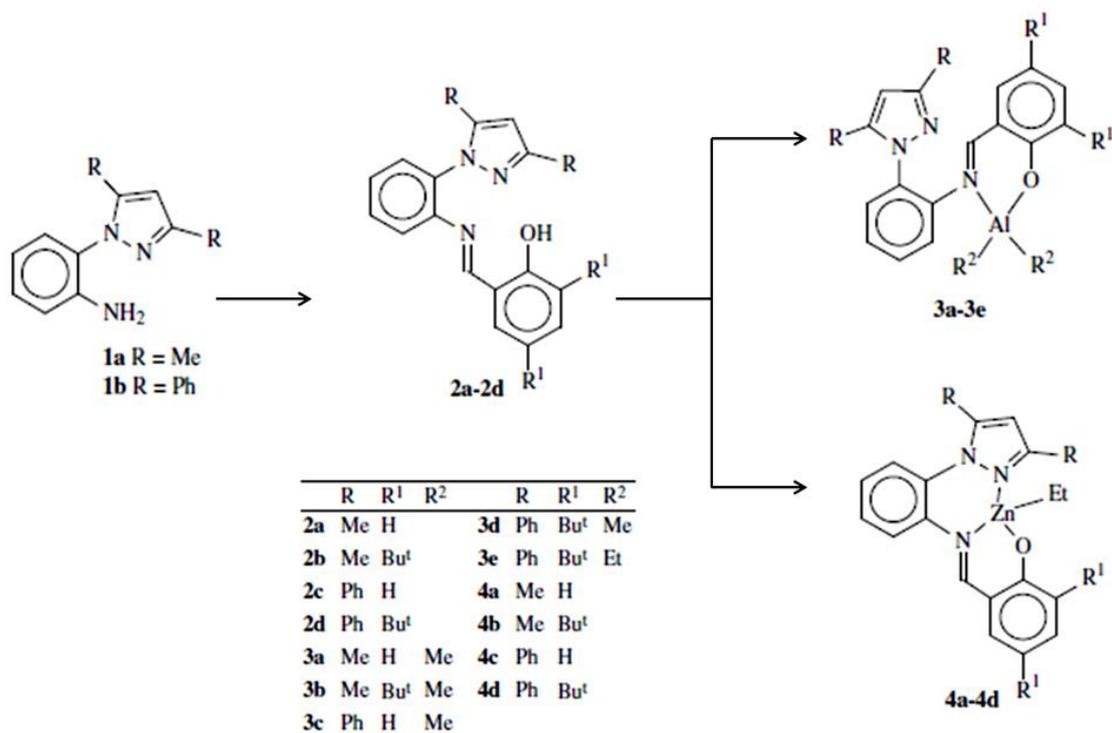
^bObtidos a partir de uma análise de GPC e calibrado pelo padrão de poliestireno.

Fonte: WU, et al. (2005).

Ambos os complexos apresentaram-se eficientes quanto à atuação como iniciadores da ROP de L-lactido e de *rac*-lactato atuando de forma controlada, obtendo-se polímeros com baixos índices de polidispersão. O complexo de magnésio inicia ROP de *rac*-LA gerando PLA's principalmente isotáticos, enquanto complexo de zinco produz principalmente PLA's heterotáticos. (WU et al., 2005).

Zhang, Wang (2008) avaliaram comparativamente a atividade catalítica entre compostos metálicos de alumínio e zinco, quando coordenados a ligantes do tipo fenolados. Ao apresentar as estruturas desses compostos (Figura 12) nota-se que o modo de coordenação entre metais são diferentes, apesar disto leva-se em consideração que ambos os compostos possuem em sua estrutura de coordenação ligantes O, N- doadores.

Figura 12. Esquema da síntese e da estrutura dos ligantes e dos complexos de alumínio e zinco.



Fonte: adaptado de ZHANG; WANG, (2008).

Diferente do zinco, o alumínio não é bem visto quanto à produção de polímeros com finalidades biológicas devido à toxicidade que está relacionada à sua natureza, no entanto muitas das literaturas relatam compostos de alumínio como bons atuadores para reações de ROP (ZHANG, WANG, 2008; JOHNSON et al., 2009), neste contexto será relatado um exemplo de sua atuação quando comparado a compostos metálicos de zinco que possuem natureza biológica.

A avaliação quanto à polimerização para produção de PLA é descrita superficialmente por Zang, Wang (2008), afirmando apenas que os complexos de zinco neste caso se comportaram mais ativamente quando comparados com os de alumínio para polimerização de lactonas e não explicitamente de lactídeos, além disso, o complexo de zinco (4d) apresentou atividade como iniciador para o ROP de *rac*-lactato, produzindo PLA atático, cada polimerização produziu polímeros de massa molar elevada e o complexo (3b) de alumínio apresentou-se inativo para polimerização de lactídeos. A possível explicação não é relatada e poucos indícios a respeito desta problemática são introduzidos.

Bouyhayi e colaboradores (2012) descrevem a comparação entre compostos de alumínio, cálcio e zinco com ligantes tridentados baseados em iminofenolatos (ONO) para ROP de *rac* e L-lactídeos, obtendo catalisadores estáveis com metais de cálcio e alumínio apenas. Relatam também que os compostos de cálcio apresentaram melhor desempenho quanto aos de alumínio quando inseridos no mesmo ambiente de ligantes, obtendo bom nível de controle de polimerização, $Mn_{GPC} = 3600-49500 \text{ g mol}^{-1}$ e $PDI = 1,4-1,8$.

Otero e colaboradores (2012) avaliaram compostos metálicos de zinco monucleares e dinucleares, com ligantes baseados no bis-(pirazol-1-il)-metano (NNO), para polimerização de *rac*-L lactídeos. Ambos os tipos de compostos apresentaram capacidade de aturem como iniciadores da ROP. Os compostos dinucleares se comportaram como iniciadores de sítio único. Dos resultados obtidos tem-se para compostos de sítio único: $Mn_{GPC} = 2100-3400 \text{ g mol}^{-1}$ e $PDI = 1,07-1,09$ para L-lactídeos, não foram relatados resultados quanto a *rac*-lactídeo. Para os compostos dinucleares: $Mn_{GPC} = 2400-32000 \text{ g mol}^{-1}$ e $PDI = 1,03-1,21$ para L-lactídeos e $Mn_{GPC} = 9100-12000 \text{ g mol}^{-1}$ e $PDI = 1,08-1,21$ para *rac*-lactídeos.

Appavoo e colaboradores (2014) avaliaram comparativamente o uso de compostos de cobre e zinco com ligantes baseados no bis(3,5-dimetilpirazol) com ambiente de coordenação N,N,O,O quanto a polimerização de *rac*-lactídeos, afirmando que as atividades dos complexos variaram com relação ao metal, geralmente, os complexos de zinco apresentaram atividades melhores do que os seus análogos de cobre. Os polímeros obtidos apresentaram baixa massa molar, com estreita polidispersão, obtendo polímeros em sua maioria heterotáticos.

De acordo com os resultados encontrados na literatura a mudança de sítio ativo entre outros fatores influenciam na capacidade destes compostos em manterem sítios livres para coordenação e apresentarem estruturas estáveis durante a reação.

Compostos de zinco aparentemente diminuem efeitos de transesterificação e epimerização quando comparados a compostos de estruturas similares quando substituído por metais como alumínio, manganês, ferro e outros.

2.6 COMPOSTOS DE ZINCO PARA PRODUÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Compostos de zinco homonucleares e polinucleares com ligantes diversos têm sido testados como catalisadores/iniciadores para produção de poliésteres. É relatada a aplicação de uma série de compostos de coordenação de zinco(II) com atividade catalítica para produção de PLA, formados por ligantes do tipo fenolatos, di-iminatos e em menor relação fenóxi-iminas. A presença do cátion metálico de zinco(II) parece ter proporcionado diminuição de processos de transesterificação e epimerização na produção de PLA e além disso os polímeros obtidos têm apresentado alta massa molar e reação controlada. Porém, pouco é compreendido em relação a funcionalidades do ligante que está coordenado ao centro metálico. Ligantes do tipo multidentados com grupos ligantes do tipo N, N-; N, O-; N, N, N- e N, N, O- têm apresentado boa atividade catalítica para a polimerização de abertura de anel (HUANG et al., 2009; KWON et al., 2014).

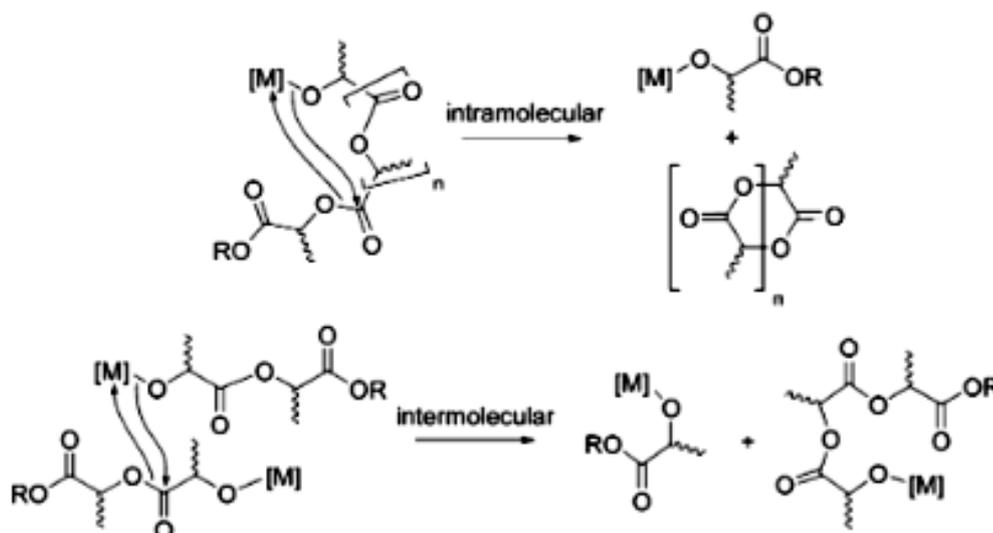
O elemento zinco está inserido no bloco *d*, no Grupo 12 (IIB) da tabela periódica, apresentando uma configuração eletrônica $3d^{10} 4s^2$. Entretanto, o zinco não é considerado um metal de transição, pois de acordo com a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) os elementos de transição devem apresentar uma subcamada *d* incompleta no átomo neutro ou em seus estados oxidados. O zinco possui três estados de oxidação (0, +1, +2), sendo o estado de oxidação +2 o mais encontrado devido à perda dos elétrons da subcamada 4s. Os compostos formados pelo zinco geralmente são diamagnéticos, pois os elétrons que estão emparelhados nos orbitais *d* sofrem repulsões eletrônicas ao entrarem em contato com um campo magnético e são, em sua maioria, incolores em função dos subníveis *d* que se encontram totalmente preenchidos, impossibilitando a transição *dd* dos elétrons nos orbitais (SHRIVER et al., 2008). No entanto, compostos de coordenação de zinco(II) podem apresentar cores em função de fenômenos como transferências de carga do metal ao ligante (SHRIVER et al., 2008).

Os íons metálicos de Zn(II) formam diversos tipos de complexos com ligantes que contenham oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores de densidade eletrônica. A energia de estabilização do campo cristalino (EECC), segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), para os metais que possuem configuração eletrônica $t_{2g}^6 e_g^4$ (d^{10}) é igual a zero (SHIT et al., 2016).

Os complexos que contêm o zinco como centro metálico costumam apresentar um sistema cristalino do tipo monoclinico (IULIO et al., 2013), e uma esfera de coordenação com quatro ligações (tetradentados) com uma geometria tetraédrica (OLIVEIRA, 2010).

Complexos que contêm dois centros metálicos de zinco (bimetálicos) possuem um potencial maior como iniciadores para ROP, do que os complexos que contêm um único centro metálico de zinco (monometálico). Isto se deve a um maior controle sobre o grau de polimerização e sobre a microestrutura do polímero, obtendo-se polímeros com menores polidispersões, maiores massas molares, e com uma alta estereoregularidade. A ineficiência dos complexos monometálicos quando comparados aos bimetálicos pode estar diretamente correlacionada com as reações secundárias de transesterificação (Figura 13), que provocam um aumento nos valores de polidispersão, devido à formação de macrociclos (intramolecular), e uma diminuição nos valores de massa molar em razão do rearranjo das cadeias macromoleculares (intermolecular) (DECHY-CABARET et al., 2004; LIAN et al., 2007).

Figura 13. Reações de transesterificação intramoleculares e intermoleculares.



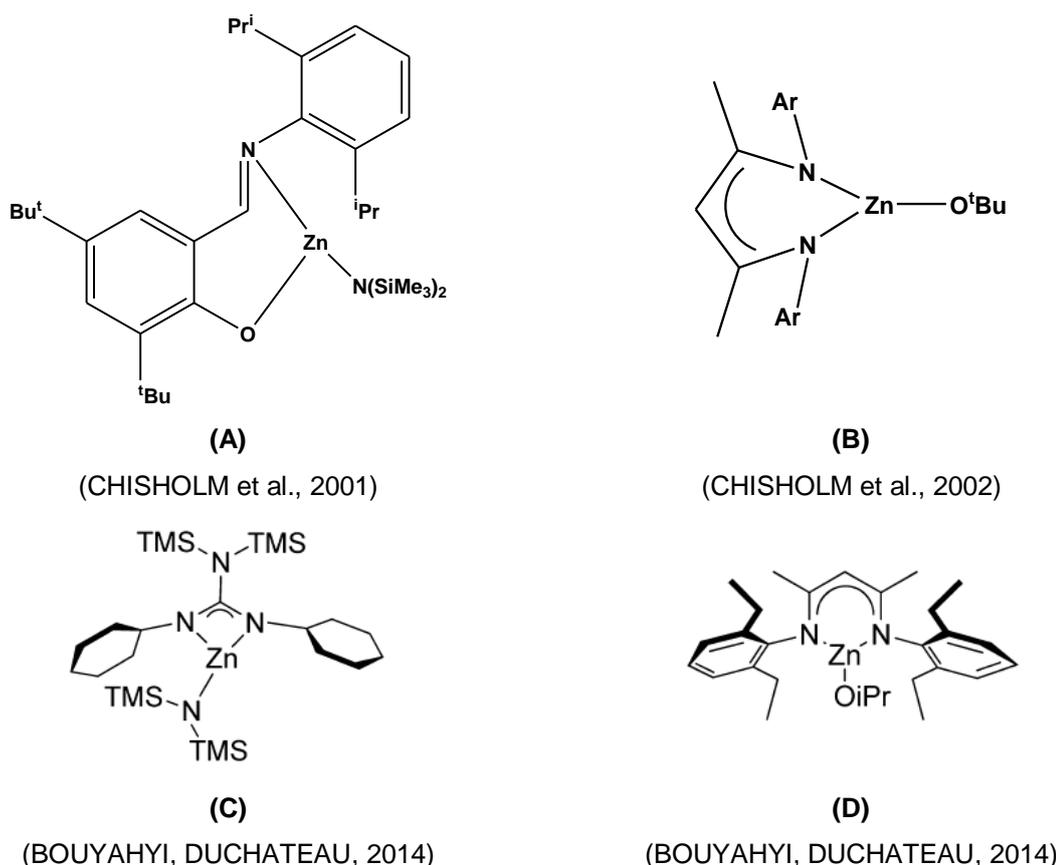
Fonte: DECHY-CABARET et al. (2004), FREDERICO (2016).

Outro fator que influencia a atividade do composto de coordenação em reações de polimerização é a estrutura do ligante que o compõe. Estes são responsáveis por modificar a reatividade do composto metálico em função de processos eletrônicos, de sinergismo entre metal e ligante e até mesmo efeitos

estéreos. Exemplos desses efeitos podem ser visualizados através dos resultados obtidos por Chisholm (2001, 2002) com complexos de zinco(II) tricoordenados aplicados à polimerização em solução, (benzeno- d_6) na razão $[LLA/Zn] = 20:1$, a 25 °C e 3 horas de reação com conversão de reação de 90%; e por Bouyahyi e Duchateau (2014), aplicados à polimerização em massa de lactídeo, a 100 °C, de 1,0-1,5 horas de reação $[Monômero/Zn/BnOH] = 100:1:1$ (Figura 14).

Os rendimentos médios de reação obtidos por Chisholm e colaboradores (2001, 2002) e Bouyahyi e Duchateau (2014) variam entre 94%, para reações em solução, e 70%, para reações em massa. Uma característica a ser comentada, trata-se de que, durante o estudo da literatura, aparentemente iniciadores com ligações M-HOR produzem polímeros de maior massa molar, maior rendimento e menor polidispersão que iniciadores com ligações M-OR.

Figura 14. Estruturas de complexos tricoordenados de zinco(II) reportados na literatura.

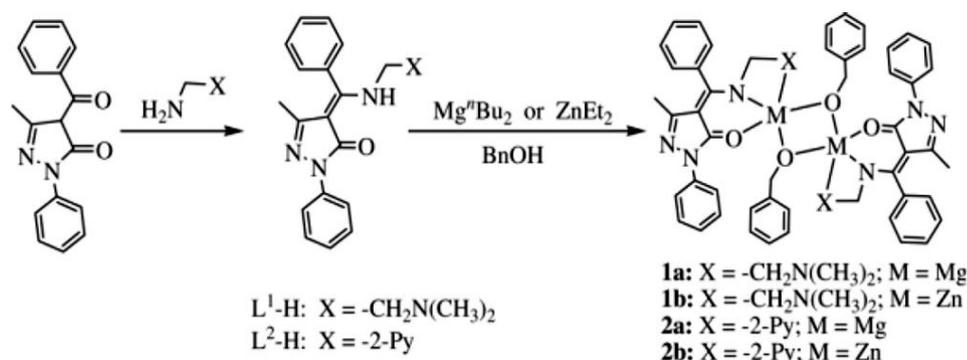


Fonte: adaptado de CHISHOLM et al. (2001, 2002); BOUYAHYI, DUCHATEAU (2014).

Huang e colaboradores (2009) descreveram a atividade catalítica para polimerização de L e rac-lactídeos de dois compostos metálicos de zinco e dois de

magnésio com ligantes cetoiminas, N, N, O tridentados (Figura 15). Estes alcóxidos de metais assimétricos têm mostrado grandes atividades e estereoseletividades na ROP de lactídeos com o valor de probabilidade de encadeamento heterotático (Pr) de até 87%. A atividade e estereosseletividade são dramaticamente afetadas pelos substituintes presentes no grupo terminal da cetoimina dos ligantes.

Figura 15. Esquema de preparação de ligantes NNO-cetoimina e seus complexos de magnésio e zinco.



Fonte: HUANG et al. (2009).

A polimerização de L-lactido foi iniciada pelos quatro complexos relatados e procede-se rapidamente com um bom controle de peso molecular e rendimentos, o polímero obtido Figura 15. Esquema de preparação de ligantes NNO-cetoimina e seus complexos de magnésio e zinco (HUANG et al., 2009).apresentou distribuição de massa molar muito estreita. Os resultados experimentais demonstram que a reatividade para polimerização do L-LA: $1b > 2b$ e $1a > 2a$ indicando que o comportamento catalítico é fundamentalmente influenciado pela estrutura do ligante, onde os compostos 1a e 1b são menos impedidos estericamente (HUANG et al., 2009).

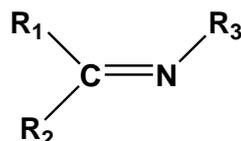
Em geral, ligantes do tipo bases de Schiff e fenóxi-imínicos têm apresentando bons resultados quando aplicados à polimerização de L-lactídeo (SILVA et al., 2011; OLIVEIRA, 2014).

2.7 LIGANTES DO TIPO FENÓXI-IMÍNICOS

As bases de Schiff (Figura 16), também conhecidas como iminas ou azometinas, foram descobertas em 1864 pelo químico alemão Hugo Schiff. A

obtenção de iminas descrita por Hugo Schiff baseia-se na condensação de um composto que contenha uma carbonila (C=O) com uma amina primária através de uma destilação azeotrópica. Por este fato, a base de Schiff é considerada um análogo de azoto, pois substitui a ligação (C=O) do grupo funcional aldeído ou cetona por um grupamento imina ou azometina (SILVA et al., 2011).

Figura 16. Estrutura geral de uma base de Schiff.



$R_1, R_2, R_3 =$ Radical Alquila ou Arila

Fonte: SILVA et al. (2011), adaptado, FREDERICO (2016).

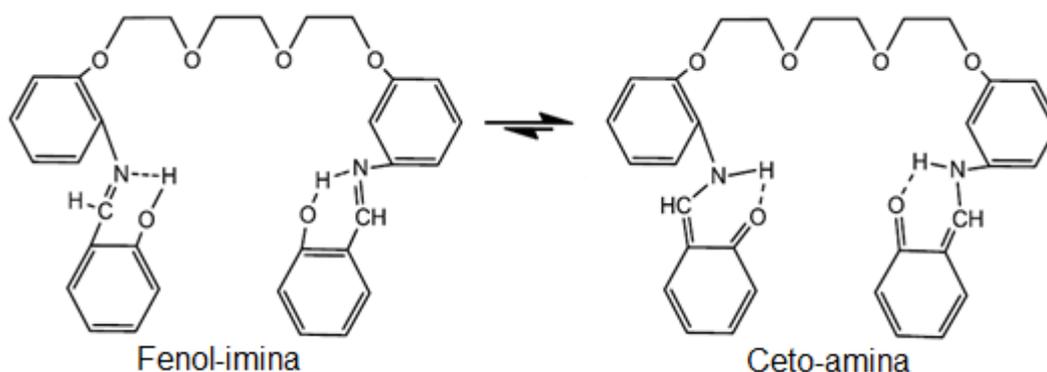
Devido a sua grande versatilidade e por ter um processo de obtenção relativamente simples, as bases de Schiff têm sido utilizadas frequentemente como ligantes na síntese de complexos que são utilizados como agentes antivirais, fungicidas, antibactericidas. As bases de Schiff são escolhidas como ligantes dos metais de transição, pois oferecem uma maior seletividade e flexibilidade para os átomos metálicos (HASAN et al., 2016).

Os complexos de metais de transição sintetizados a partir de uma base de Schiff podem conter O, N (fenóxi-imínicos ou ceto-aminas) e S, N como átomos doadores de densidade eletrônica. Se a base de Schiff apresentar os átomos de oxigênio e nitrogênio em sua composição, as propriedades do complexo podem ser alteradas de acordo com a geometria de coordenação com o centro metálico, número de ligantes e quanto à posição dos átomos doadores (orto, para, meta) na estrutura da molécula orgânica (GOLCU et al., 2005). Os ligantes podem ser bidentados (N, O-), tridentados (N, O, O-), (N, O, N-), (N, O, S-), tetradentados (N, N, O, O-) e hexadentados (N, N, O, O, S, S-) e podem ser utilizados para produzir complexos monometálicos ou bimetálicos (BLAGUS et. al, 2010).

Os compostos derivados de bases de Schiff do tipo-hidróxi ou orto-hidróxi se classificam como fenóxi-imínicos ou ceto-amínicos e têm sido os ligantes mais utilizados na síntese de complexos utilizados na área médica devido as suas funções biológicas e características cristalográficas. As características

cristalográficas da base de Schiff orto-hidróxi são importantes por causa das ligações intramoleculares de hidrogênio que estão dispostas sobre duas formas tautoméricas (Figura 17): Fenol-imina ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) e Ceto-amina ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$); o tautômero estabelecido irá depender da configuração estrutural do aldeído utilizado na síntese, que vai estabelecer o tipo de ligação de hidrogênio que irá prevalecer (NAZIR et al., 2000).

Figura 17. Formas tautoméricas da base de Schiff orto-hidróxi.



Fonte: ARAÚJO (2015), FREDERICO (2016).

Em geral, os ligantes do tipo polidentados com grupos de ligantes do tipo N, N, N, N e N, O- apresentaram boa atividade para a polimerização de lactídeo por abertura do anel. Os efeitos dos grupos substituintes podem influenciar diretamente na velocidade da reação. Grupos retiradores de densidade eletrônica diminuem a velocidade, e os grupos doadores de densidade eletrônica aumentam a velocidade da reação, pois aumentam a reatividade do anel aromático (BRUICE, 2006).

3 OBJETIVOS

Ao final da execução deste trabalho espera-se sintetizar e caracterizar complexos tricoordenados de zinco(II) com ligantes do tipo fenóxi-imínicos inéditos e aplicá-los na produção de poli(ácido láctico), visando a produção de biomateriais.

São objetivos específicos desta Tese:

- Sintetizar e caracterizar ligantes do tipo fenóxi-imínicos inéditos com variações específicas em suas estruturas;
- Sintetizar e caracterizar compostos tricoordenados de zinco(II) inéditos obtidos a partir da complexação dos ligantes fenóxi-imínicos preparados;
- Comparar as propriedades físico-químicas e estruturais dos compostos de coordenação sintetizados de acordo com variações na estrutura dos ligantes empregados.
- Avaliar o desempenho dos compostos de coordenação obtidos como iniciadores de reação para obtenção de poli(ácido láctico).
- Estudar a influência da estrutura do catalisador/iniciador empregado sobre propriedades térmicas e estruturais dos polímeros obtidos.
- Analisar o efeito da estrutura do catalisador/iniciador empregado sobre a massa molar, rendimento da polimerização e taticidade do polímero obtido.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico estão descritos os produtos químicos, as técnicas, os equipamentos e as metodologias empregadas para desenvolvimento deste trabalho.

4.1 LISTA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Para a preparação dos ligantes foram utilizados os seguintes produtos químicos sem tratamento prévio:

- ▶ Etanol P.A. – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como um líquido incolor, usado como recebido.
- ▶ Hexano P.A. – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como um líquido incolor, usado como recebido.
- ▶ 2,6-dimetilanilina (99%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como líquido de coloração amarelo pálido, usado como recebido.
- ▶ Anilina (99,5%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como líquido de coloração amarelada, usado como recebido.
- ▶ 2,6-di-*isopropil*anilina (99%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como líquido de coloração amarelada, usado como recebido.
- ▶ 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (98%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como sólido cristalino de coloração amarelo pálido, usado como recebido.
- ▶ 3-*terc*-butil-2-hidróxi-benzalaldeído (99%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como líquido de coloração âmbar, usado como recebido.
- ▶ 2-hidroxibenzaldeído (salicilaldeído) (99%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como líquido de coloração amarelada, usado como recebido.
- ▶ 3,5-di-iodo-2-hidroxibenzaldeído (98%) – Procedência: Sigma Aldrich; Apresenta-se como sólido cristalino de coloração amarelada, usado como recebido, e
- ▶ 2,3,5,6-tetrametilfenil-diamina (98%) – Procedência: Sigma Aldrich. Apresenta-se como líquido de coloração amarelada, usado como recebido.

Para a síntese dos complexos foram utilizados os ligantes previamente preparados, e os produtos químicos:

- ▶ Dietilzinco(II) (ZnEt_2) 15% em solução de hexano – Procedência: Akzo Nobel. Apresenta-se como solução incolor, usado como recebido.
- ▶ n-butanol P.A. – Procedência: Sigma Aldrich. Apresenta-se como líquido incolor, usado após secagem em peneira molecular, e
- ▶ Tolueno - Procedência: Sigma Aldrich. Grau de pureza comercial. Apresenta-se como um líquido incolor com ponto de fusão e ebulição de 95°C e $110,6^\circ\text{C}$ respectivamente. Foi refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona e destilado sob nitrogênio.
- ▶ Benzofenona – Procedência: Vetec Química Fina LTDA. Grau de pureza: para síntese. Apresenta-se como um sólido branco cristalino na forma de escamas, usado como recebido.
- ▶ Sódio Metálico – Procedência: Vetec Química Fina LTDA. Apresenta-se como um sólido macio de aparência prateada, usado como recebido.

Para as polimerizações foram empregados os complexos previamente preparados e os seguintes produtos químicos:

- ▶ Monômero: L-lactídeo (Purac), grau de pureza comercial. Apresenta-se como um sólido branco cristalino, recristalizado em tolueno seco antes do uso;
- ▶ Clorofórmio P.A – Procedência: Sigma Aldrich. Apresenta-se como líquido incolor, usado como recebido para solubilização do polímero obtido, e
- ▶ Etanol (98%) – Procedência: Etil Rio. Apresenta-se como líquido incolor, usando como recebido para precipitação do polímero.

Para as análises por espectroscopia de ^1H NMR e ^{13}C NMR foi usado:

- ▶ Clorofórmio deuterado (CDCl_3) – Procedência: Sigma Aldrich, pureza: grau espectroscópico. Apresenta-se como líquido incolor, usando como recebido.

Para as análises de GPC:

- ▶ Clorofórmio (CDCl_3) destilado – Procedência: Sigma Aldrich, pureza $\approx 99\%$. Apresenta-se como líquido incolor.

4.2 LISTA DE EQUIPAMENTOS

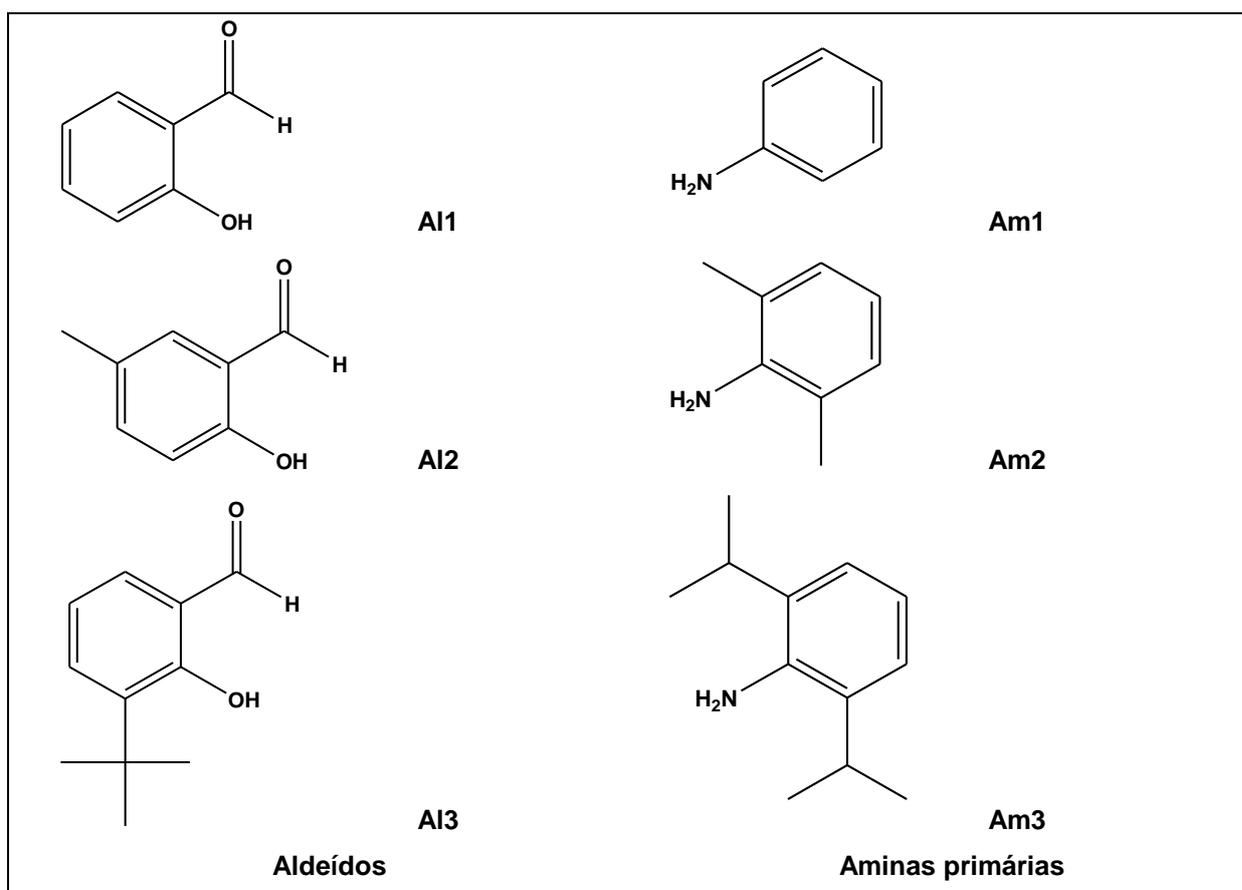
Os principais equipamentos utilizados na elaboração desta Tese foram:

- ▶ Analisador Termogravimétrico (TGA) – TA *Instruments* - TGA Q500 V6. 7 Build 203.
- ▶ Aparelho de Determinação de Ponto de Fusão: *Quimis*, (modelo 0340513). Termômetro (0 – 300 °C).
- ▶ Balança analítica;
- ▶ Placa de agitação e aquecimento: IKA – C-MA HS7
- ▶ Coluna de secagem de gás nitrogênio contendo peneira molecular e pentóxido de fósforo;
- ▶ Cromatógrafo de permeação em gel: Cromatógrafo Shimadzu (CBM20A, RID20A, DGU20A_{3R}, CTO20A), calibrado com padrões de poliestireno.
- ▶ Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury VX-300, Varian (¹H, frequência: 300 MHz; ¹³C, frequência: 75 MHz);
- ▶ Espectrômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR) – Espectrofotômetro Frontier Perkin Elmer, em reflectância total atenuada (ATR).
- ▶ Equipamento de DSC: DSC HITACHI/DSC 7020.
- ▶ Difratômetro de raios X Miniflex Rigaku.
- ▶ Análise elementar: HANAU Elementar Vario Micro cube. Serial nº. 15082023.
- ▶ Raios X de monocristal: Equipamento Bruker APEX2 com difratômetro de detector de área e grafite e radiação Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).
- ▶ Evaporador rotatório – IKA-WERK modelo RV0593;
- ▶ Cálculos computacionais: *software* JAGUAR 7.9.

4.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

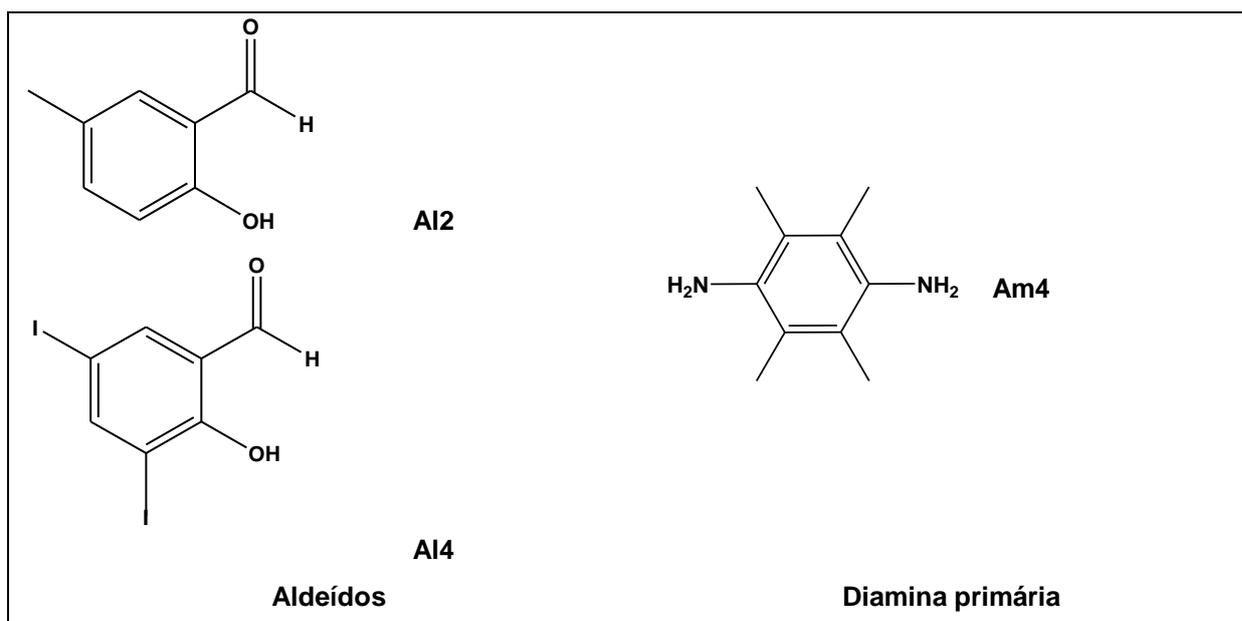
Os ligantes foram preparados pela combinação de uma amina primária (substituída ou não) com um aldeído (derivados do salicilaldeído). As estruturas dos reagentes utilizados para a preparação dos ligantes podem ser visualizadas nas Figuras 18 e 19.

Figura 18. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a preparação dos ligantes bidentados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 19. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a preparação dos ligantes tetradentados.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.1 Ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)-4-metilfenol (L1)

O ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)-4-metilfenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al2 e a amina Am2 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito na literatura com algumas modificações (GHOSH et al., 2015; BHUNORA, et al., 2011; JONES, et al.; 2009; OLIVEIRA, 2013). Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,5 g (3,67 mmol) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2-6-dimetilfenilamina (3,67 mmol (0,70 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após este período o aquecimento foi desligado e deixou-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se assim um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 65%.

4.3.2 Ligante 4-metil-2-((fenilimina)metil)fenol (L2)

O ligante 4-metil-2-((fenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al2 e a amina Am1 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,5 g (3,67 mmol) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído. À esta solução, adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de fenilamina (anilina) (3,67 mmol (0,34 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado e deixou-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarelo-alaranjada que foi resfriada, obtendo-se assim um sólido de coloração laranja que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 86%.

4.3.3 Ligante 2-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)-4-metilfenol (L3)

O ligante 2-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)-4-metilfenol, inédito, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al2 e a amina Am3 na proporção 1:1, segundo procedimento análogo àquele descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,5 g (3,67 mmol) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2,6-di-*isopropil*anilina

(3,67 mmol (0,70 mL) em 15 mL de etanol), deixando a mistura sob refluxo durante 3 horas. Após esse período, o aquecimento foi desligado, mantendo a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se assim um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 65%.

4.3.4 Ligante 2-*terc*-butil-6-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)fenol (L4)

O ligante 2-*terc*-butil-6-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al3 e a amina Am3 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,48 mL (0,5 g) (2,81 mmol) de 3-*terc*-butil-2-hidroxi-benzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2,6-di-*isopropil*anilina (2,81 mmol (0,53 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado, mantendo-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se desta forma um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 58%.

4.3.5 Ligante 2-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)fenol (L5)

O ligante 2-((2,6-di-*isopropil*fenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al1 e a amina Am3 na proporção 1:1 segundo procedimento descrito para o ligante L1. Neste caso, em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,43 mL (0,5 g) (4,09 mmol) de 2-hidróxibenzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2,6-di-*isopropil*anilina (4,09 mmol (0,77 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado, deixando-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se desta forma um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 63 %.

4.3.6 Ligante 2-((fenilimina)metil)fenol (L6)

O ligante 2-((fenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al1 e a amina Am1 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,43 mL (0,5 g) (4,09 mmol) de 2-hidroxibenzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de fenilamina (anilina) (4,09 mmol (0,37 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas. Após esse período o aquecimento foi desligado, mantendo-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se assim um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 92 %.

4.3.7 Ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol (L7)

O ligante 2-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al1 e a amina Am2 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,43 mL (0,5 g) (4,09 mmol) de 2-hidróxibenzaldeído. À esta solução, adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2-6-dimetilfenilaminilina (4,09 mmol (0,51 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado, deixando-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado obteve-se uma solução amarela que, mesmo resfriada, não foi verificada a formação de sólido; a solução foi rotoevaporada obtendo-se dessa forma um óleo amarelo. Rendimento: 75 %.

4.3.8 Ligante 2-*terc*-butil-6-((fenilimina)metil)fenol (L8)

O ligante 2-*terc*-butil-6-((fenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al3 e a amina Am1 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,48 mL (0,5 g) (2,81 mmol) de 3-*terc*-butil-2-hidróxi-benzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de fenilamina (anilina) (2,81 mmol (0,26 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3

horas e após esse período o aquecimento foi desligado, mantendo-se a reação sob agitação *overnight*. Após esse período, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, resultando em um sólido amarelo-alaranjado que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 75 %.

4.3.9 Ligante 2-*terc*-butil-6-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol (L9)

O ligante 2-*terc*-butil-6-((2,6-dimetilfenilimina)metil)fenol, já descrito na literatura, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al3 e a amina Am2 na proporção 1:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 0,48 mL (0,5 g) (2,81 mmol) de 3-*terc*-butil-2-hidróxi-benzaldeído. À esta solução adicionou-se gota a gota uma solução etanólica de 2-6-dimetilfenilamina (2,81 mmol (0,35 mL) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado, deixando-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, obtendo-se dessa forma um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 70 %.

4.3.10 Ligante (L10)

O ligante L10, inédito, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al4 e a amina Am4 na proporção 2:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em 15 mL de etanol, foram adicionados 1,24 g (2,0 mmol) de 3,5-di-iodo-2-hidróxi-benzaldeído. À esta solução, adicionou-se, gota a gota, uma solução etanólica de 2,3,5,6-tetrametilfenil-diamina (1,0 mmol (0.164 g) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado. A reação foi mantida sob agitação *overnight* e após esse período, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, resultando em um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 62 %.

4.3.11 Ligante (L11)

O ligante L11, inédito, foi sintetizado através da reação entre o aldeído Al2 e a amina Am4 na proporção 2:1, segundo procedimento descrito para o ligante L1. Em

15 mL de etanol, foram adicionados 0,8 g (2,0 mmol) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído. À esta solução adicionou-se, gota a gota, uma solução etanólica de 2,3,5,6-tetrametilfenil-diamina (1,0 mmol (0,164 g) em 15 mL de etanol). A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas e após esse período o aquecimento foi desligado, mantendo-se a reação sob agitação *overnight*. Após o período indicado, obteve-se uma solução amarela que foi resfriada, resultando assim em um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 10 mL). Rendimento: 60 %.

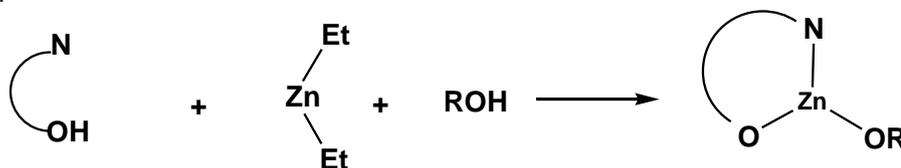
4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

Os complexos foram sintetizados a partir dos ligantes L3, L4, L5, L6, L8, L10 e L11, a partir de uma reação de complexação (Figura 20) utilizando dietil-zinco(II) (ZnEt_2) e n-butanol na proporção 1:1:1 (ligante: ZnEt_2 :n-butanol) para produção de complexos monometálicos e na proporção 1:2:2 (ligante: ZnEt_2 :n-butanol) para complexos bimetálicos. As reações foram conduzidas em ambiente inerte e de acordo com metodologias descritas na literatura com modificações, quando necessário (REZAYEE et al., 2013; FLIEDEL et al., 2014; YAO et al., 2014; KONG et al., 2014; MILLER, 2014).

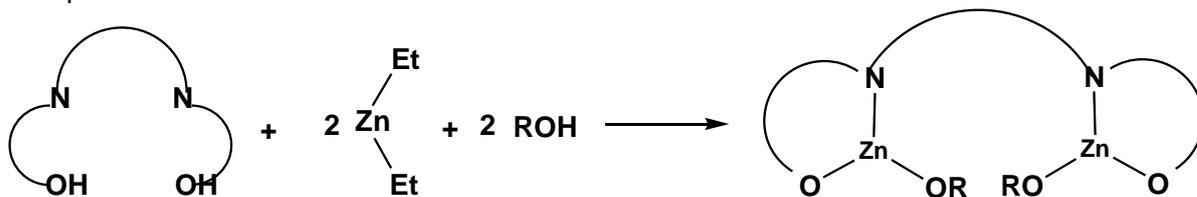
A preparação envolveu a síntese através da técnica de síntese em atmosfera inerte (nitrogênio) em *Schlenk*, usando tolueno previamente seco com sódio e benzofenona, o ligante, dietil zinco(II) (ZnEt_2) 15% em hexano (Akzo Nobel) e álcool butílico (Aldrich) seco em peneira molecular.

Figura 20. Representação da reação para formação do complexo pretendido.

Compostos monometálicos:



Compostos bimetálicos:



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora tenha sido preparado um total de onze ligantes, foram obtidos sete complexos utilizando os ligantes L3, L4, L5, L6, L8, L10 e L11; os demais ligantes foram reservados devido à baixa pureza.

4.4.1 Síntese e caracterização do complexo [Zn(L3)(OBu)] - (C3)

O complexo [Zn(L3)(OBu)], C3, foi sintetizado através do procedimento descrito na literatura (OLIVEIRA et al., 2017; HONRADO et al.; 2012, 2015; GHOSH et al., 2015; KONG et al., 2014). Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte (N₂), 0,3 g (1,02 mmol) do ligante L3 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 0,84 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (1,02 mmol). Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente, sob agitação. A reação assim permaneceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 0,1 mL de n-butanol (1,02 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação durante 3 horas. Após esse tempo, a agitação foi interrompida e foi observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.4.2 Síntese e caracterização do complexo [Zn(L4)(OBu)] - (C4)

O complexo [Zn(L4)(OBu)], C4, foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte (N₂), 0,5 g (1,48 mmol) do ligante L4 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 1,22 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (1,48 mmol). Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente, sob agitação. A reação assim permaneceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 0,14 mL de n-butanol (1,48 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação durante 3 horas e após esse tempo, a agitação foi interrompida e foi observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.4.3 Síntese e caracterização do complexo [Zn(L5)(OBu)] - (C5)

O complexo [Zn(L5)(OBu)], C5, também foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte, 0,5 g (1,78 mmol) do ligante L5 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 1,46 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (1,78 mmol). Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente, sob agitação. A reação assim permaceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 1,16 mL de n-butanol (1,78 mmol) a mistura permaneceu sob agitação durante 3 horas. A agitação foi então interrompida, sendo observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.3.4 Síntese e caracterização do complexo [Zn(L6)(OBu)] - (C6)

O complexo [Zn(L6)(OBu)], C6, foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Em um frasco *Schlenk* sob atmosfera inerte, 0,5 g (2,54 mmol) do ligante L6 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 2,1 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (2,54 mmol). Deixou-se a mistura, sob agitação, atingir a temperatura ambiente. A reação assim permaceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 0,23 mL de n-butanol (2,54 mmol), mantendo a mistura sob agitação durante 3 horas. Após esse tempo, a agitação foi interrompida e foi observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.4.5 Síntese e caracterização do complexo [Zn(L8)(OBu)] - (C8)

O complexo [Zn(L8)(OBu)], C8, foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte, 0,27 g (1,07 mmol) do ligante L8 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 0,88 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (1,07 mmol). Deixou-se a mistura adquirir a temperatura ambiente, sob agitação. A reação assim permaceu *overnight*. Após esse período, foi

adicionado 0,1 mL de n-butanol (1,07 mmol) a mistura permaneceu sob agitação durante 3 horas e após esse período, a agitação foi interrompida. Foi observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.4.6 Síntese e caracterização do complexo $[\text{Zn}_2(\text{L10})(\text{OBu})_2]$ - (C10)

O complexo $[\text{Zn}_2(\text{L10})(\text{OBu})_2]$, C10, foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte, 0,1 g (0,11 mmol) do ligante L10 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 0,20 mL da solução 15% em hexano de dietil zinco(II) (0,22 mmol). Deixou-se a mistura, sob agitação, atingir a temperatura ambiente e assim a reação permaneceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 0,02 mL de n-butanol (0,22 mmol) a mistura foi deixada sob agitação durante 3 horas e após esse tempo, a agitação foi interrompida e foi observado a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.4.7 Síntese e caracterização do complexo $[\text{Zn}_2(\text{L11})(\text{OBu})_2]$ - (C11)

O complexo $[\text{Zn}_2(\text{L11})(\text{OBu})_2]$, C11, foi sintetizado através do procedimento descrito para o complexo C3. Usando a técnica *Schlenk* e atmosfera inerte, 0,1 g (0,25 mmol) do ligante L11 foram solubilizados em 5 mL de tolueno seco. A solução foi resfriada entre 0 e -4°C e adicionou-se gota a gota 0,41 mL da solução de dietil zinco(II) 15% em hexano (0,50 mmol). Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente, sob agitação. A reação assim permaneceu *overnight*. Após esse período, foi adicionado 0,046 mL de n-butanol (0,50 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação durante 3 horas. Após esse tempo, a agitação foi interrompida e foi observada a formação de um sólido amarelo-esverdeado que foi lavado por várias vezes em tolueno seco sob atmosfera inerte e depois seco a vácuo.

4.5 POLIMERIZAÇÕES

As polimerizações foram realizadas em massa utilizando a técnica *Schlenk* nas razões molares: monômero/iniciador (LA/Zn) = 500, 1000 e 2500, calculadas para 2g de monômero. A mistura do iniciador de zinco(II) desejado e L-lactídeo (Purac), recristalizado em tolueno seco, foi preparada em um *Schlenk* sob atmosfera de nitrogênio (N₂) e a polimerização foi realizada por aquecimento (em banho termostatizado) da mistura a 180 °C, sob agitação, durante 2 horas. Após o período de reação, o polímero foi solubilizado em clorofórmio P.A. (Aldrich) e precipitado usando etanol (98%).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES, COMPLEXOS E POLÍMEROS

A seguir, descreve-se as técnicas utilizadas para a caracterização dos ligantes, complexos e polímeros produzidos bem como as suas condições.

4.6.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), em um espectrofotômetro Frontier Perkin Elmer FTIR/FIR (Estados Unidos da América), em reflectância total atenuada (ATR) e/ou em pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 400-4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. O gráfico foi gerado através do software Origin 8.0. As análises foram realizadas nas amostras na forma de pó.

4.6.2 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG)

As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 25 mL.min⁻¹, de 30°C a 700°C e a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, utilizando TGA Q500 V6. 7 Build 203. Da derivação da curva obtida da análise termogravimétrica obteve-se o gráfico da termogravimetria derivativa (DTG). As análises foram realizadas nas amostras na forma de pó.

4.6.3 Difração de raios X (XDR)

As análises de difração de raios X (XDR) foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), à temperatura ambiente e as amostras na forma de pó. O difratômetro de raios X Miniflex Rigaku foi empregado, trabalhou-se com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 2 a 80°, com velocidade do goniômetro de 0,05°/min. A radiação utilizada foi a de CuK_2 ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de XDR foram tratados matematicamente utilizando o programa Origin 8.0.

4.6.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H NMR}$) e ^{13}C ($^{13}\text{C NMR}$)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H das amostras analisadas foram obtidos em espectrômetro Varian, modelo Mercury VX-300, utilizando CDCl_3 como solvente. As análises de ^1H foram feitas utilizando-se a frequência de 300 MHz para os ligantes e complexos e as análises de ^{13}C foram feitas utilizando a frequência de 75 MHz para os polímeros, todas utilizando sonda de 5 mm. Soluções a 5% (m/v) em clorofórmio deuterado (CDCl_3) foram preparadas e os deslocamentos químicos foram avaliados quantitativamente. As atribuições foram feitas em relação ao sinal do CDCl_3 em 7,27 ppm para ^1H e 77,0 ppm para ^{13}C . Os dados foram tratados utilizando o programa *MestReNova*.

4.6.5 Ponto de fusão (M.P.)

O ponto de fusão dos complexos sintetizados foi avaliado usando um determinador de ponto de fusão a seco *Quimis* (modelo 0340513) com aquecimento controlado.

4.6.6 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A análise de GPC foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu (CBM20A, RID20A, DGU20A_{3R}, CTO20A) utilizando um conjunto de colunas de fenogel a 25°C, clorofórmio como eluente e vazão de 1 mL/min. A determinação das massas molares

foram feitas utilizando-se uma curva de calibração usando dez padrões monodispersos de poliestireno com massa molar na faixa de 418 a 900.000 g/mol. Foi utilizada soluções com concentração de polímero de 0,2 % (m/v).

4.6.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento HITACHI/DSC 7020 utilizando uma rampa de aquecimento de 25 a 200°C, com uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) foram determinadas a partir do ponto médio da faixa da transição e dos ápices dos picos endotérmico, e exotérmico, respectivamente. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado com base na entalpia de fusão experimental obtida através da área de cada pico (ΔH_m), da segunda corrida de aquecimento, e na entalpia de fusão do polímero 100% cristalino ($\Delta H_{100\%} = 106 \text{ J/g}$) (DIAS et al., 2011; SILVINO et al., 2011; CANEVAROLO, 2007) através da equação:

$$X_c \% = \frac{[\Delta H_m]}{[\Delta H_{100\%}]} \times 100$$

4.6.8 Análise elementar (CHN)

As análises elementares foram realizadas em colaboração com a University of Helsinki. As análises foram realizadas em um cubo HANAU Elementar Vario Micro cube. Serial nº. 15082023, calibrado com sulfanilamida, fabricada na Alemanha.

4.6.9 Cálculos computacionais

Os cálculos computacionais foram realizados em colaboração com o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, a fim de contribuir para melhor elucidação das estruturas dos complexos preparados. Todos os cálculos foram realizados usando o *software* JAGUAR 7.9 (SCHRÖDINGER, 2011) com convergência de energia de $1.00 \times 10^{-8} \text{ hartree}$. As otimizações das geometrias dos complexos foram realizadas em fase gasosa sem restrições geométricas usando o nível DFT (Teoria do Funcional da Densidade), os quais são métodos que incluem

correlação eletrônica. A Teoria do Funcional da densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; MORGON, COUTINHO, 2007) junto com o conjunto de base LACV3P** (6-311G** para elementos não metálicos e *ab initio* ECP (Potenciais Nucleares Efetivos) (HAY, WADT, 1985), incorporados efeitos relativísticos de velocidade de massa e Darwin, mais o conjunto de base tripla zeta de valência definida para Zn) e para os ligantes as otimizações foram realizadas em nível B3LYP/6-311G**. As frequências vibracionais de cada geometria otimizada foram avaliadas no mesmo nível de cálculo e comparadas aos resultados experimentais.

4.6.10 Difração de raios X em monocristal

O experimento de difração de raios X em monocristal foi conduzido com um Equipamento Bruker APEX2 com difratômetro de detector de área e grafite e radiação Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). O refinamento de cela e redução de dados foram obtidos com os programas SAINT e SADABS, respectivamente. A estrutura cristalina foi resolvida usando o programa SHELXS-97. Todos os átomos de hidrogênio foram anisotropicamente refinados usando o programa SHELXL-97 (BRUKER, 2012; WOLFF, et al., 2012).

4.6.11 Estudo da conversão de reação de polimerização

O conversão do LLA em PLLA foi estudada através do acompanhamento da reação em massa, sob agitação, usando a técnica *Schlenk*, a 180 °C (banho termostatizado), na razão [LLA/Zn]=1000. A reação se manteve sob fluxo contínuo de nitrogênio e foram recolhidas alíquotas da reação nos tempos de 10, 15, 30, 45, 50, 60 e 75 minutos. As alíquotas foram analisadas por ^{13}C -NMR, e os graus de conversão foram determinados pela relação direta da integração do pico referente ao grupo metileno ou ao grupo metino do LA e do PLA (SILVINO, et al., 2013), através da relação matemática exemplificada:

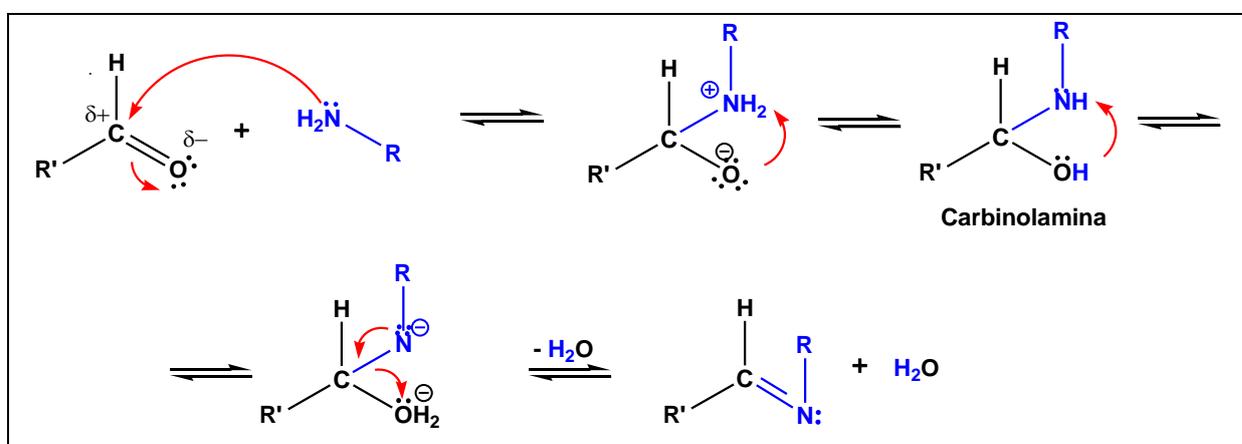
$$C \% = \frac{[CH_{PLLA}]}{[CH_{(LLA+PLLA)}]} \times 100$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LIGANTES

Os ligantes foram sintetizados a partir da reação de condensação entre derivados do salicilaldeído e da anilina, específicos para cada ligante. A síntese desses ligantes a partir dos compostos mencionados pode ser representada pelo mecanismo proposto na Figura 21.

Figura 21. Modelo de mecanismo de reação para formação dos ligantes imínicos.

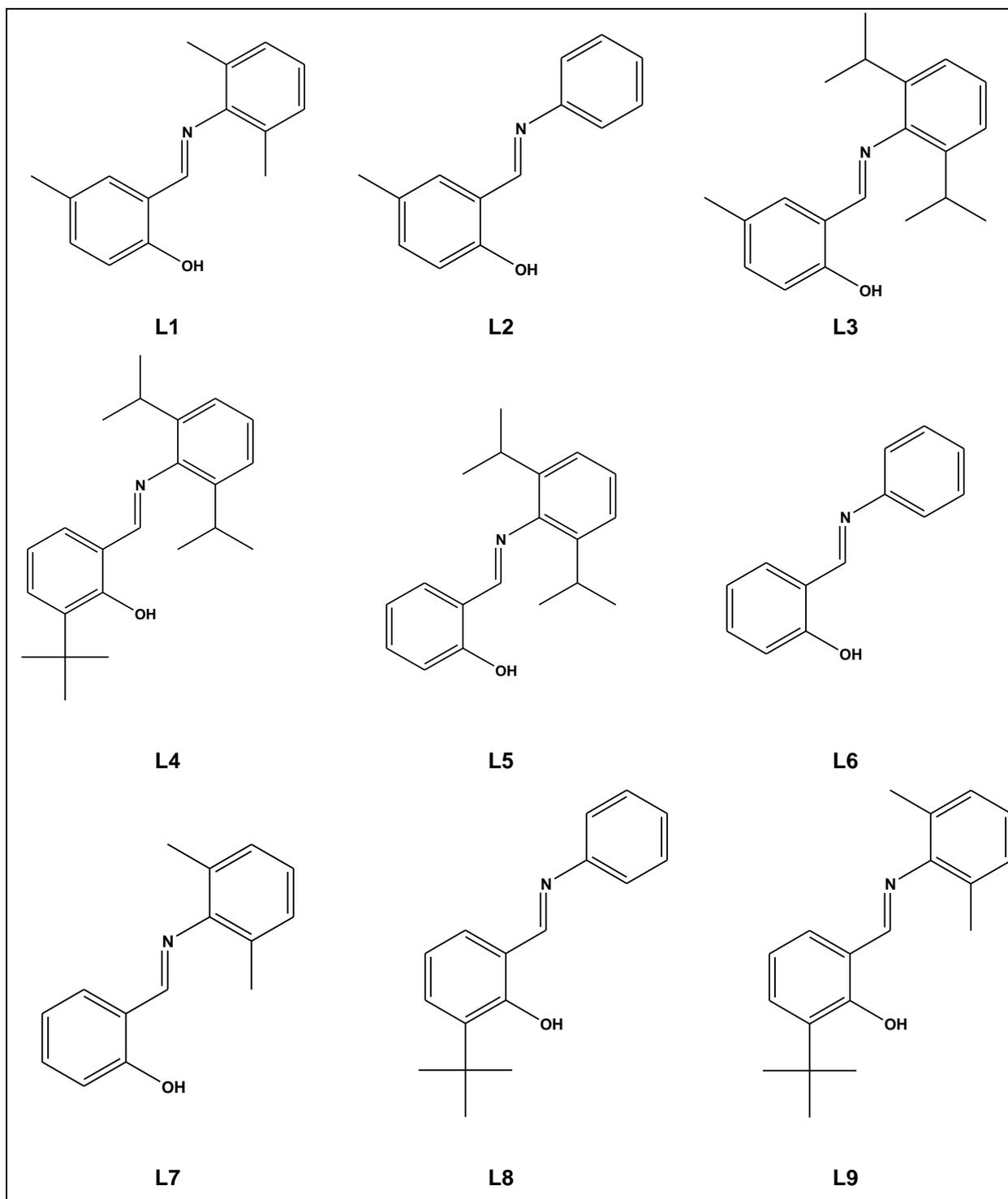


Fonte: BRUICE (2014); KLEIN (2016), adaptado.

O mecanismo de reação envolve o ataque nucleofílico do par de elétrons livre presente no átomo de nitrogênio da amina ao carbono da carbonila, que se encontra parcialmente positivo em função da ligação com o átomo de oxigênio. Em seguida, o íon alcóxido formado abstrai do grupo amina um próton por ataque nucleofílico, que dá origem a carbinolamina (etapa lenta da reação). Na etapa seguinte, um dos pares de elétrons livres do oxigênio abstrai mais um próton do nitrogênio, levando à consequente formação da dupla ligação do nitrogênio com o carbono (formação da ligação imínica) e à liberação de água como sub produto da reação. Embora a literatura ensine que esta reação requeira uma pequena quantidade de solução ácida como catalisador, nas reações desenvolvidas neste trabalho não se utilizou a adição de ácido, pois os reagentes utilizados apresentam alta reatividade devido às suas estruturas, o que evita que a imina produzida tenha a possibilidade de ser hidrolisada, por exemplo, por resíduo de água do solvente e ácido se este tivesse sido adicionado na reação química (BRUICE, 2014; BROWN, 2011; KLEIN, 2016).

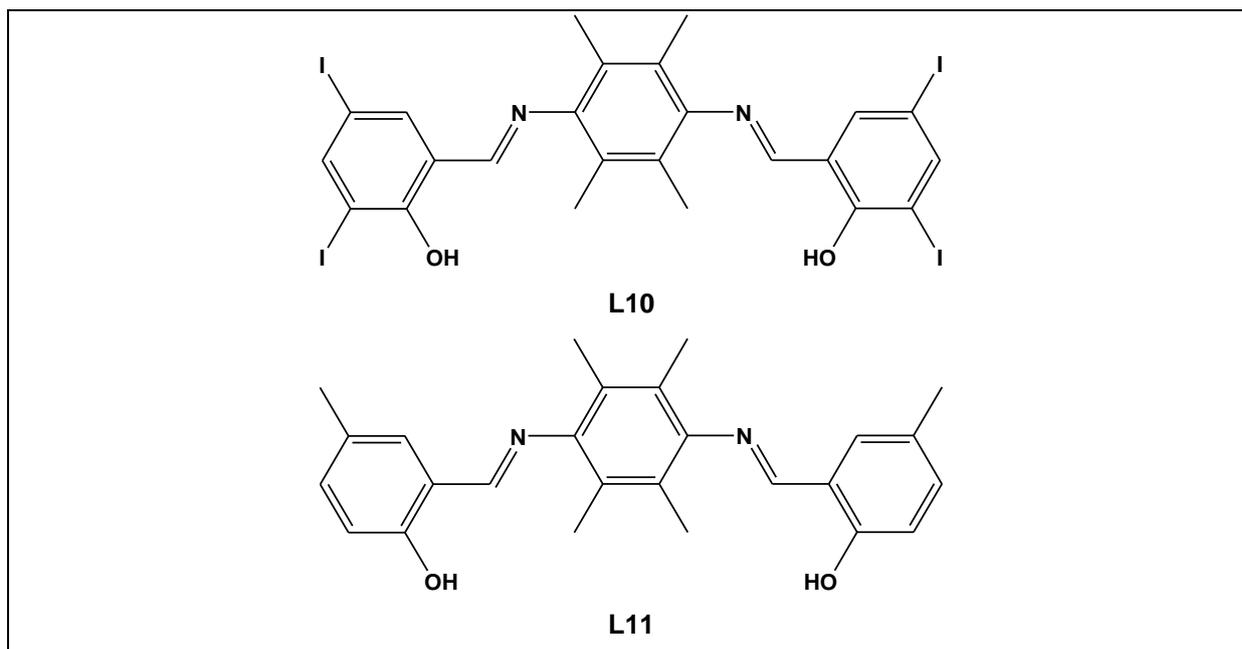
Assim, foram preparados nove ligantes bidentados (Figura 22) e dois ligantes tetradentados (Figura 23), cujas estruturas podem ser visualizadas a seguir.

Figura 22. Estruturas propostas para os ligantes bidentados sintetizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23. Estruturas propostas para os ligantes tetradentados sintetizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os ligantes sintetizados fazem parte do grupo dos compostos denominados fenóxi-iminas; esses compostos são assim classificados devido às suas estruturas suportarem o grupo C=N (ligação dupla carbono-nitrogênio), bem como o grupo Ar-OH (anel aromático ligado à hidroxila), ou seja, o grupo fenol (BRUICE, 2014; BROWN, 2011; SOLOMONS, 2004; KLEIN, 2016).

O grupamento imina apresenta hibridação sp^2 , onde um dos orbitais sp^2 forma uma ligação σ com o carbono da imina, outro com um substituinte R; no caso dos ligantes aqui preparados, R (como mostrado no mecanismo) representa o carbono do anel aromático substituído e o último contém o par de elétrons isolados. A ligação π entre o carbono e o nitrogênio da imina se dá pela combinação do orbital p do nitrogênio e o orbital p do carbono. No grupamento OH-Ar, o oxigênio é hidridizado em sp^3 e o carbono aromático em sp^2 . Logo, ambos podem participar do sistema de deslocamento eletrônico para os anéis aromáticos diretamente ligados a eles (BRUICE, 2014).

Sabe-se que a variação dos substituintes na estrutura do anel aromático modifica o modo de deslocalização dos elétrons; a presença de substituintes que doam elétrons para o anel benzênico estabiliza-o e por isso são conhecidos como ativantes, e os substituintes que retiram elétrons do anel benzênico são conhecidos como desativantes. Esses efeitos de ativação e desativação podem ser explicados

considerando-se os efeitos indutivos e de ressonância dos substituintes no anel aromático (ALLINGER, 1976; BRUICE, 2014).

Como todos os aldeídos aromáticos aqui utilizados possuem os grupos OH (posição 2 no anel aromático) e CHO (aldeído, posição 1 no anel aromático), a diferença entre os vários ligantes apresentados nesta Tese se encontra nos substituintes, como grupos alquilas, e para o aldeído AI4 o grupo iodeto. Os grupos alquilas são grupos ativantes por indução do anel aromático; desse modo os aldeídos AI1, AI2 e AI3 possuem grupos ativantes indutivos, e o aldeído AI4 por possuir os substituintes iodetos atuam como desativantes por indução e ativantes por ressonância do anel aromático (ALLINGER, 1976; BRUICE, 2014). Estes fenômenos de ativação e desativação dos anéis aromáticos são importantes para aumentar ou diminuir, respectivamente, a basicidade do grupo fenólico (quando este for formado) e contribuem para estabilização do cátion metálico quando houver a coordenação do grupo fenólico ao metal.

O aldeído não substituído na posição *para* em relação ao grupo imínico tem como referencial o anel benzênico que apresenta alta estabilidade devido ao grande efeito de ressonância produzido pela interação entre orbitais atômicos do sistema π , onde todos os híbridos de ressonância contribuem para uma só estrutura. Porém, os efeitos entre a variação dos grupos alquilas nos aldeídos AI1, AI2 e AI3 não é tão significativo entre si em relação ao efeito de contribuição para um híbrido de ressonância; o efeito mais significativo em relação à substituição do anel aromático, nesses casos, está no estéreioimpedimento em que $AI3 > AI2 > AI1$ (ALLINGER, 1976; SOLOMONS, 2004).

Para os aldeídos AI1, AI2 e AI3 a influência de maior importância será a de ativação por ressonância do anel aromático com o grupo OH, que se deve principalmente à capacidade da participação de elétrons livres do átomo de O (OH) com o sistema de orbitais do tipo p do anel aromático (ALLINGER, 1976).

O substituinte iodo, do aldeído AI4, apresenta efeito indutivo e de ressonância bastante grandes, mas em direções opostas, quase se cancelando mutuamente. O iodo por ser um átomo altamente eletronegativo tem efeito retirador sobre o anel aromático, porém seus elétrons desemparelhados estão localizados em orbitais do tipo p paralelos aos orbitais p do anel benzênico que entram em ressonância. A alta eletronegatividade do iodo diminui o entrosamento dos orbitais $2p(C)-3p(I)$, fazendo com que seu efeito desativante seja mais efetivo (ALLINGER, 1976).

Para todas as aminas, o grupamento amina atua como desativante pelo efeito indutivo, pois o nitrogênio que é o átomo ligado ao anel benzênico é mais eletronegativo do que o hidrogênio, e ativante pelo efeito de ressonância; os grupamentos alquilas são ativantes por indução. Nesse caso, o efeito eletrônico principal será o de ativação por ressonância do anel aromático pelo grupo amina e os grupamentos alquilas terão como efeito principal o estéreioimpedimento: $Am_3 > Am_2 = Am_4 > Am_1$ (ALLINGER, 1976; BRUICE, 2014).

Do ligante L1 ao L9 espera-se que os efeitos de ativação e desativação não sejam tão pronunciados de acordo com as estruturas, visto que apesar dos substituintes dos anéis aromáticos serem distintos, o efeito principal da modificação estrutural está relacionado ao estéreioimpedimento, sendo o L4 o ligante que proporcionará maior estéreioimpedimento e o L6 o menor em relação à futura formação dos compostos de coordenação. Este efeito estéreioquímico terá papel significativo durante os processos de polimerização dos lactídeos.

Comparando os ligantes L10 e L11, tem-se que L10 possui em sua posição R_1 e R_2 (*para* ao oxigênio do fenol) grupos retiradores de densidade eletrônica por efeito indutivo e doadores de densidade eletrônica por efeito de ressonância, assim como nas posições R_3 e R_4 (*orto* ao oxigênio do fenol), a estabilização por doação de elétrons por ressonância supera a desestabilização pelo efeito indutivo por retirada de elétrons. Já o ligante L11 possui em sua posição R_1 e R_2 (*para* ao oxigênio do fenol) grupos doadores de densidade eletrônica, assim como nas posições R_3 e R_4 (*orto* ao oxigênio do fenol), sendo as posições R_1 e R_2 as mais estáveis devido à disponibilidade de elétrons (BRUICE, 2006).

A seguir estão descritas as caracterizações realizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H NMR) para os ligantes sintetizados e cálculos quânticos (DFT/B3LYP) para os ligantes L1 e L2.

5.1.1 Ponto de fusão (M.P.)

Os valores dos pontos de fusão, para os ligantes sólidos, estão alocados na Tabela 4. Através dos resultados é observado que os ligantes de massas molares menores possuem pontos de fusão mais baixos quando comparados aos seus análogos. Em geral, os ligantes apresentaram faixas de ponto de fusão estreitas o que representam à alta pureza dos compostos sintetizados.

Tabela 4. Pontos de fusão dos ligantes preparados.

Ligante	Ponto de Fusão / °C	Ligante	Ponto de Fusão / °C
L1	66-67	L7	-
L2	71-72	L8	77-80
L3	85-86	L9	83-84
L4	95-97	L10	> 300
L5	61-62	L11	271-272
L6	43-44		

Fonte: Elaborado pela autora.

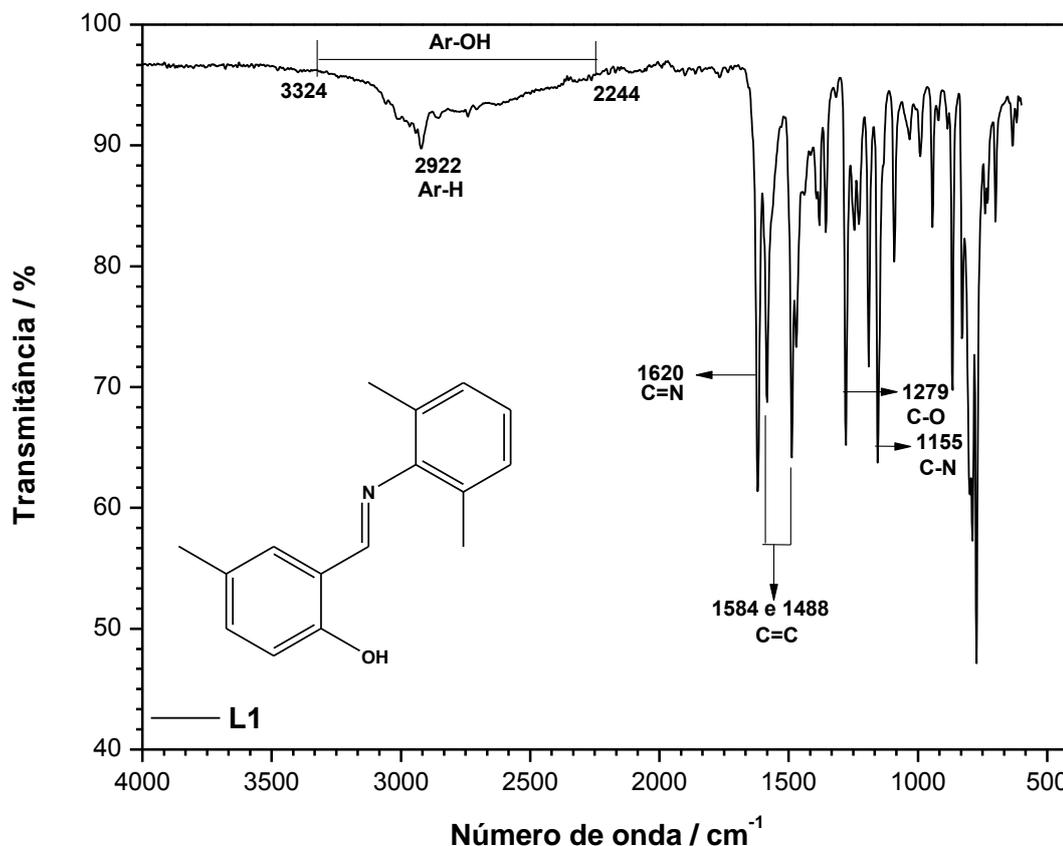
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 24-34 apresentam os espectros no infravermelho para os ligantes preparados, e as Tabelas 5-15 mostram as atribuições para as principais bandas.

Da análise de FTIR por reflectância total atenuada (ATR) para o ligante L1 (Figura 24) é evidenciada a formação do composto imínico pela presença da banda em 1620 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C=N, e também pela presença da banda em 1155 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C-N. As absorções localizadas em 1584 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} são típicas de vibrações de ligações C=C em aromáticos. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda larga de baixa intensidade entre $3324\text{-}2244\text{ cm}^{-1}$, a presença de bandas finas presentes nessa região (aproximadamente 2922 cm^{-1}) é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e nos grupos alquilas substituído no anel aromático, característica de análises por ATR e em 1279 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). É importante observar que não foi possível observar sinais típicos de estiramentos C=O presentes entre 1720 e 1750 cm^{-1} , evidenciando que todo aldeído foi reagido durante a síntese. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do ligante L1 estão atribuídas na Tabela 5 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $3324\text{-}2244\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, fenol); 2922 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1620 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$, iminas); 1584 e 1488 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$, aromáticos); 1279 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1155 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$); 773 cm^{-1} ($\delta\text{=C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído) e 867 e 789 cm^{-1} ($\delta\text{=C-H}$, aromáticos 1, 2 e 4 trissubstituído).

Figura 24. Espectro no infravermelho para o ligante L1, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 5. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L1, em ATR.

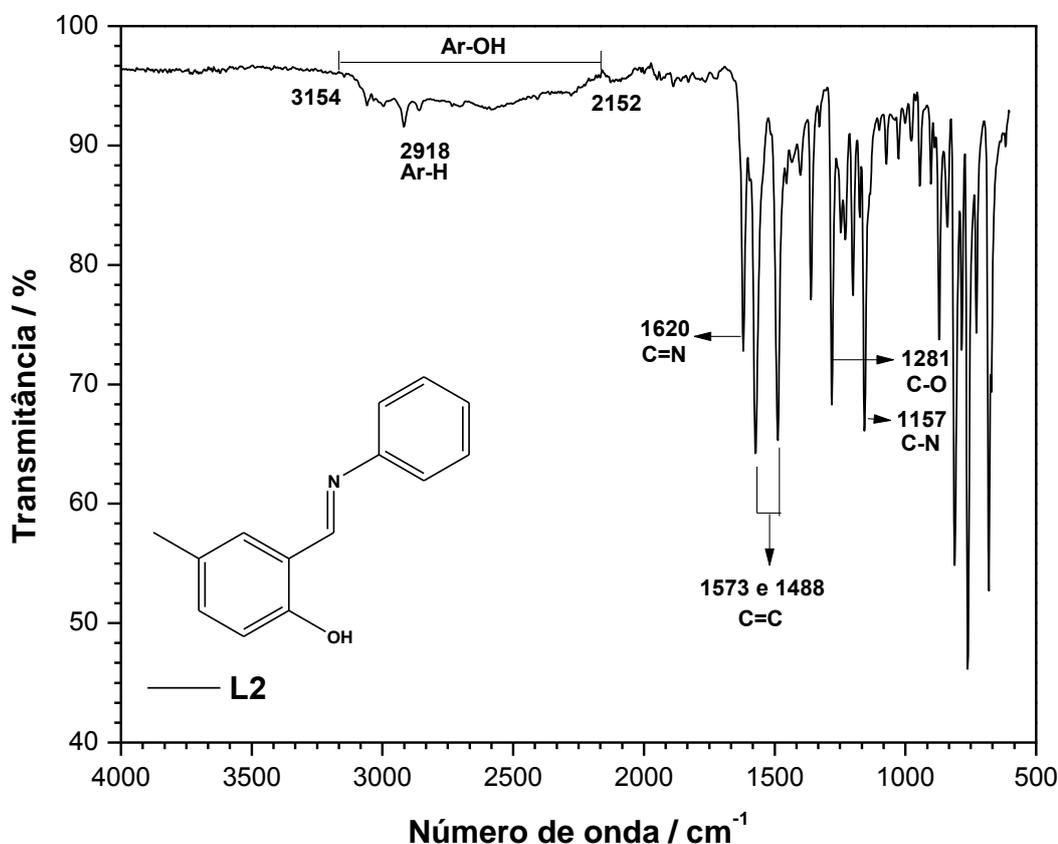
L1 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3324-2244	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2922	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1620	Estiramento (ν) de C=N da imina
1584 e 1488	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1279	Estiramento (ν) de C-O
1155	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
773	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)
887 e 789	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (1, 2 e 4 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Da análise de FTIR por ATR para o ligante L2 (Figura 25), é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1620 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1157 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda larga de baixa intensidade entre $3154\text{--}2152\text{ cm}^{-1}$, a presença de bandas finas presentes nessa região (aproximadamente 2918 cm^{-1}) é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e de grupos alquilas substituído no anel aromático, característica de análises por ATR e em 1281 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1573 e 1488 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L2 estão atribuídas na Tabela 6 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $3154\text{--}2152\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, fenol); 2918 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$, aromáticos); 1620 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1573 e 1488 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1281 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1157 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$); 871 e 811 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, aromáticos 1, 2 e 4 trissubstituído).

Figura 25. Espectro no infravermelho para o ligante L2, em ATR ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L2, em ATR.

L2 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3154-2152	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2918	Estiramento (ν) C-H (aromático) e CH alquila
1620	Estiramento (ν) de C=N da imina
1573 e 1488	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1281	Estiramento (ν) de C-O
1157	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
871 e 811	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (1, 2 e 4 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

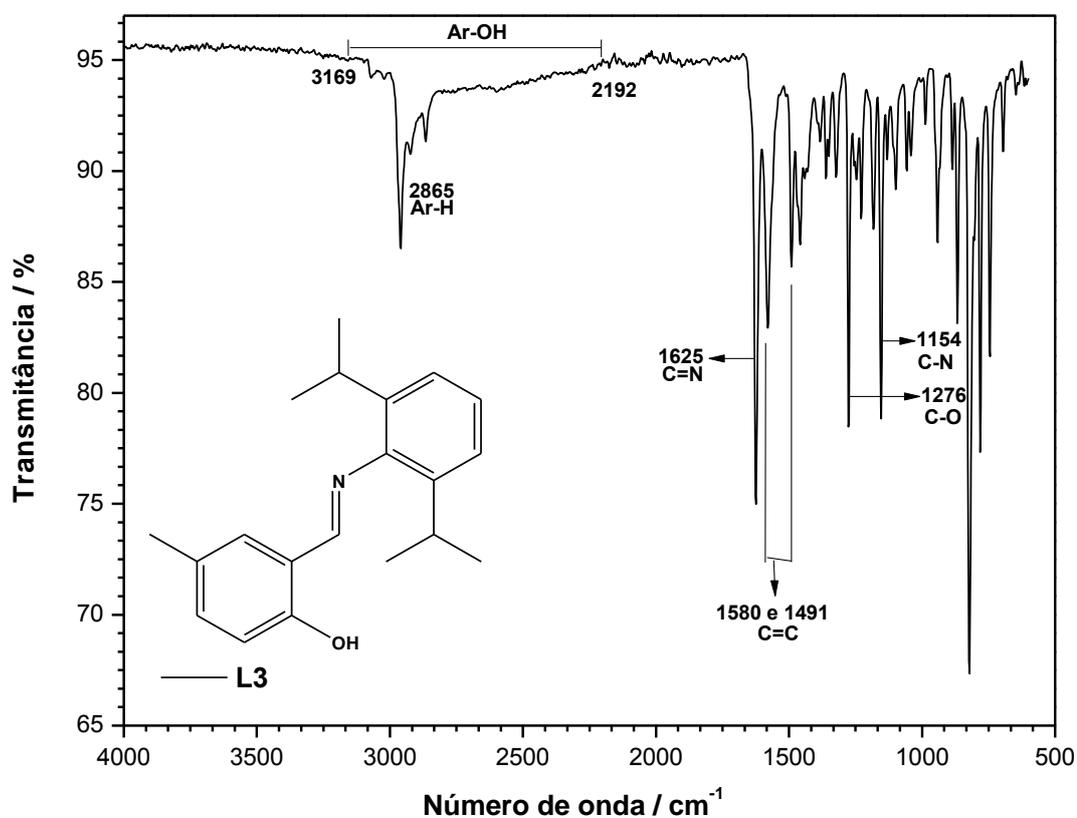
Em análise ao espectro de FTIR por ATR para o ligante L3 (Figura 26) é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1625 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também da banda em 1154 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda larga de baixa intensidade entre $3169\text{-}2192 \text{ cm}^{-1}$, a presença de bandas finas presentes nessa região (aproximadamente 2865 cm^{-1}) é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e de grupos alquilas substituído no anel aromático, característica de análises por ATR e em 1276 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1580 e 1491 cm^{-1} , há evidencia de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ de aromáticos. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L3 estão atribuídas na Tabela 7 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): $3169\text{-}2192 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, fenol); 2865 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1625 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1580 e 1491 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1276 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1154 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$); 781 e 745 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído) e 867 e 822 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1, 2 e 4 trissubstituído).

Comparando-se as estruturas dos ligantes L1, L2 e L3, tem-se a variação de substituição de hidrogênios na posição *orto* do anel aromático diretamente ligado ao hidrogênio imínico, observa-se que a intensidade da banda do grupo imínico diminui de acordo com o volume do substituinte. Não é observada regularidade nos valores

de deslocamento das bandas de $\nu\text{C}=\text{N}$ pela substituição das posições citadas, porém nas bandas de $\nu\text{C}-\text{N}$ o deslocamento hipsocrômico aumenta de acordo com o aumento do volume do substituinte. Os efeitos de deslocamento da frequência ou do comprimento de onda das absorções estão associados às massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria que envolve os átomos (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

Figura 26. Espectro no infravermelho para o ligante L3, em ATR ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L3, em ATR.

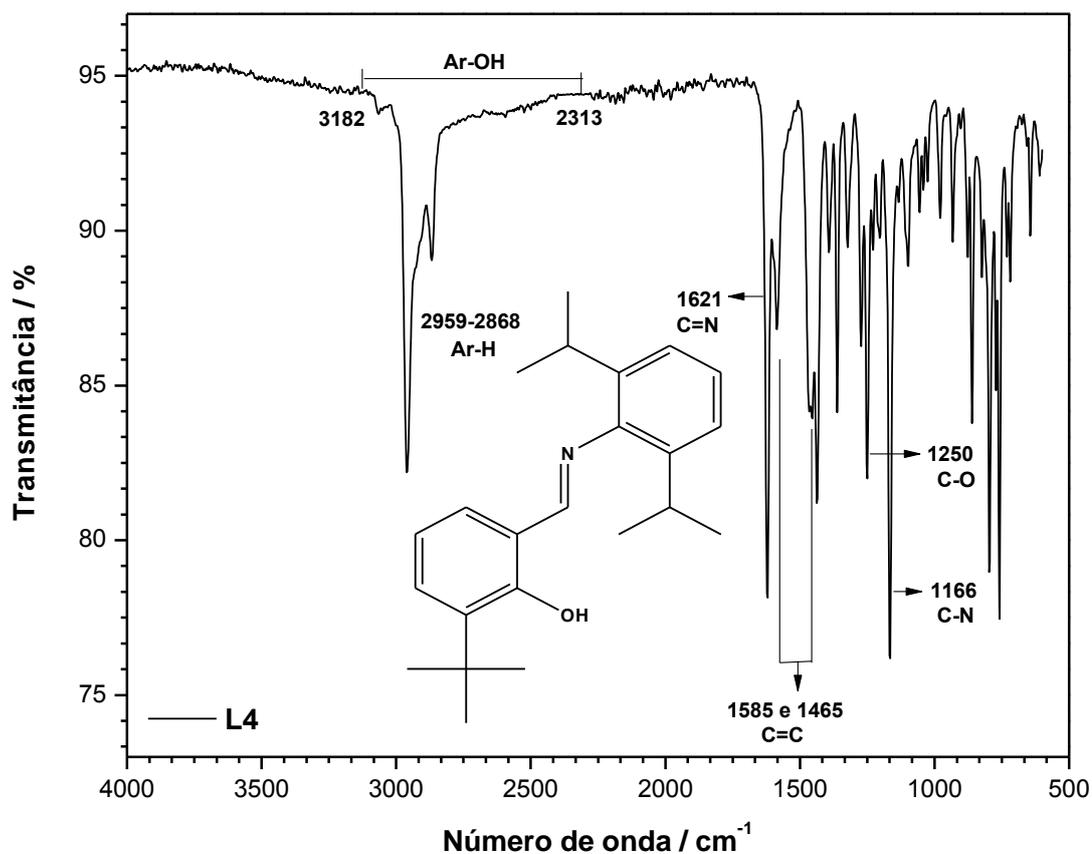
L3 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3169-2192	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2865	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1625	Estiramento (ν) de C=N da imina
1580 e 1491	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1276	Estiramento (ν) de C-O
1154	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
781 e 745	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)
867 e 822	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (1, 2 e 4 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Da análise do espectro de FTIR por ATR para o ligante L4 (Figura 27) é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1621 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1166 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda larga de baixa intensidade entre $3182\text{-}2313 \text{ cm}^{-1}$, a presença de bandas finas presentes nessa região ($2959\text{-}2868 \text{ cm}^{-1}$) é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e de grupos alquilas substituído no anel aromático, característica de análises por ATR e em 1250 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1585 e 1465 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L4 estão atribuídas na Tabela 8 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): $3182\text{-}2313 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); $2959\text{-}2868 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos) e CH alquilas; 1621 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1585 e 1465 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1250 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1166 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 796 e 759 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído).

Figura 27. Espectro no infravermelho para o ligante L4, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 8. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L4, em ATR.

L4 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3182-2313	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2959-2868	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1621	Estiramento (ν) de C=N da imina
1585 e 1465	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1250	Estiramento (ν) de C-O
1166	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
796 e 759	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

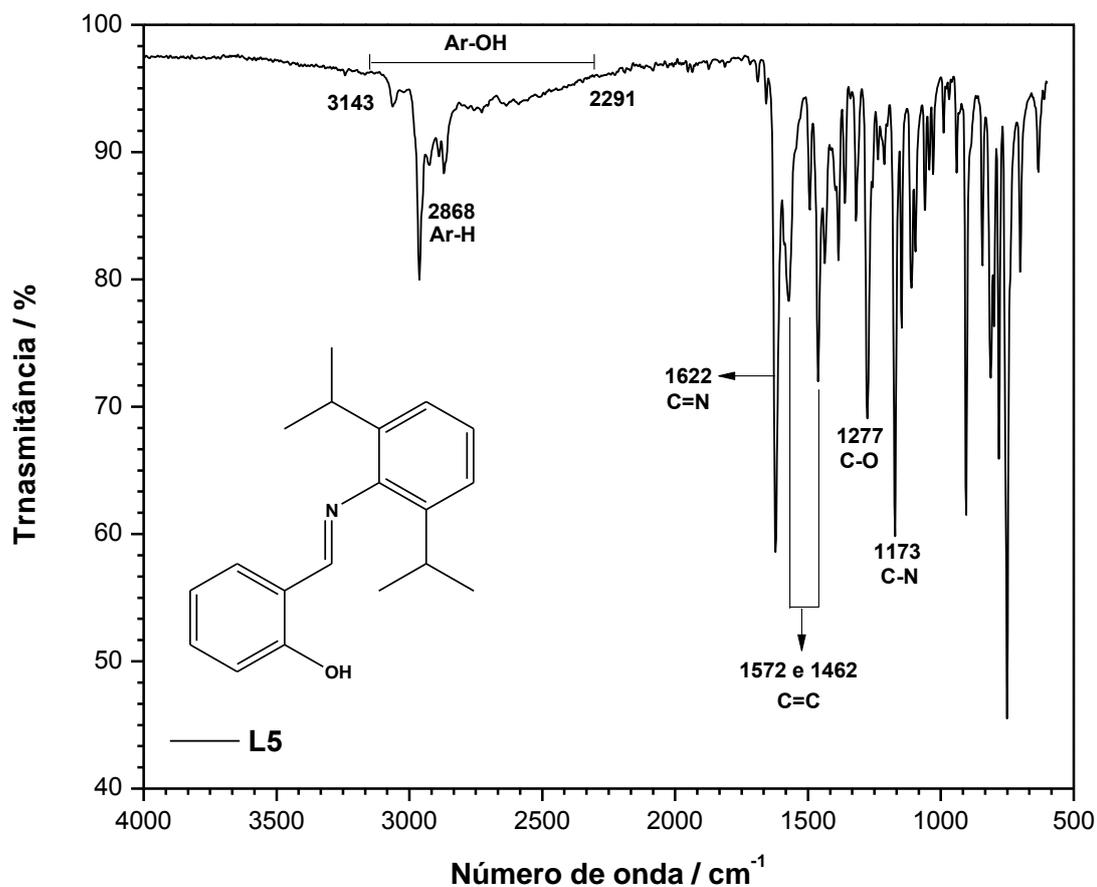
Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o espectro de FTIR por ATR para o ligante L5 (Figura 28) é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1622 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1173 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda larga de baixa intensidade entre $3143\text{-}2291\text{ cm}^{-1}$, a presença de bandas finas presentes nessa região (2868 cm^{-1}) é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e de grupos alquilas substituído no anel aromático, característica de análises por ATR e em 1277 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1572 e 1462 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos. As bandas de relevância para a estrutura do L5 estão atribuídas na Tabela 9 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $3143\text{-}2291\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 2868 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1622 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1572 e 1462 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1277 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1173 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 782 e 751 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído).

Uma comparação entre as estruturas dos ligantes L3, L4 e L5, observa-se que eles possuem os mesmos substituintes nas posições *orto* do anel aromático ligado ao átomo de nitrogênio do grupo imínico. Porém, no anel aromático diretamente ligado ao átomo de carbono do grupo imínico há variação de substituintes para o hidrogênio do L5, na posição *meta* do grupo *terc*-butil, vizinho ao grupo fenol, para o L4 e metil, não vizinho ao grupo fenol, para o L3. A banda característica de $\nu\text{C}=\text{N}$ apresenta maior deslocamento hipsocrômico na sequência L4, L3 e L5. Aparentemente a substituição do anel aromático em questão afeta a intensidade das bandas relacionadas ao grupo fenol, mas não seu deslocamento. O comportamento inverso é observado para a banda referente ao C=N.

Figura 28. Espectro no infravermelho para o ligante L5, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L5, em ATR.

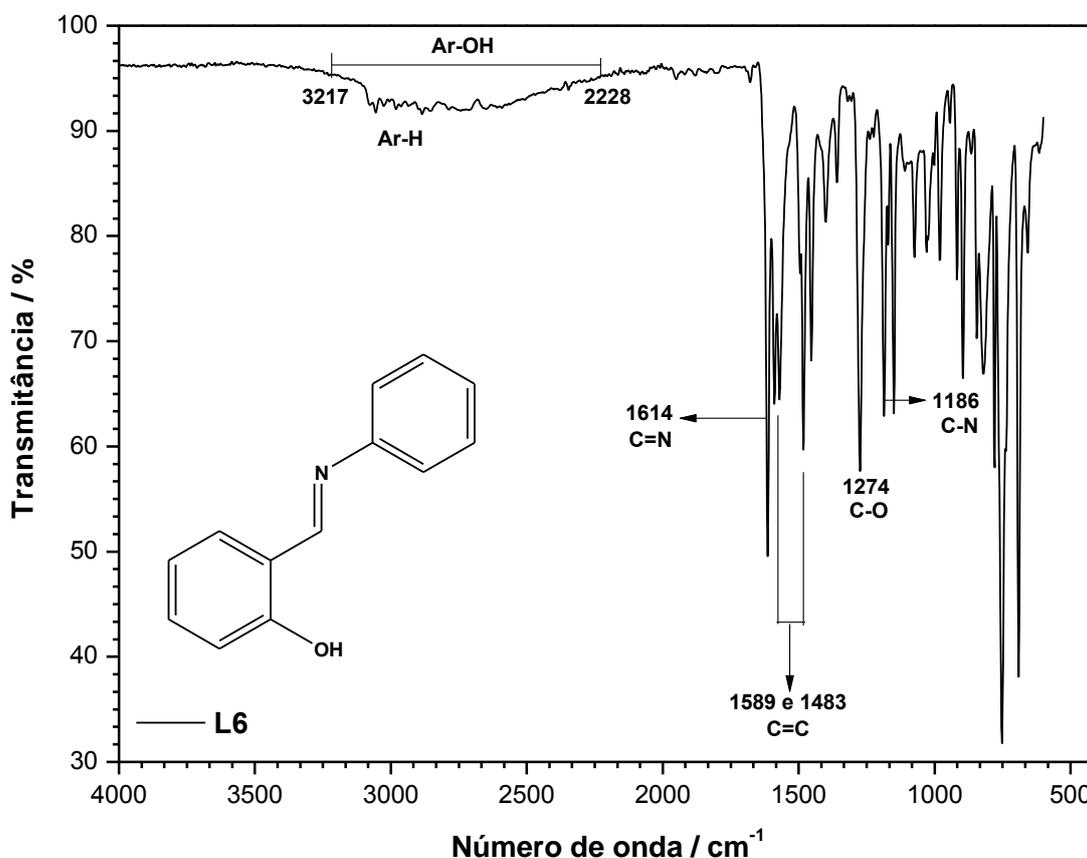
L5 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3143-2291	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2868	Estiramento (ν) Ar-H e CH alquila
1622	Estiramento (ν) de C=N da imina
1572 e 1462	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1277	Estiramento (ν) de C-O
1173	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
782 e 751	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Da análise de FTIR por ATR para o ligante L6 (Figura 29) é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1614 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1186 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) determinado pela banda em aproximadamente $3217\text{-}2228\text{ cm}^{-1}$ de baixa intensidade, característica de análises por ATR, a presença de bandas finas presentes nessa região é oriunda das vibrações de grupos CH em aromáticos e em 1274 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1589 e 1483 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ em anéis aromáticos. As atribuições para as bandas de relevância da estrutura do L6 são apresentadas na Tabela 10 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $3217\text{-}2228\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 1614 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1589 e 1483 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1274 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1186 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 780 e 691 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, aromáticos monosubstituído).

Figura 29. Espectro no infravermelho para o ligante L6, em ATR ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L6, em ATR.

L6 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3217-2228	Estiramento (ν) O-H (fenol)
1614	Estiramento (ν) de C=N da imina
1589 e 1483	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1274	Estiramento (ν) de C-O
1186	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
780 e 691	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (monosubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

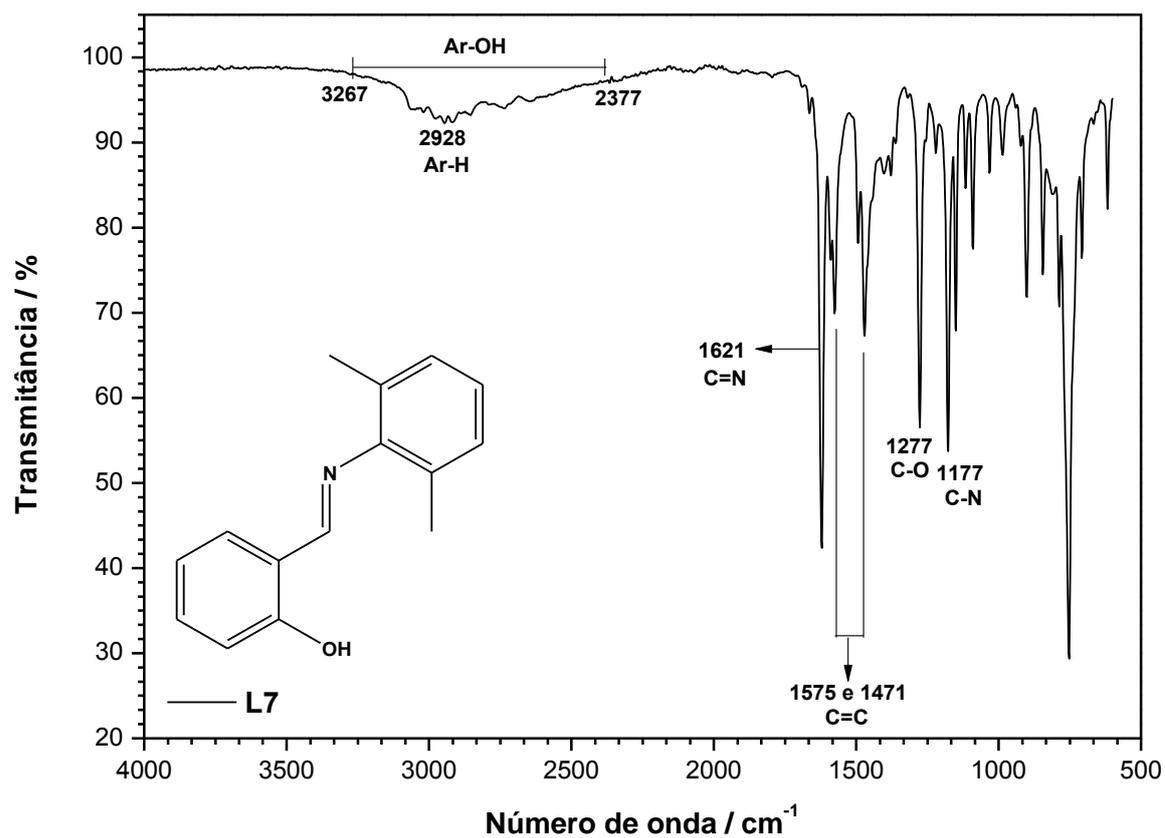
Pela análise de FTIR por ATR para o ligante L7 (Figura 30) foi confirmada a formação do composto imínico característico pela presença das bandas em 1621 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e em 1177 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) determinado pela banda em aproximadamente $3267\text{-}2377 \text{ cm}^{-1}$ de baixa intensidade, característica de análises por ATR, a presença de bandas finas presentes nessa região (2928 cm^{-1}) é oriunda de vibrações de grupos CH em aromáticos e alquilas e em 1277 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1575 e 1471 cm^{-1} a evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{N}$ acopladas. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L7 estão atribuídas na Tabela 11 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): $3267\text{-}2377 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 2928 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1621 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1575 e 1471 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1277 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1177 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 753 e 707 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído).

Em comparação entre os resultados obtidos para os ligantes L5, L6 e L7, verifica-se que estes não possuem substituintes no anel aromático diretamente ligado ao átomo de carbono do grupo imínico, variando a presença de substituintes para os átomos de hidrogênio nas posições *orto* do anel aromático diretamente ligado ao átomo de nitrogênio do grupo imínico do L6 para os grupos *iso*-propil no L5

e metil no L7. Aparentemente, a geometria proporcionada por substituintes mais volumosos tende a aumentar o deslocamento hipsocrômico da banda relativa $\nu\text{C}=\text{N}$, pela ausência ou diminuição no volume dos grupos substituintes.

Figura 30. Espectro no infravermelho para o ligante L7, em ATR ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 11. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L7, em ATR.

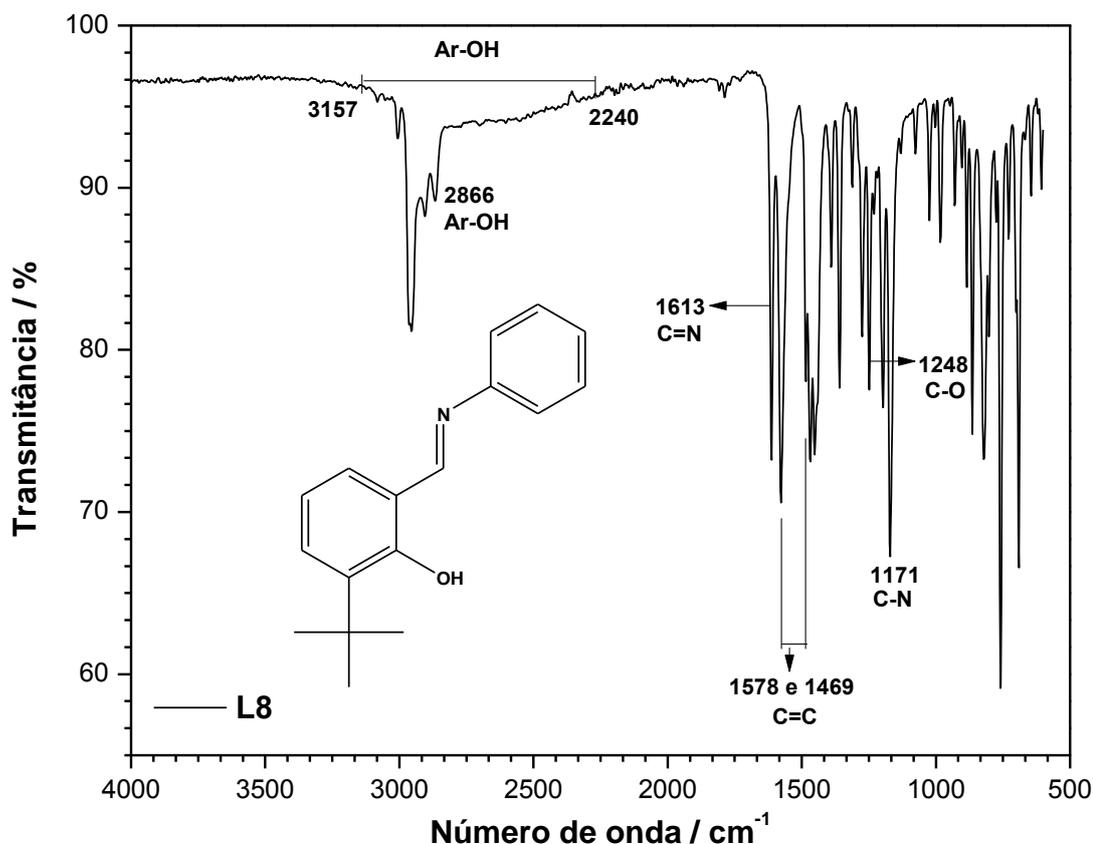
L7 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3267-2377	Estiramento (ν) O-H (aromático)
2928	Estiramento (ν) O-H (aromático)
1621	Estiramento (ν) de C=N da imina
1575 e 1471	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1277	Estiramento (ν) de C-O
1177	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
753 e 707	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Pela análise do espectro de FTIR por ATR para o ligante L8 (Figura 31) é evidenciada a formação do composto imínico característico da presença da banda em 1613 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1171 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) determinado pela banda de baixa intensidade em $3157\text{-}2240 \text{ cm}^{-1}$ (característica de análises por ATR), a presença de bandas finas presentes nessa região (2866 cm^{-1}) é oriunda de vibrações de grupos CH em aromáticos e alquilas e em 1248 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1578 e 1469 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{N}$ com acoplamento. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L8 estão atribuídas na Tabela 12 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): $3157\text{-}2240 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 2866 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$); 1613 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1578 e 1469 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1248 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1171 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 759 e 691 cm^{-1} ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído).

Figura 31. Espectro no infravermelho para o ligante L8, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 12. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L8, em ATR.

L8 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3157-2240	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2866	Estiramento (ν) Ar-H e CH alquila
1613	Estiramento (ν) de C=N da imina
1578 e 1469	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1248	Estiramento (ν) de C-O
1171	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
759 e 691	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

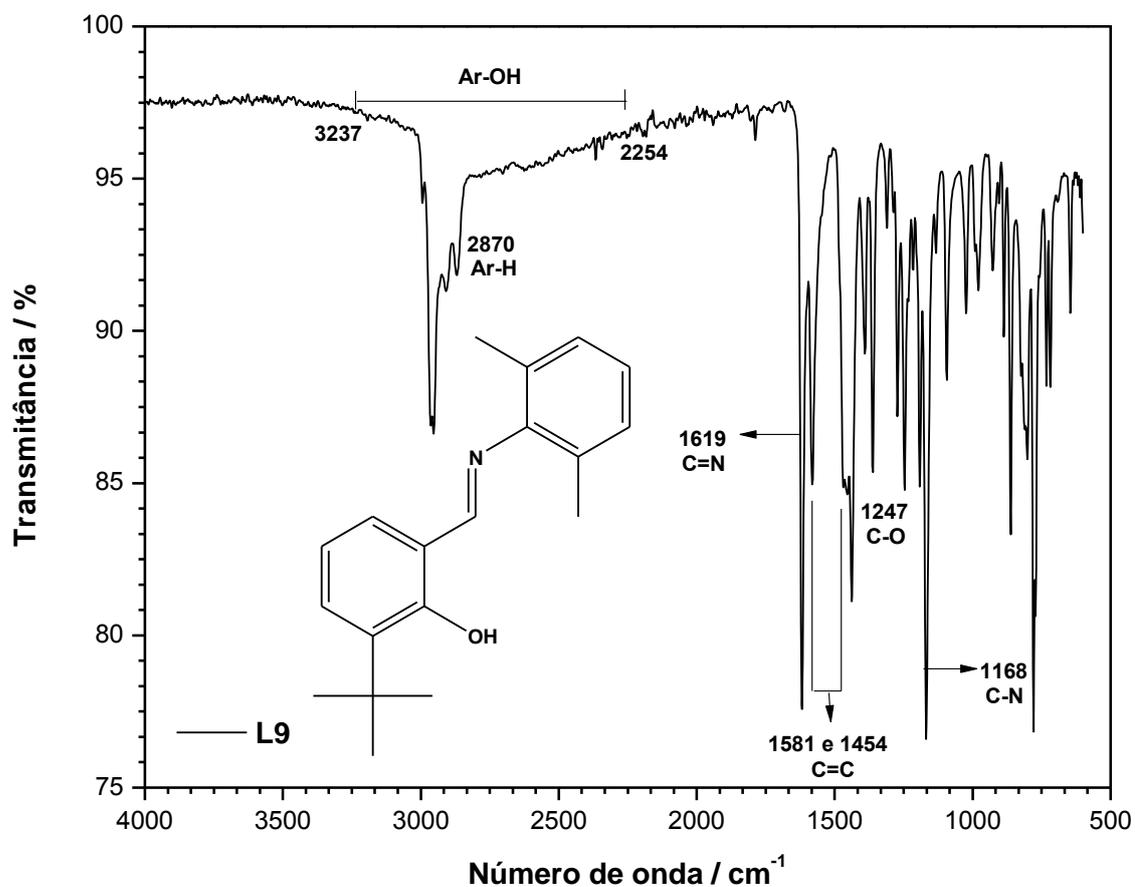
Analisando o espectro de FTIR por reflectância total atenuada (ATR) para o ligante L9 (Figura 32) é evidenciada a formação do composto imínico característico

da presença da banda em 1619 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1168 cm^{-1} característica do estiramento C-N. Ainda nas regiões 1581 e 1454 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ de aromáticos. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda de baixa intensidade em $3237\text{-}2254\text{ cm}^{-1}$ (característica de análises por ATR), a presença de bandas finas presentes nessa região (2870 cm^{-1}) é oriunda de vibrações de grupos CH em aromáticos e alquilas e em 1247 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Tabela 13 resume as atribuições das principais bandas para a estrutura do L9 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $3237\text{-}2254\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, fenol); 2870 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$); 1619 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1581 e 1454 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1247 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1168 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 779 ($\delta=\text{C-H}$, aromáticos 1,2 e 3 trissubstituído).

Comparando os ligantes L4, L8 e L9, todos apresentando o substituinte *terc*-butil na posição meta do anel aromático ligando ao carbono da imina, diferindo entre si quando aos substituintes do anel aromático diretamente ligado ao nitrogênio imínico, posições *orto iso*-propil para L4 e *metil* para L9, foi observado deslocamento inverso em relação à banda referente ao grupo imina (C=N) na comparação entre os ligantes L5, L6 e L7, diminuição do deslocamento hipsocrômico da banda relativa $\nu\text{C}=\text{N}$, pela ausência ou diminuição no volume dos grupos substituintes.

Figura 32. Espectro no infravermelho para o ligante L9, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 13. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L9, em ATR.

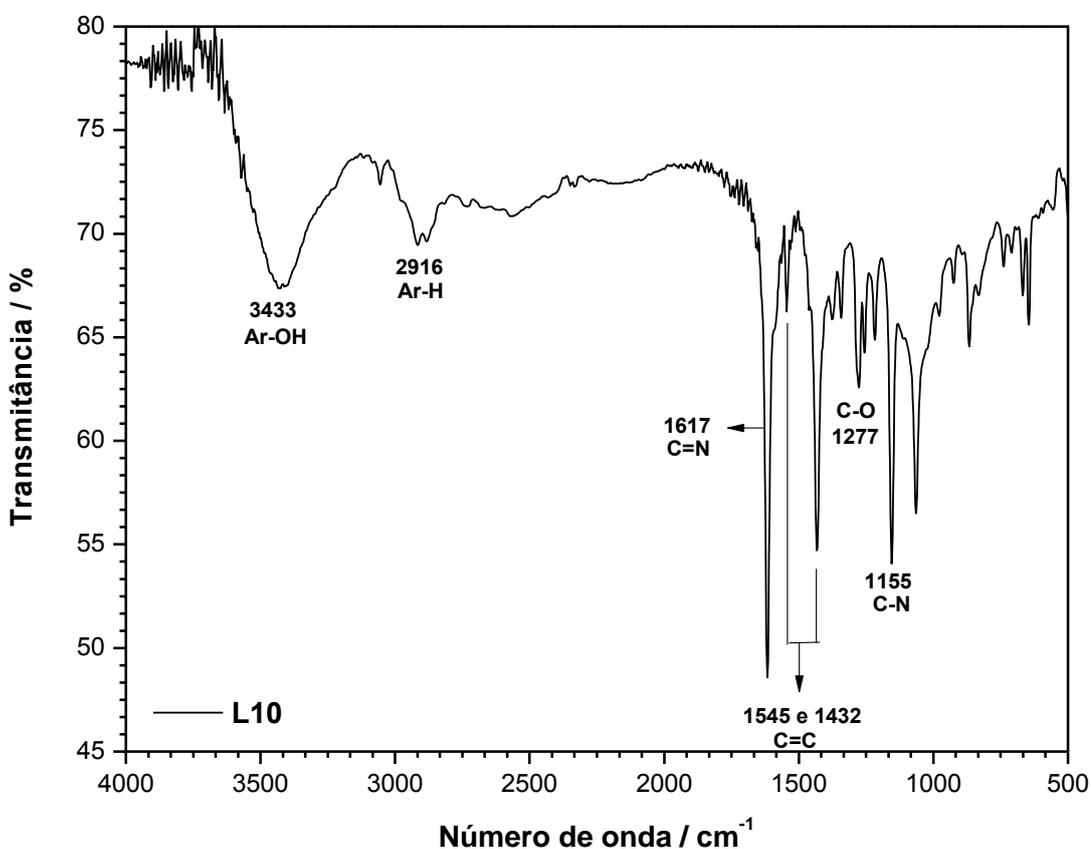
L9 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3237-2254	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2870	Estiramento (ν) Ar-H e CH alquila
1619	Estiramento (ν) de C=N da imina
1581 e 1454	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1247	Estiramento (ν) de C-O
1168	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
779	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o espectro de FTIR em KBr, para o ligante L10 (Figura 33) é evidenciada a formação do composto imínico pela presença da banda em 1617 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1155 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) determinado pela banda em aproximadamente 3433 cm^{-1} de média intensidade, com formação de ligação de hidrogênio intermolecular, a respeito dessa região sua característica pode também ser atribuída a presença de água no KBr para preparação da amostra. Nas regiões 1545 e 1432 cm^{-1} há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$. É importante ressaltar a possibilidade de acoplamento das bandas C=N e C=C nestas últimas regiões. Ainda na região de 1277 cm^{-1} é determinado o estiramento C-O de fenol. Estas e outras bandas de relevância para a estrutura do L10 estão atribuídas na Tabela 14 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (KBr, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): 3433 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 2916 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$); 1617 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1545 e 1432 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1277 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol); 1155 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 654 cm^{-1} ($\nu\text{C-I}$).

Figura 33. Espectro no infravermelho para o ligante L10, em KBr ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 14. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L10, em KBr.

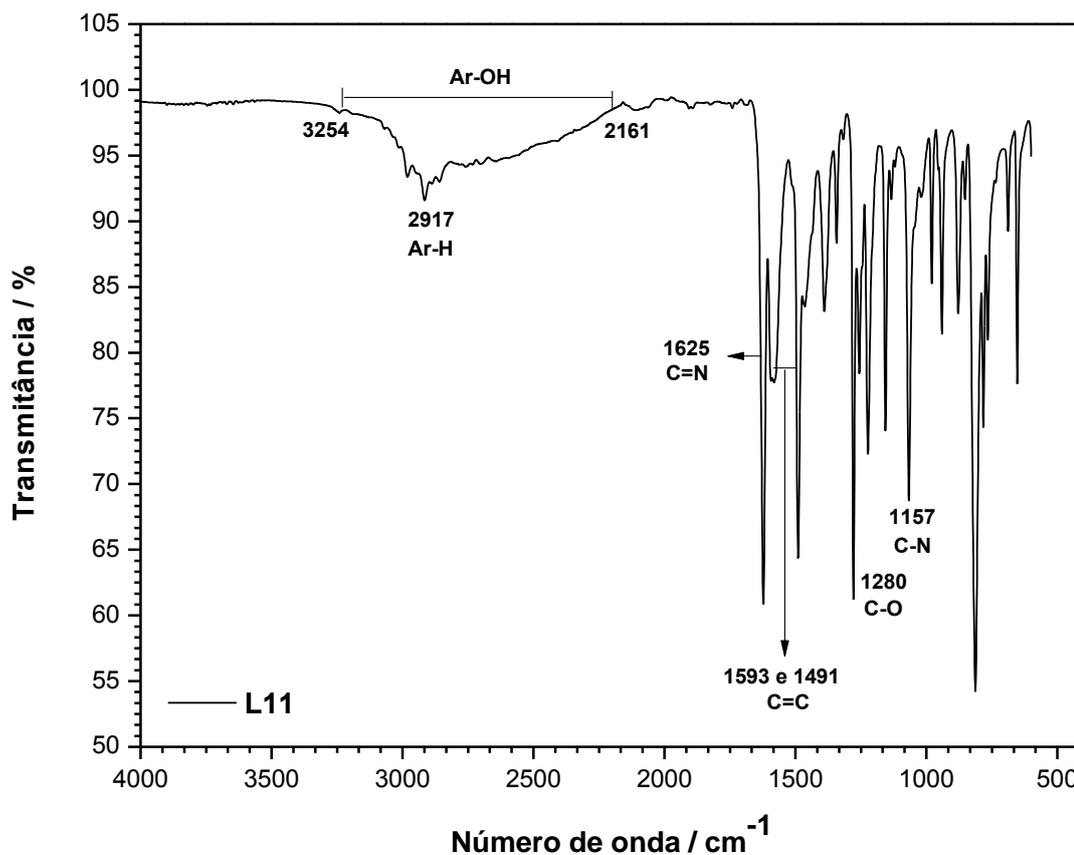
L10 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3433	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2916	Estiramento (ν) Ar-H
1617	Estiramento (ν) de C=N da imina
1545-1432	Estiramento (ν) C=C
1277	Estiramento (ν) de C-O (fenol)
1155	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
654	Estiramento (ν) de C-I

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o espectro de FTIR por ATR para o ligante L11 (Figura 34) é evidenciada a formação do composto imínico pela presença da banda em 1625 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e também a banda em 1157 cm^{-1} característica do estiramento C-N. O grupo fenol ($\nu\text{Ar-OH}$) é determinado pela banda em aproximadamente $3254\text{-}2161 \text{ cm}^{-1}$ de média intensidade (característica de análises por ATR), a presença de bandas finas presentes nessa região (2917 cm^{-1}) é oriunda de vibrações de grupos CH em aromáticos e alquilas e em 1280 cm^{-1} estiramento C-O fenólico, característico de bases de Schiff (KOVACIC, 1967). Ainda nas regiões 1593 e 1491 cm^{-1} , há evidência de bandas características de $\nu\text{C}=\text{C}$ em aromáticos. As bandas de relevância para a estrutura do L11 estão atribuídas na Tabela 15 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): $3254\text{-}2161 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, aromáticos); 2917 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$); 1625 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1593 e 1491 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1280 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol) e 1157 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$).

Figura 34. Espectro no infravermelho para o ligante L11, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 15. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para o ligante L11, em ATR.

L11 Absorção / cm^{-1}	Atribuições
3254-2161	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2917	Estiramento (ν) Ar-H (aromático)
1625	Estiramento (ν) de C=N da imina
1593 e 1491	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1280	Estiramento (ν) de C-O (fenol)
1157	Estiramento (ν) C-N (C aromático)

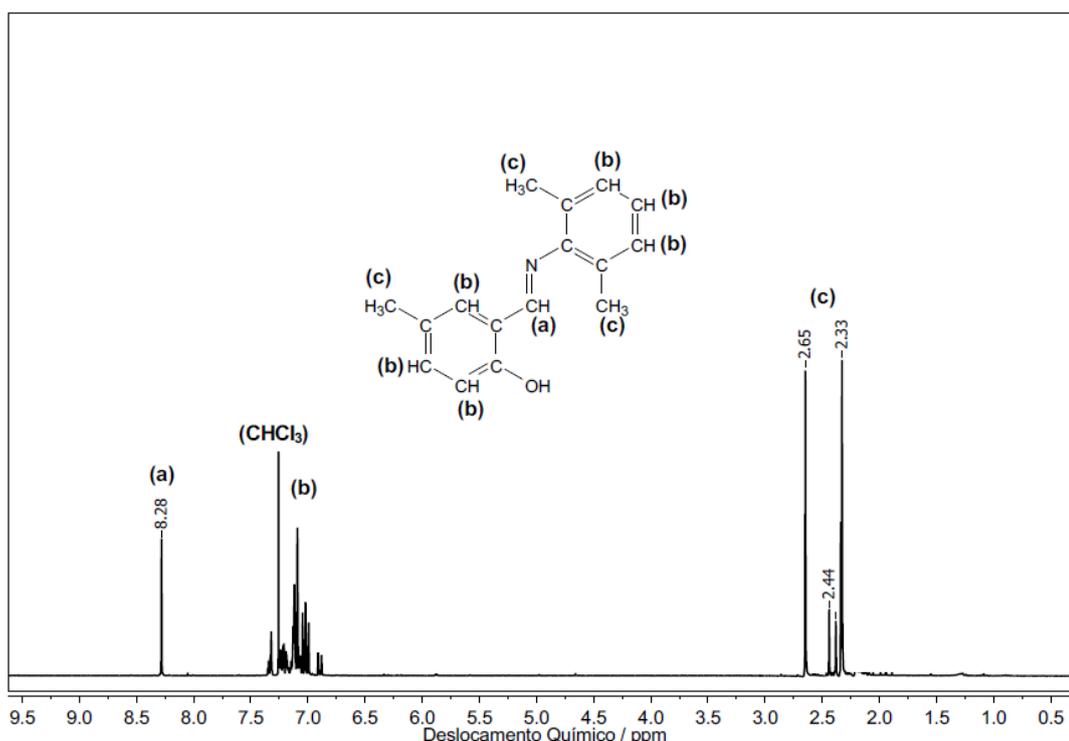
Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.3 Ressonância magnética nuclear de ^1H (^1H NMR)

Por meio da análise de ressonância magnética nuclear qualitativa de ^1H é possível verificar a formação do composto imínico característico do deslocamento químico do hidrogênio ligado diretamente ao carbono da imina entre 8,0–8,5 ppm. Outra região de interesse é a referente ao grupo fenol (Ar-OH), entre 5,5–6,0 ppm porém por possuir fácil protonação em solventes como clorofórmio muitas vezes é observado em regiões próximas a 10 ppm ou até mesmo não são visíveis, podendo estar acoplada ao pico do solvente. Além de observar aspectos estruturais da molécula formada pelo substituinte, é possível aferir concepções a respeito da pureza do material sintetizado.

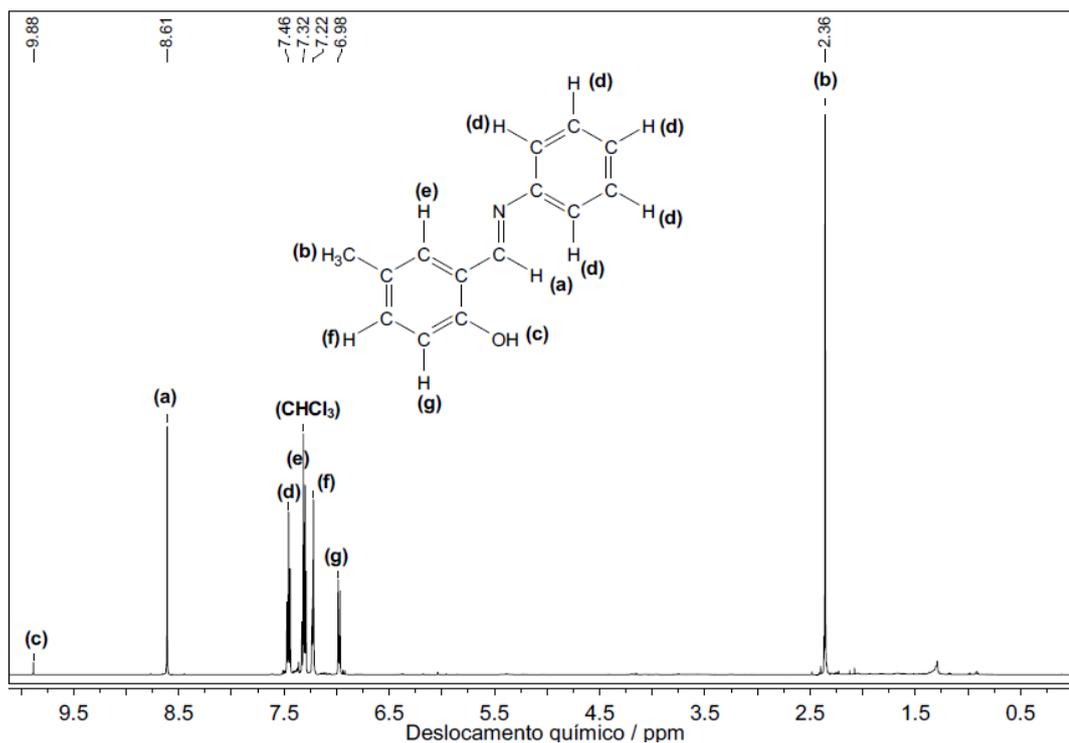
Nas Figuras 35-45 estão apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H com as referentes atribuições, para os ligantes preparados.

Figura 35. Espectro de ^1H NMR do ligante L1 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



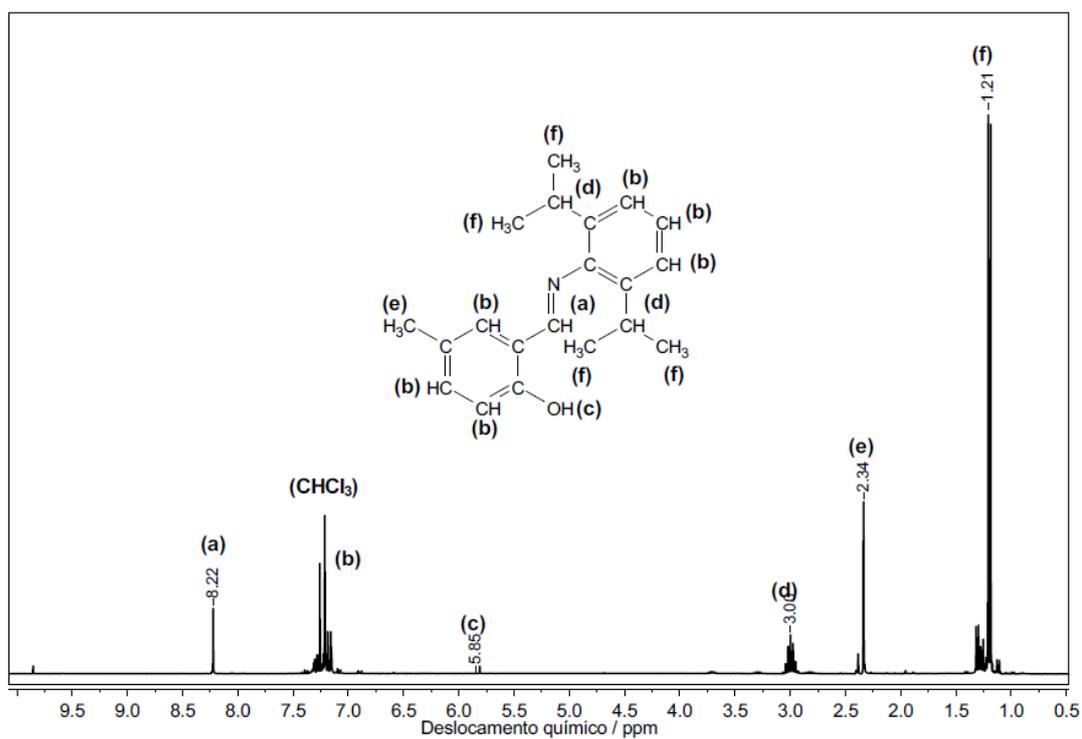
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 36. Espectro de ^1H NMR do ligante L2 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



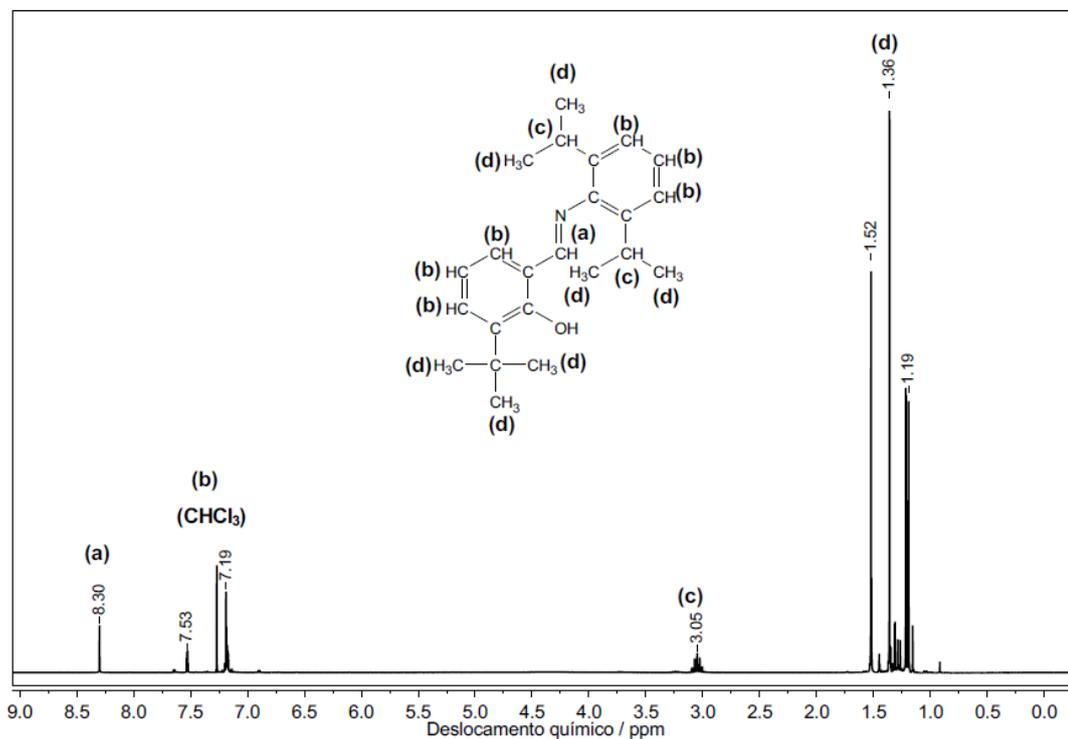
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 37. Espectro de ^1H NMR do ligante L3 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



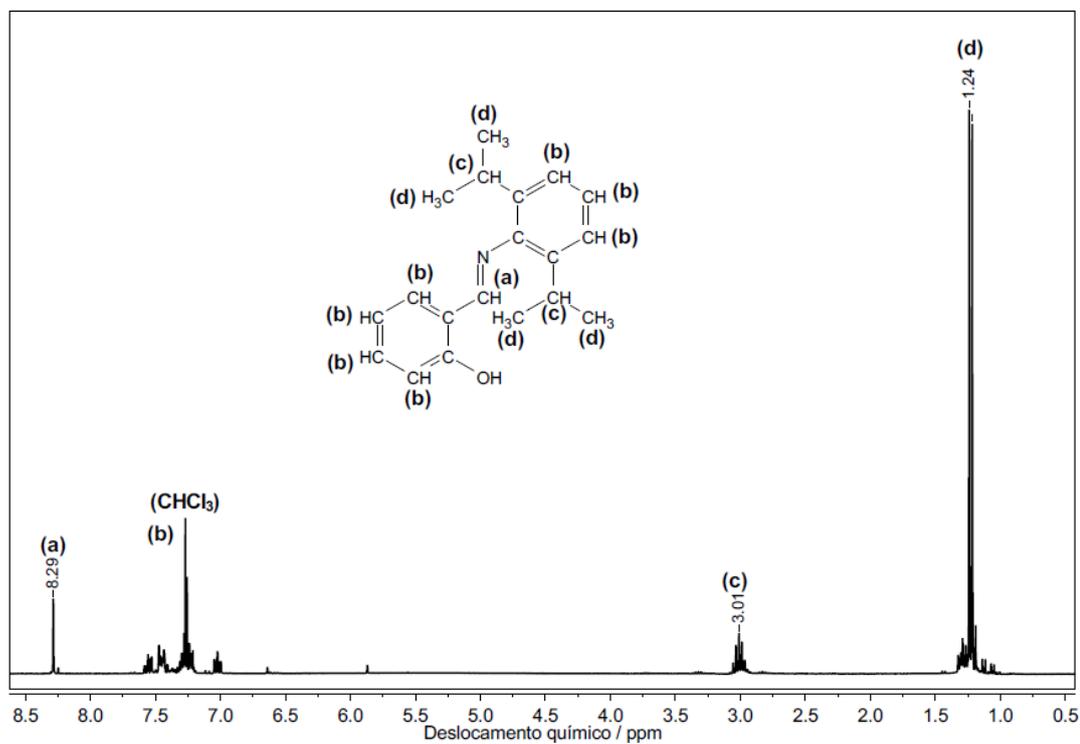
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 38. Espectro de ^1H NMR do ligante L4 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



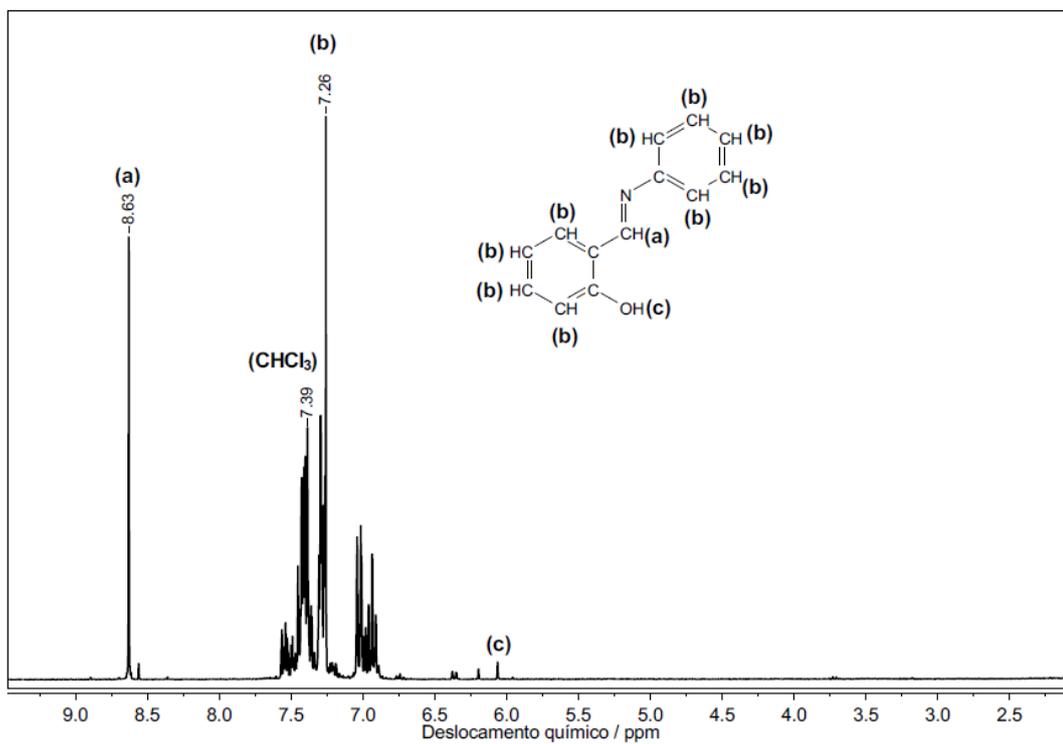
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 39. Espectro de ^1H NMR do ligante L5 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



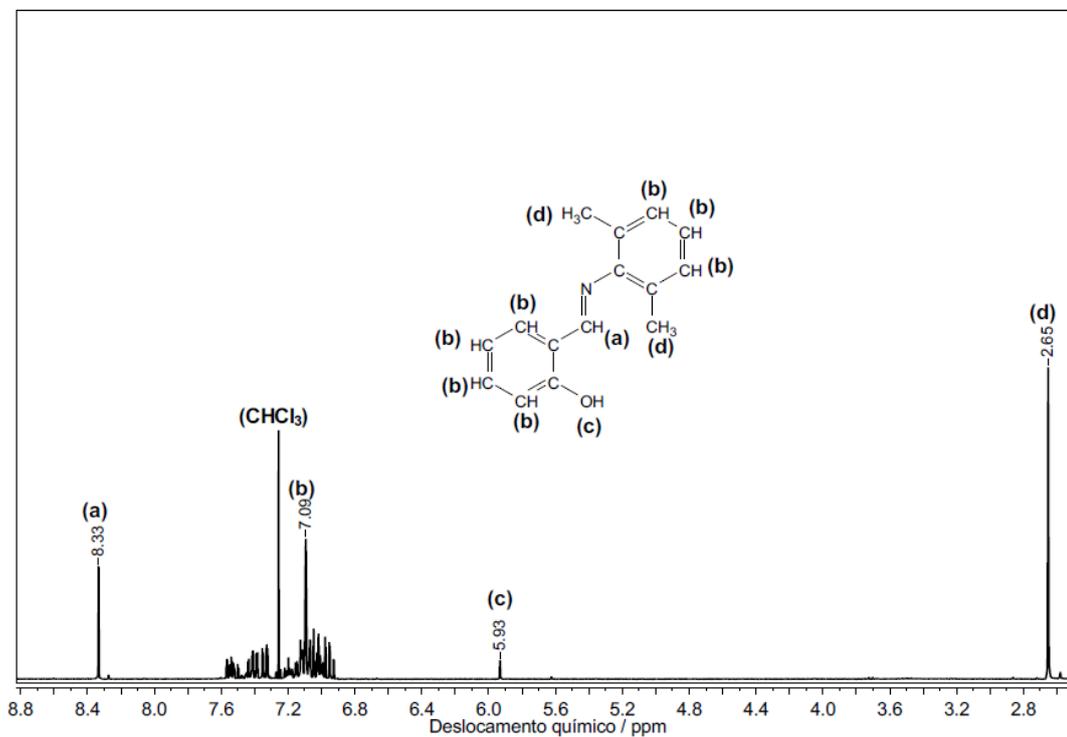
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 40. Espectro de ^1H NMR do ligante L6 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



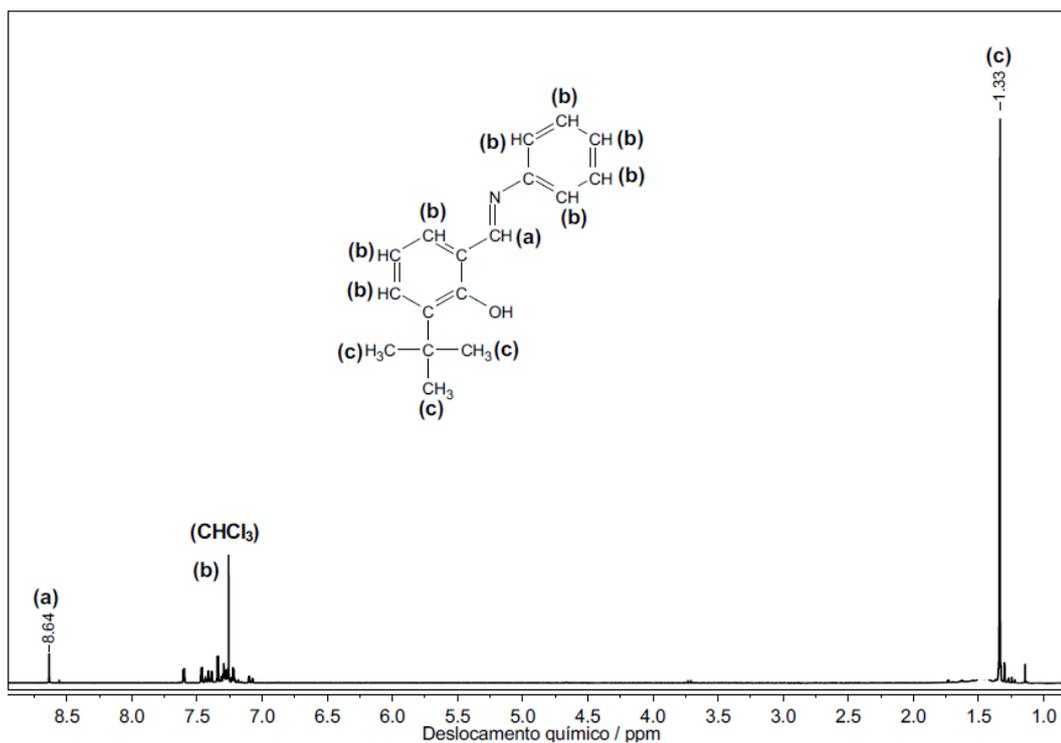
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 41. Espectro de ^1H NMR do ligante L7 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



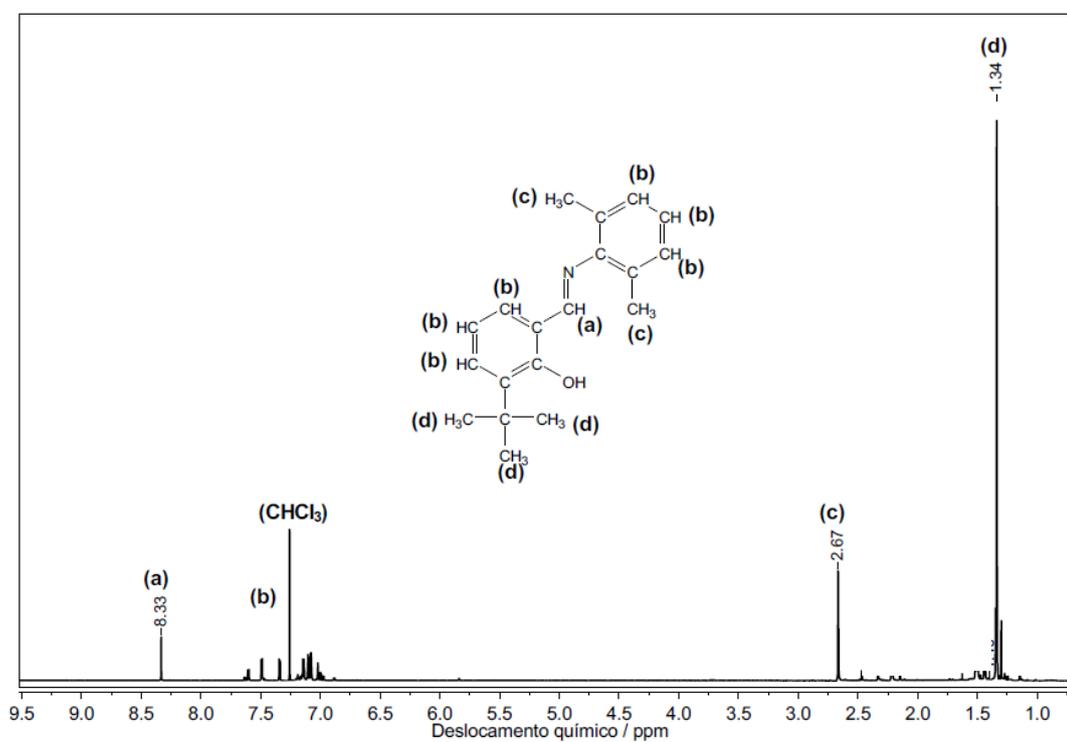
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 42. Espectro de ^1H NMR do ligante L8 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



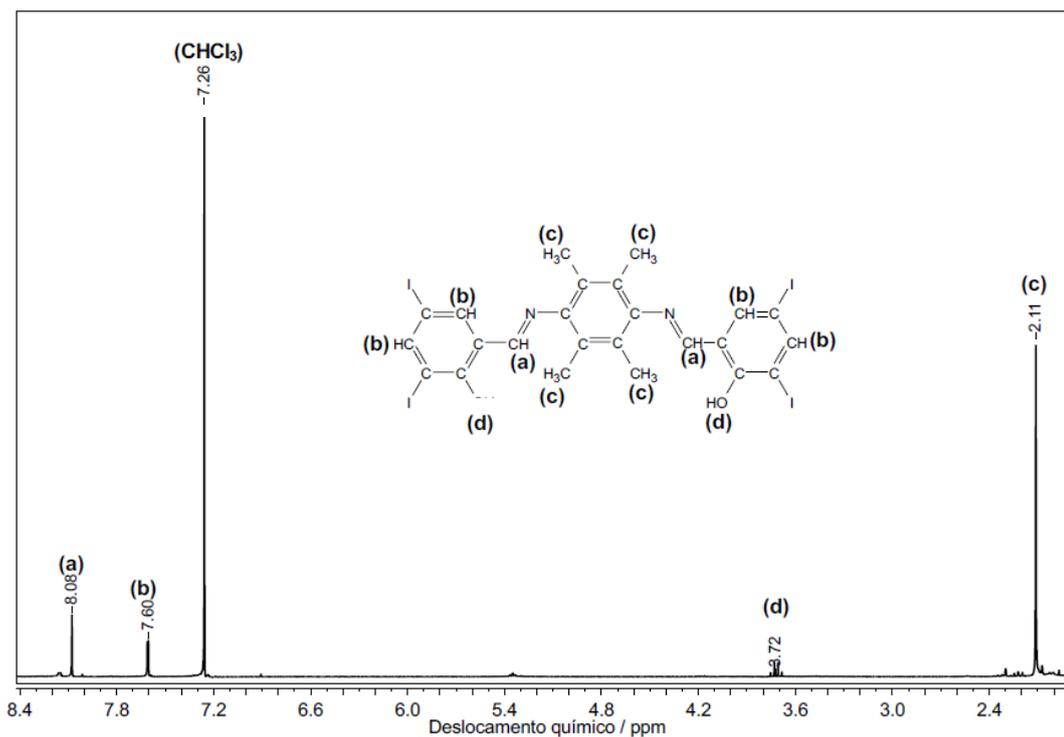
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 43. Espectro de ^1H NMR do ligante L9 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



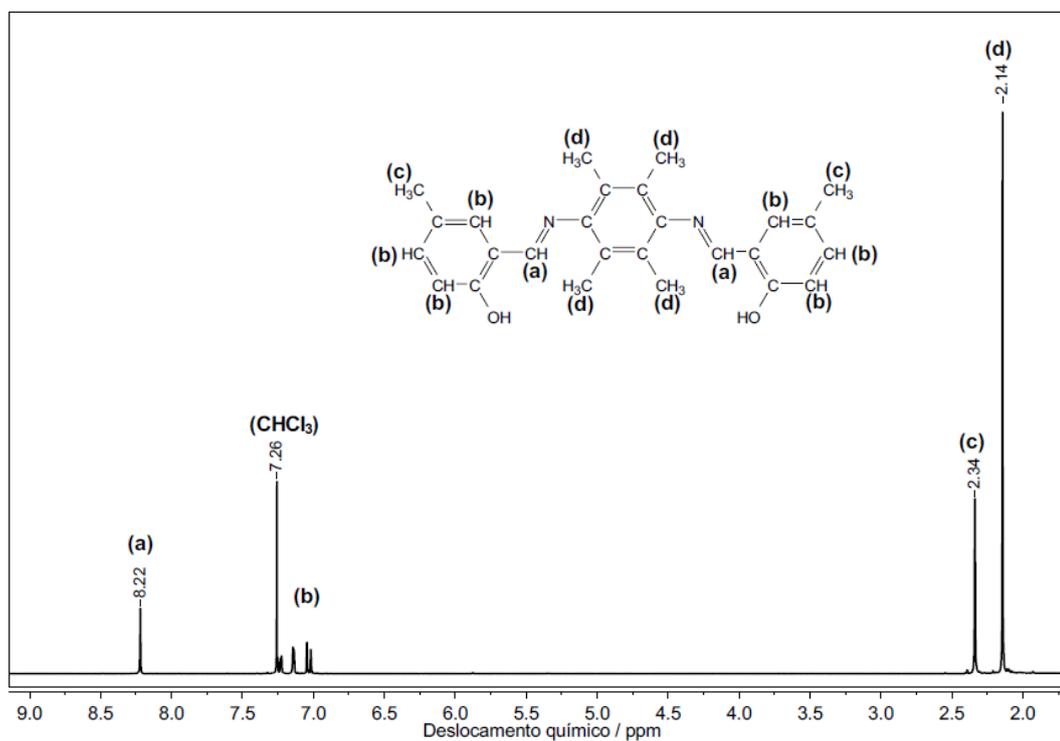
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 44. Espectro de ^1H NMR do ligante L10 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 45. Espectro de ^1H NMR do ligante L11 (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).



Fonte: Elaborado pela autora.

Os espectros de ressonância magnética nuclear ^1H foram utilizados como método qualitativo, porém é possível observar a formação do grupamento imínico de interesse em todos os espectros e pelo que foi comentado anteriormente não foi possível verificar o deslocamento químico referente ao grupo Ar-OH. Também é evidenciado que os ligantes aqui preparados apresentaram considerável pureza, evidenciada pela ausência de picos relativos às estruturas dos reagentes. Assim, temos:

L1: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,28 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,5-6,8 (m, ArH) e δ_{H} 2,33 (s, $3\times\text{CH}_3$).

L2: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 9,88 (s, Ar-OH); δ_{H} 8,61 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,5-6,9 (m, ArH) e δ_{H} 2,36 (s, CH_3).

L3: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,22 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,5-7,0 (m, ArH); δ_{H} 5,85 (s, OH-Ar); δ_{H} 3,3-2,7 (m, CH-*iso*); δ_{H} 2,34 (s, CH_3 -Ar); e δ_{H} 1,21 (s, $4\times\text{CH}_3$).

L4: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,30 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,5-7,0 (m, ArH); δ_{H} 3,05 (m, CH-*iso*) e δ_{H} 1,52-1,0 (s, CH_3).

L5: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,29 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,8-7,0 (m, ArH); δ_{H} 3,01 (m, CH-*iso*) e δ_{H} 1,24 (s, CH_3).

L6: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,63 (s, 1H, CH=N) e δ_{H} 7,7-6,8 (m, ArH).

L7: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,33 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,6-7,0 (m, ArH); δ_{H} 5,93 (s, OH-Ar) e δ_{H} 2,65 (s, CH_3 -Ar).

L8: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,65 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,7-7,0 (m, ArH); e δ_{H} 1,33 (s, $3\times\text{CH}_3$).

L9: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,33 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,7-7,0 (m, ArH); δ_{H} 2,67 (s, CH_3 -Ar); e δ_{H} 1,34 (s, $3\times\text{CH}_3$).

L10: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,8 (s, 2H, CH=N); δ_{H} 7,24-7,05 (m, 4H, ArH); δ_{H} 2,11 (s, $4\times\text{CH}_3$).

L11: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{H} 8,22 (s, 1H, CH=N); δ_{H} 7,3-7,0 (m, ArH); δ_{H} 2,34 e 2,14 (s, CH_3).

A Tabela 16 apresenta os valores de deslocamento específico para os grupos imínicos dos ligantes de modo a serem comparados mais facilmente.

Tabela 16. Deslocamentos químicos referentes ao hidrogênio do grupo imínico para os ligantes sintetizados.

Ligante	Deslocamento do hidrogênio referente ao grupo imínico / ppm
L1	8,28
L2	8,61
L3	8,22
L4	8,30
L5	8,29
L6	8,63
L7	8,33
L8	8,64
L9	8,33
L10	8,08
L11	8,22

Da comparação dos deslocamentos referentes ao átomo de hidrogênio do grupo imina, é possível aferir relações sobre o deslocamento de densidade eletrônica para este grupamento, visto que quanto mais desprotegido ou disponível o hidrogênio estiver maior será o deslocamento para maiores valores de ppm no espectro (região de baixo campo). Assim, observa-se que o ligante L10 é o que provavelmente apresenta menor densidade eletrônica no grupo imínico, sendo o seu deslocamento químico para menores valores de ppm do espectro quando comparado aos demais. Por possuir grupos desativadores em sua estrutura, a necessidade de doação eletrônica em direção aos anéis aromáticos é maior, o que diminui a densidade eletrônica no grupo imínico.

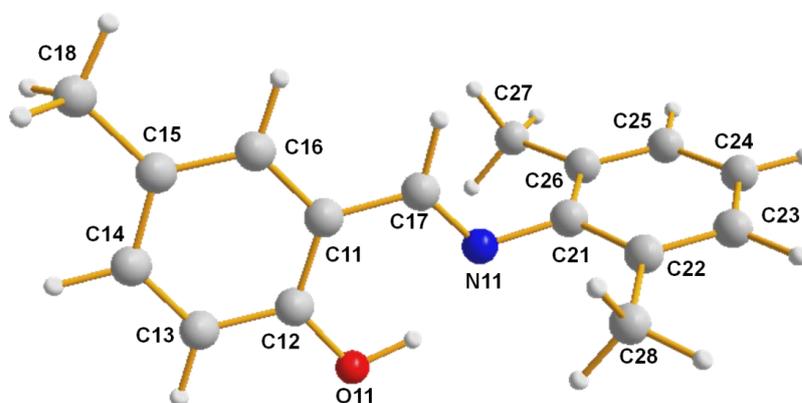
Os ligantes que apresentaram maiores valores de deslocamento químico são, portanto, os que contribuem para o aumento de densidade eletrônica no grupo imínico, os ligantes L8, L6 e L2, que possuem em comum a característica de não apresentarem substituições no anel aromático diretamente ligado ao nitrogênio do grupo imina, variando as substituições no anel aromático diretamente pela ligação ao carbono da imina. O ligante L8 é o que apresenta o substituinte *terc*-butil *orto* ao último grupo citado, evidenciando a alta influência de grupos volumosos nessa região.

5.1.4 Cálculos computacionais (DFT) e cristalografia por difração de Raios X

Nas Figuras 46 e 47 podem ser visualizadas as representações geométricas otimizadas, empregando o método DFT/B3LYP, para os ligantes L1 e L2, respectivamente, e nas Tabelas 17 e 18 estão alocados os principais ângulos e distâncias de ligações químicas encontradas para as moléculas citadas.

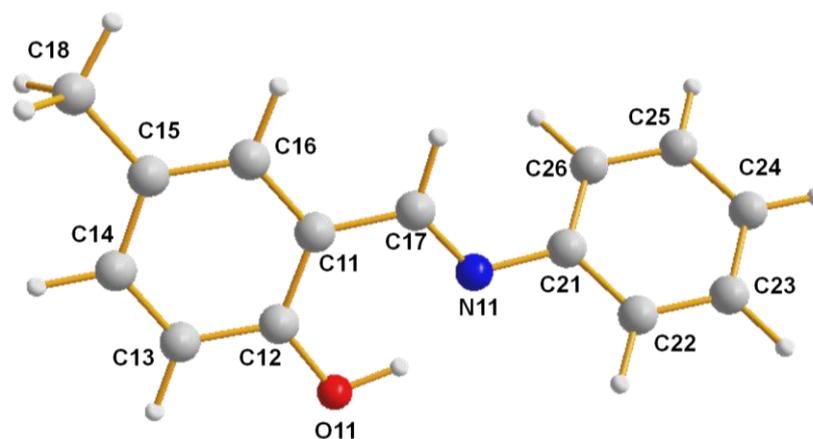
O objetivo do estudo teórico dos compostos sintetizados neste trabalho ajuda a prever o comportamento dos ligantes para o propósito desejado, bem como a corroboração de obtenção de compostos em sínteses dos complexos.

Figura 46. Estrutura molecular otimizada para o ligante L1 em nível B3LYP/6-311G**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 47. Estrutura molecular otimizada para o ligante L2 em nível B3LYP/6-311G**.



Fonte: Elaborado pela autora.

É importante ressaltar que as estruturas otimizadas não apresentaram frequência vibracional imaginária validando as estruturas como poços de energia potencial e, portanto, como estruturas estáveis (MORGON, COUTINHO, 2007).

Na literatura de química básica (KOTZ, 2016) é possível encontrar os comprimentos médios de ligações químicas simples e múltiplas, por exemplo: C-N: 1,47 Å; C=N: 1,27 Å; C-O: 1,43 Å; e C-C: 1,54 Å. Em geral, ligações múltiplas são mais curtas que suas respectivas simples. Comparando os resultados obtidos pela otimização das estruturas de L1 e L2 com os dados aqui citados como exemplos, é evidente a corroboração dos resultados computacionais. É interessante notar pelos dados da Tabela 17, que a ligação imínica do ligante L2 é ligeiramente mais curta que a do ligante L1, o que está de acordo com o esperado, visto às substituições que este último ligante possui.

Tabela 17. Principais comprimentos de ligação obtidos das estruturas otimizadas de L1 e L2 por DFT/B3LYP.

Fragmento	Comprimento de ligação / Å	
	L1 (DFT)	L2 (DFT)
C17-N11 (ligação imínica)	1,284	1,288
C21-N11	1,419	1,408
C12-O11	1,341	1,339
C11-C17	1,452	1,448

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a geometria dos ligantes L1 e L2 em relação ao grupo imina, tem-se que o átomo de nitrogênio em grupos imínicos possui hibridização do tipo sp^2 , como já comentado anteriormente. Este tipo de hibridização é caracterizado por um arranjo triangular, quando considerando os pares de elétrons livres. Assim, espera-se nesse caso um ângulo entre os átomos C=N-C que compõe o grupo imina em torno de 120° , de acordo com a literatura (KLEIN, 2016). Este valor é coerente com os resultados obtidos através dos cálculos computacionais (Tabela 18). Por possuir substituintes mais volumosos próximos a região da imina, espera-se que o ligante L1 sofra maior tensão no ângulo, quando comparado ao L2, o que também foi corroborado pelos cálculos computacionais.

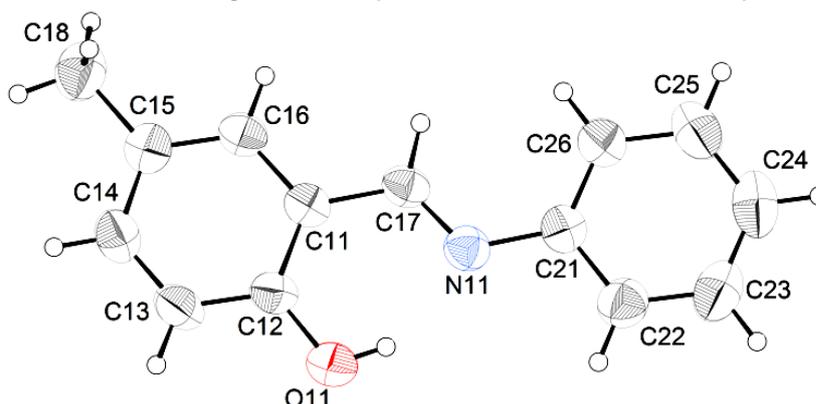
Tabela 18. Principais ângulos de ligação obtidos das estruturas otimizadas de L1 e L2 por DFT/B3LYP.

Fragmento	Ângulos de ligação / °	
	L1 (DFT)	L2 (DFT)
C21-N11-C17	120,85	121,23
N11-C17-C11	122,60	122,47
O11-C12-C11	122,32	122,34
C17-C11-C16	119,80	119,74

Fonte: Elaborado pela autora.

Do ligante L2, também foi obtida a estrutura cristalina via análise de difração de raios X do monocristal (Figura 48).

Figura 48. Estrutura cristalina do ligante L2. Elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.



Fonte: Elaborado por Leonardo da C. Ferreira em colaboração.

A molécula de L2 cristaliza em um grupo de espaço $P2_1/n$ e exibe uma estrutura praticamente plana. Esta alta planaridade da molécula torna o ligante apto a se coordenar ao cátion metálico de Zn(II) (átomos de nitrogênio e oxigênio no mesmo plano) e provavelmente não se observará mudanças da planaridade do ligante quando este estiver coordenado ao cátion metálico. Os anéis aromáticos apresentam pequenos desvios de planaridade (valores de r.m.s abaixo de 0,004 Å e o ângulo diedro entre eles é de 6,327 (0,117)°). Todos os comprimentos de ligação encontram-se dentro das faixas esperadas e os principais parâmetros geométricos encontram-se nas Tabelas 19 e 20 (BRUKER, 2012; WOLFF, et al., 2012).

Tabela 19. Principais comprimentos de ligação exibidos pela estrutura de L2.

Fragmento	Comprimento de ligação / Å
C17-N11 (ligação imínica)	1,280 (1)
C21-N11	1,417 (2)
C12-O11	1,354 (1)
C11-C17	1,447(1)

Fonte: Elaborado por Leonardo da C. Ferreira em colaboração.

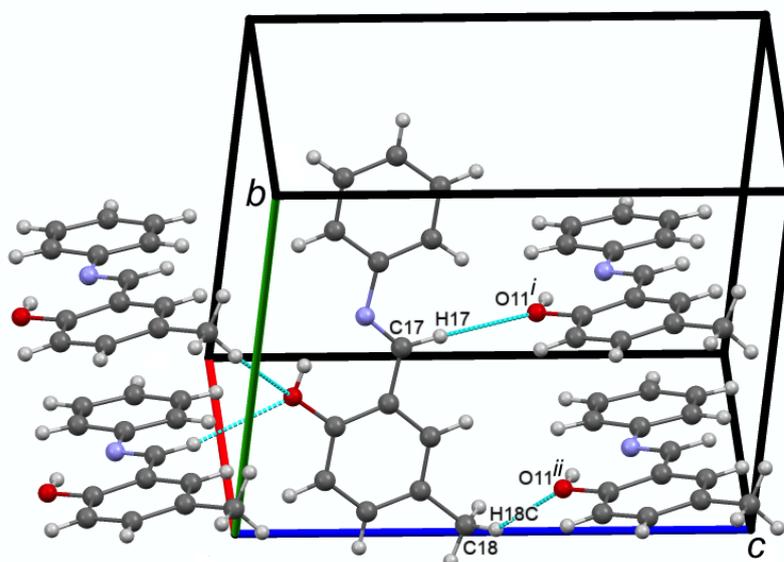
Tabela 20. Principais ângulos de ligação exibidos pela estrutura de L2.

Fragmento	Ângulos de ligação / °
C21-N11-C17	121,86 (1)
N11-C17-C11	121,92 (2)
O11-C12-C11	121,45 (3)
C17-C11-C16	119,89 (1)

Fonte: Elaborado por Leonardo da C. Ferreira em colaboração.

A estrutura supramolecular apresenta interações inter(C17-H17.....O11ⁱ e C18-H18....O11ⁱⁱ) e intramoleculares (O11-H11....N11), cujos parâmetros geométricos podem ser encontrados na Tabela 21. A Figura 49 traz a cela unitária e as interações intermoleculares presentes na estrutura. Sem dúvida alguma, a interação intramolecular O11-H11....N11 desempenha um papel importante na planaridade da molécula.

Figura 49. Representação da cela unitária e das interações intermoleculares. Códigos de simetria: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$.



Fonte: Elaborado por Leonardo da C. Ferreira em colaboração.

Tabela 21. Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares presentes no arranjo supramolecular

D—H...A / Å	D—H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D—H...A / °
O11-11...N11	0,82	1,88	2,607 (2)	147
C17-H17...O11 ⁱ	0,97 (2)	2,63 (2)	3,581 (3)	165 (2)
C18-H18C...O11 ⁱⁱ	0,96	2,77	3,636 (3)	151

Códigos de simetria: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$.

Fonte: Elaborado por Leonardo da C. Ferreira em colaboração.

Comparando os resultados via DFT e XDR de monocristal obtidos para o ligante L2, foram montadas as Tabelas 22 e 23.

Tabela 22. Comparação dos principais comprimentos de ligação exibidos pela estrutura de L2 obtidos por DFT/B3LYP e por difração de raios X de monocristal (XDR).

Fragmento	Comprimento de ligação / Å		
	L2 (XDR)	L2 (DFT)	%Er*
C17-N11 (ligação imínica)	1,280 (1)	1,288	+0,63
C21-N11	1,417 (2)	1,408	-0,64
C12-O11	1,354 (1)	1,339	-1,11
C11-C17	1,447(1)	1,448	+0,07

*Er = erro relativo percentual

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 23. Comparação dos principais ângulos de ligação exibidos pela estrutura de L2 obtidos por DFT/B3LYP e por difração de raios X de monocristal (XDR).

Fragmento	Ângulos de ligação / °		
	L2 (XDR)	L2 (DFT)	%Er*
C21-N11-C17	121,86 (1)	121,23	-0,52
N11-C17-C11	121,92 (2)	122,47	+0,45
O11-C12-C11	121,45 (3)	122,34	+0,73
C17-C11-C16	119,89 (1)	119,74	-0,12

*Er = erro relativo percentual

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados apresentados nas Tabelas 22 e 23 da comparação entre dados de DFT e XRD para o ligante L2 constata a natureza confiável do estudo computacional realizado.

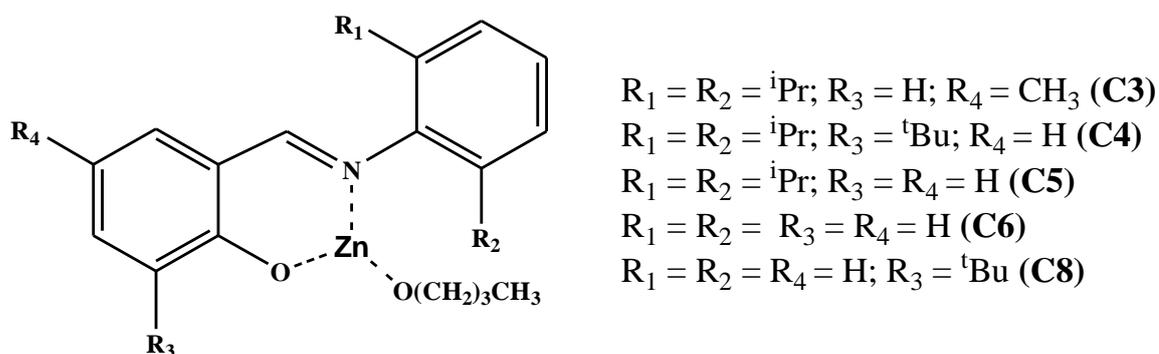
5.2 COMPLEXOS

Os ligantes fenóxi-iminas apresentam grupamentos específicos de modo que podem atuar como bases de Lewis na formação de compostos de coordenação. Os grupos coordenantes a metais são representados pelo nitrogênio da imina, doando o par de elétrons que está disponível (orbital híbrido sp^2) e oxigênio do grupo fenol, este último pela perda do átomo de hidrogênio, formando um fenóxido e depois completando a estabilidade do átomo de oxigênio através de uma ligação ao metal (SHRIVER et al., 2008; MIESSLER et al., 2014).

De acordo com as substituições dos anéis aromáticos que compõem a estrutura dos ligantes, é possível verificar diferentes atuações em relação ao estéreioimpedimento e também ao modo de deslocamento de densidade eletrônica, fatores que influenciam a estabilidade do complexo e também a sua atuação como iniciador de polimerização (RUDIN, CHOI, 2015).

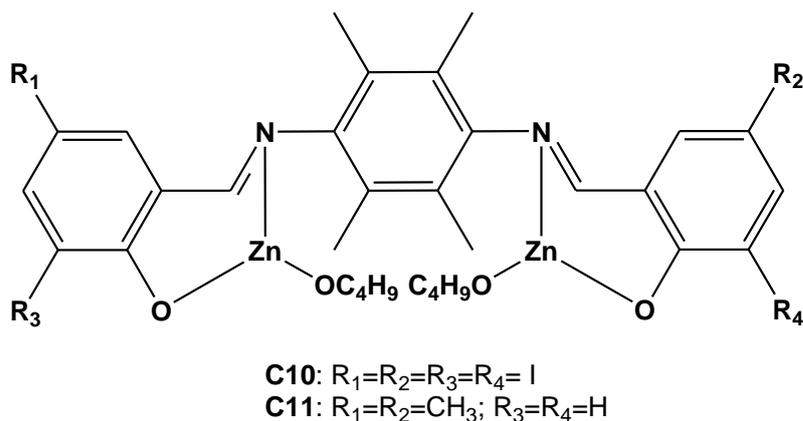
Assim, foram preparados cinco complexos monucleares (Figura 50) e dois complexos binucleares de zinco(II) (Figura 51), cujas estruturas podem ser visualizadas a seguir.

Figura 50. Estruturas propostas para os complexos monometálicos de zinco(II) sintetizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 51. Estruturas propostas para os complexos bimetálicos de zinco(II) sintetizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

A seguir estão descritas as caracterizações realizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H NMR) para os complexos sintetizados e cálculos quânticos computacionais (DFT/B3LYP) para os complexos C1 e C2, mesmo que estes não tenham sido preparados e para os complexos C3, C4, C5, C10 e C11.

5.2.1 Ponto de fusão (M.P.)

Os valores dos pontos de fusão, para os ligantes sólidos, estão alocados na Tabela 24. Através dos resultados é observado que após a complexação o ponto de fusão aumenta como esperado.

Tabela 24. Pontos de fusão dos complexos preparados.

Complexo	Ponto de Fusão / °C	Complexo	Ponto de Fusão / °C
C3	> 300	C8	> 300
C4	> 300	C10	> 300
C5	> 300	C11	> 300
C6	183-184		

Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2 Análise elementar (CHN)

A composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio que compõem a estrutura da molécula foi obtida por análise elementar (CHN) e comparada aos valores calculados esperados, como representado na Tabela 25.

Em geral os resultados apresentados para a análise elementar (CHN) encontram-se de acordo com as estruturas propostas para os complexos.

Tabela 25. Dados da análise elementar (CHN) obtidos para os complexos C3, C4, C5, C6, C10 e C11.

Estrutura	Elemento	%Teórico	%Experimental	%Er*
C3 ZnC ₂₄ H ₃₃ NO ₂	C	66,60	65,0	-2,43
	H	7,63	7,80	1,50
	N	3,24	3,30	1,96
C4 ZnC ₂₇ H ₃₉ NO ₂	C	68,32	69,18	1,32
	H	8,22	8,30	0,30
	N	2,95	3,11	5,18
C5 ZnC ₂₃ H ₃₁ NO ₂	C	65,99	66,20	0,38
	H	7,40	7,20	-3,59
	N	3,36	3,45	3,08
C6 ZnC ₁₇ H ₁₉ NO ₂	C	61,00	63,1	3,33
	H	5,73	5,66	-1,07
	N	4,18	4,17	-0,34
C10 Zn ₂ C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₄ I ₄	C	33,38	33,75	1,10
	H	3,13	3,27	0,04
	N	2,43	2,60	0,06
C11 Zn ₂ C ₃₄ H ₄₄ N ₂ O ₄	C	60,46	60,80	0,57
	H	6,52	6,90	2,01
	N	4,15	4,21	1,26

*Er = erro relativo percentual
Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A confirmação da formação dos complexos através da coordenação do zinco(II) aos grupos nitrogênio da imina e oxigênio (fenóxido) é verificada pelos espectros no infravermelho pelo deslocamento da banda da imina e pela supressão da banda do grupo fenol. Após a coordenação do zinco(II) com o nitrogênio, é possível observar o deslocamento dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ com relação aos ligantes livres e após a complexação. Resíduos de bandas de média intensidade na faixa de 3400 cm^{-1} apresentadas após a complexação podem estar relacionada à presença de umidade referente ao tipo de análise, como é o caso para o C10 (ERBETTA et al., 2011; SILVERSTEIN, 1994, 2012).

Alcóxidos de metal em análises de infravermelho, $\text{M}(\text{OR})_n$ exibem $\nu(\text{CO})$ em aproximadamente 1000 cm^{-1} , caracterizados nos espectros e $\nu(\text{MO})$ de $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, este último de difícil visibilidade devido à faixa das análises aqui realizadas (NAKAMOTO, 2009).

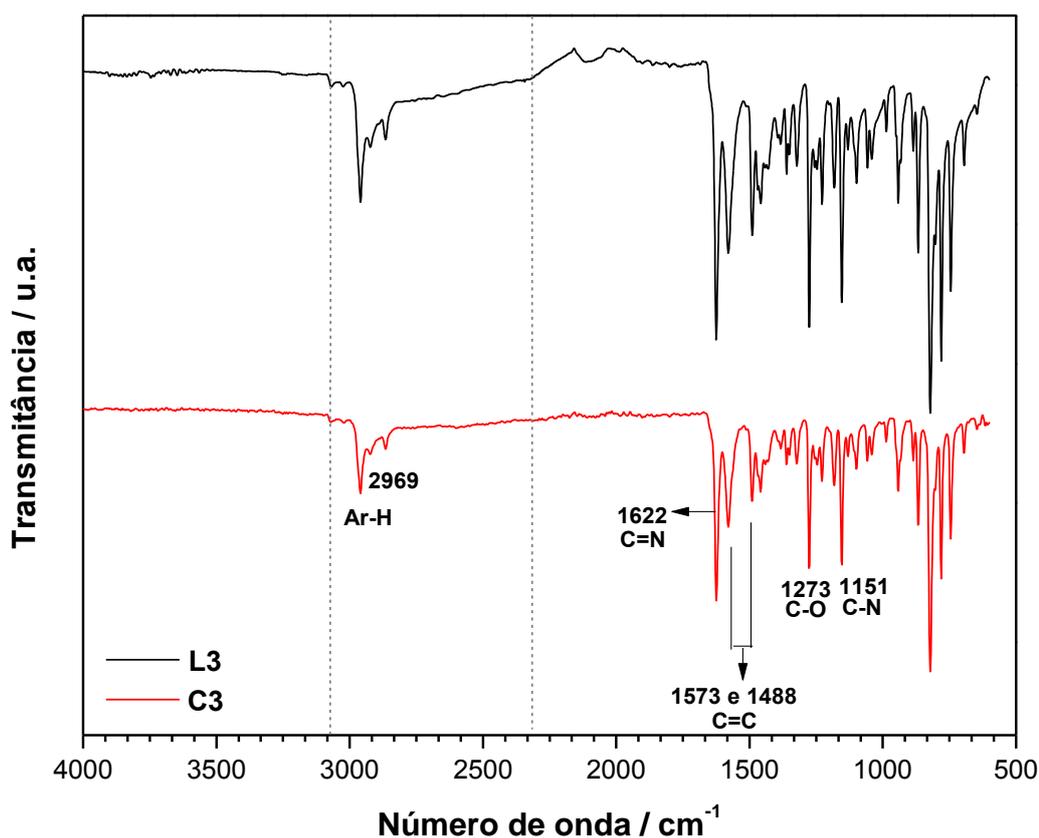
Nas Figuras 52-58 estão apresentados os espectros no infravermelho para os complexos preparados em comparação com os respectivos ligantes e da Tabela 26 a 32 as atribuições para as principais bandas referentes a esta análise em comparação com os respectivos ligantes.

A análise do espectro de FTIR por ATR para o complexo C3 evidenciou êxito na preparação do complexo. No espectro do complexo C3 (Figura 52) foi observada a supressão da banda de absorção em $3169\text{-}2192\text{ cm}^{-1}$ característica do estiramento dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante e ainda foi notado deslocamento de $(-)\text{3 cm}^{-1}$ e diminuição de intensidade da banda de absorção referente a $\nu\text{O-C}$ que pode ser associada a interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. A coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina é destacada pelo deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{C}=\text{N}$ de $(-)\text{3 cm}^{-1}$, para L3 de 1625 cm^{-1} e para C3 de 1622 cm^{-1} ; embora não se observe uma diferença significativa entre as energias de vibração do grupo imínico no ligante livre em comparação ao grupo imínico complexado ao cátion metálico, observa-se uma diminuição da intensidade da absorção do grupo $\text{C}=\text{N}$ no espectro do complexo. A vibração $\nu\text{C}=\text{C}$ de $(-)\text{5 cm}^{-1}$ que pode acomodar com a vibração $\nu\text{C}=\text{N}$ e a $\nu\text{C-N}$ de $(-)\text{3 cm}^{-1}$ para o complexo C3 em comparação com o ligante L3 também são evidências de

complexação do ligante ao cátion metálico de zinco(II). O deslocamento das bandas relativas à $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C=C}$ e $\nu\text{C-N}$ para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco(II) aos grupos imínicos. As bandas aqui discutidas e outras de relevância para a estrutura do C3 estão atribuídas na Tabela 26 em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L3 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): 2969 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1622 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$, iminas); 1573 e 1488 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$, aromáticos); 1273 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 1151 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol e n-butanol).

Figura 52. Espectro no infravermelho para o complexo C3 em comparação com o ligante L3, em ATR ($\pm 4\text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 26. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C3 e comparação com as absorções obtidas para o L3.

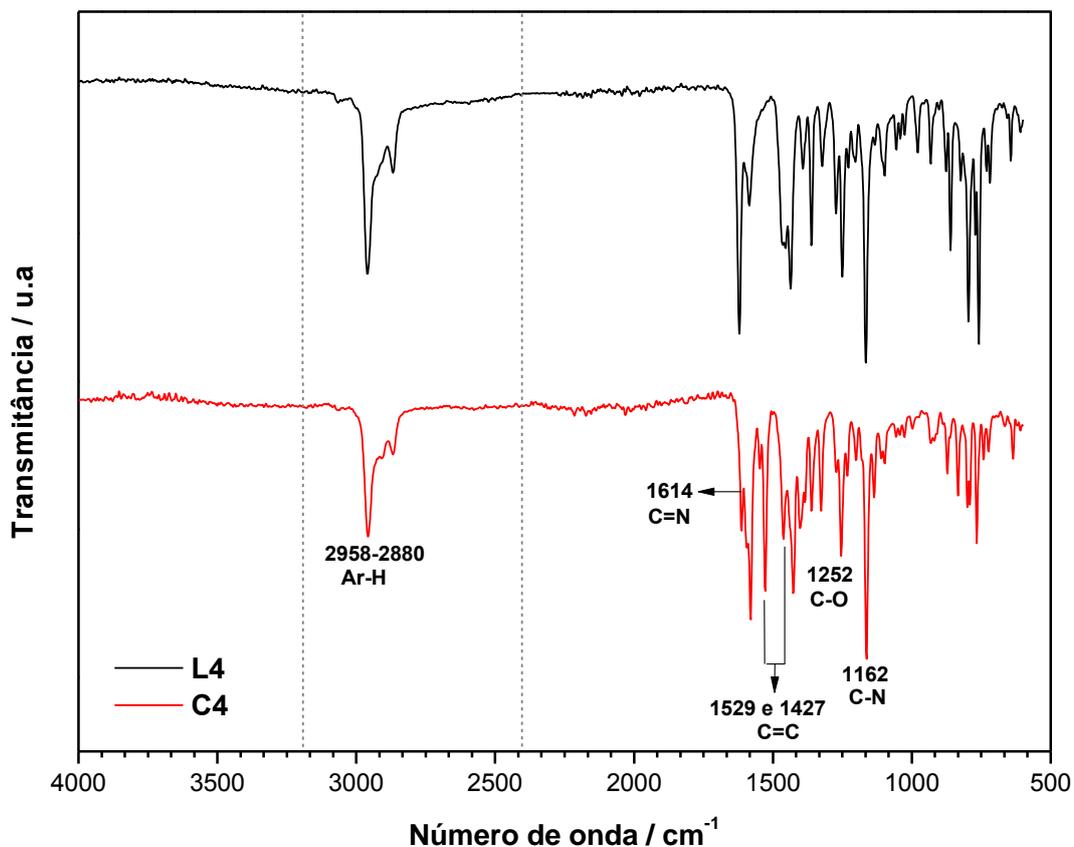
Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L3	C3	
3169-2192	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2865	2969	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1625	1622	Estiramento (ν) C=N imina
1580 e 1491	1573 e 1488	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1276	1273	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1154	1151	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
781 e 745	780 e 745	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)
867 e 822	867 e 822	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (1, 2 e 4 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de FTIR por ATR para o complexo C4 (Figura 53), foi observada a supressão da banda de absorção em $3182\text{-}2313\text{ cm}^{-1}$ característica do estiramento dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante, que pode ser associada a interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. A coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina é destacada pelo deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{C}=\text{N}$ de $(-)\text{7 cm}^{-1}$, absorção em 1621 cm^{-1} para o L4 e em 1614 cm^{-1} para o C4 ; a $\nu\text{C}=\text{C}$, que pode sofrer acoplamento à $\nu\text{C}=\text{N}$ de $(-)\text{56 cm}^{-1}$ do complexo C4 em comparação com o ligante L4. Para a última região citada, o efeito do acoplamento apresentou-se mais evidente após a complexação. O deslocamento das bandas relativas à $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{C}$ acoplada à $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}-\text{N}$ para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco(II) aos grupos imínicos. Assim, os resultados evidenciaram êxito na preparação do complexo. As bandas aqui discutidas e outras de relevância para a estrutura do C4 estão atribuídas na Tabela 27 em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L4 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): $2858\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Ar}-\text{H}$, aromáticos); 1614 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1529 e 1427 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1252 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1162 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$ e n-butanol).

Figura 53. Espectro no infravermelho para o complexo C4 em comparação com o ligante L4, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 27. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C4 e comparação com as absorções obtidas para o L4.

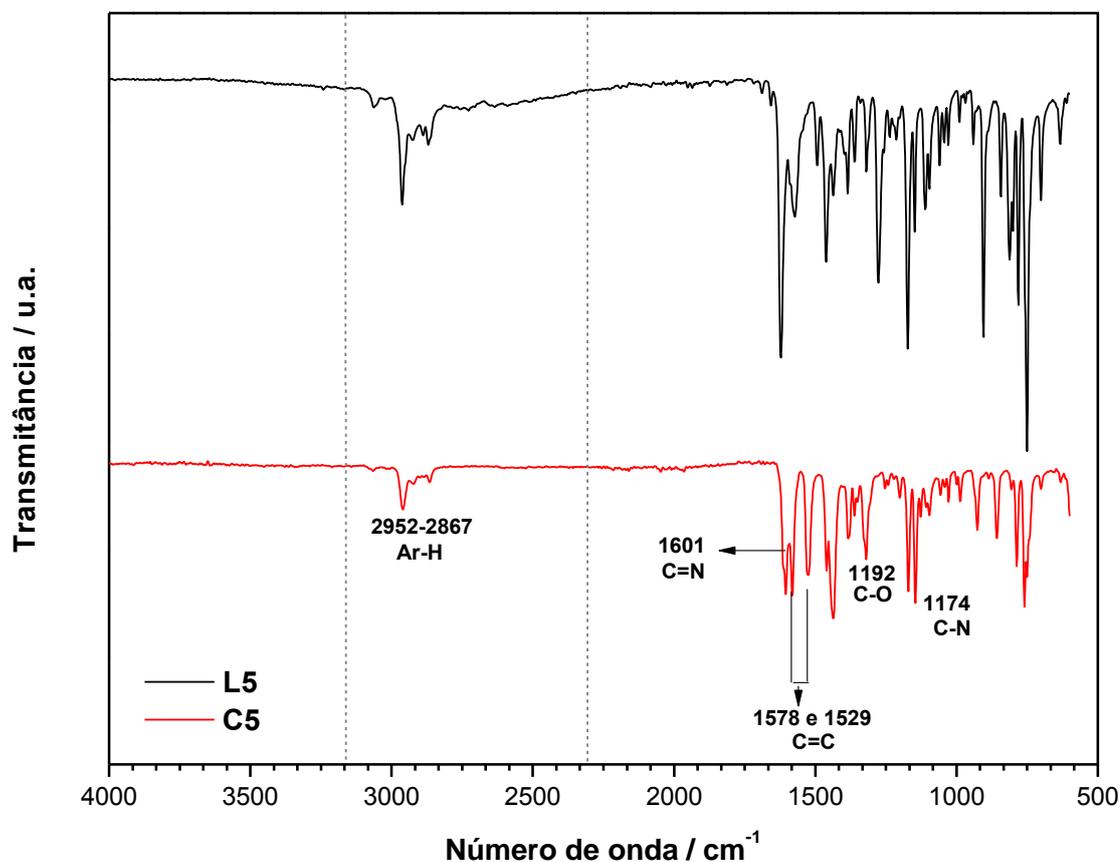
Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L4	C4	
3182-2313	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2959-2868	2958-2880	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1621	1614	Estiramento (ν) C=N imina
1585 e 1465	1529 e 1427	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1250	1252	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1166	1162	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
796 e 759	800 e 766	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de FTIR por ATR para o complexo C5 (Figura 54), foi observada a supressão da banda de absorção em 3143-2291 cm^{-1} característica do estiramento dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante, que pode ser associada a interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. Ainda foi notado leve deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{O-C}$ do complexo. Porém, para esta última região, notou-se diminuição da intensidade da banda referente. Isto pode ser associado à interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. Da comparação entre o espectro do complexo C5 em relação ao ligante L5, destaca-se o deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{C=N}$ de (-)21 cm^{-1} , que para o L5 aparece em 1622 cm^{-1} e para o C5 em 1601 cm^{-1} ; a $\nu\text{C=C}$, que pode sofrer acoplamento à $\nu\text{C=N}$ de (-)6 cm^{-1} que atesta a coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina. Para a última região citada, o efeito do acoplamento apresentou-se mais evidente após a complexação. O deslocamento das bandas relativas à $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C=C}$ acoplada à $\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C-N}$ para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco(II) aos grupos imínicos. Dessa forma, os resultados evidenciaram êxito na preparação do complexo. As regiões de absorção aqui citadas e outras de relevância para a estrutura do C5 são apresentadas na Tabela 28 em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L5 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): 2952-2867 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1601 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$, iminas); 1529, 1578 e 1436 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$); 1192 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e 1174 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, fenol e n-butanol).

Figura 54. Espectro no infravermelho para o complexo C5 em comparação com o ligante L5, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 28. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C5 e comparação com as absorções obtidas para o L5.

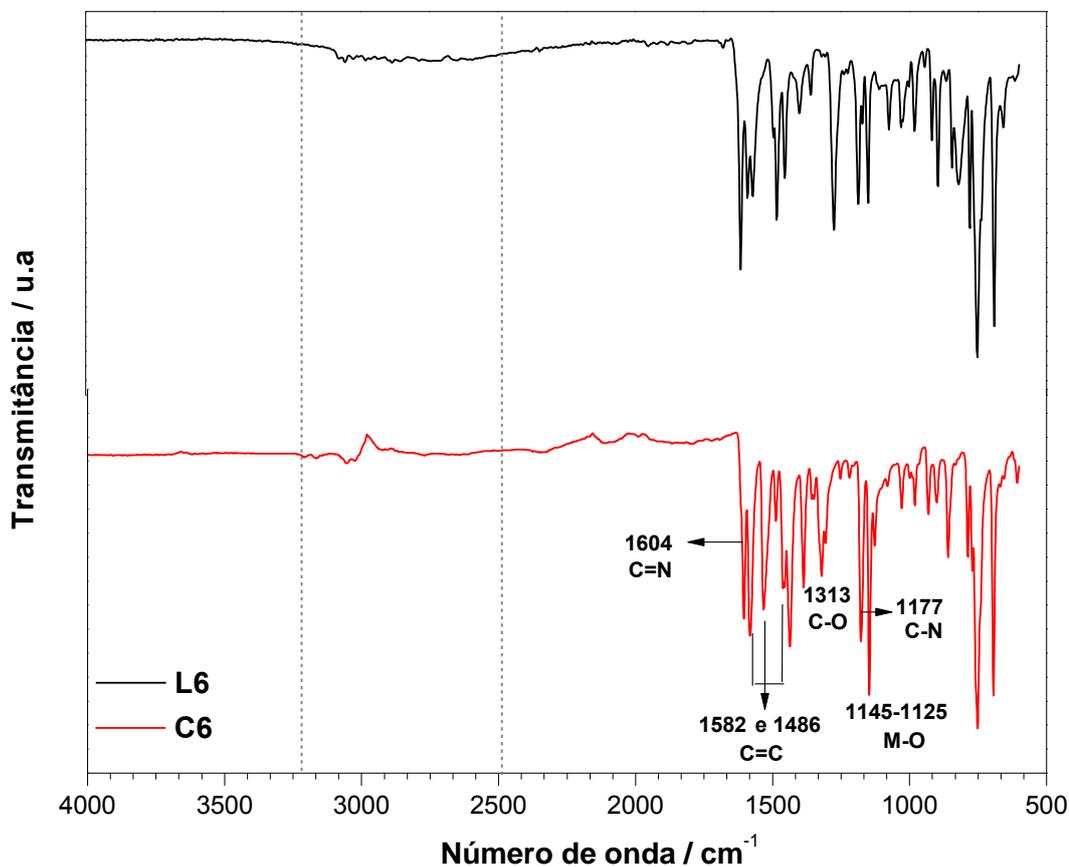
Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L5	C5	
3143-2291	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2868	2952-2867	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1622	1601	Estiramento (ν) C=N imina
1572 e 1462	1578 e 1529	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1277	1192	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1173	1174	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
782 e 751	787 e 759	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise do espectro de FTIR por ATR para o complexo C6 (Figura 55) revelou a ausência da banda de absorção acima de 3000 cm^{-1} característica do estiramento dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante. Ainda foi notado deslocamento da banda de absorção referente a $\nu\text{O-C}$ que pode ser associada a interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. A coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina é destacada pelo deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{C=N}$ de $(-)\text{10 cm}^{-1}$ (1614 cm^{-1} para L6 e 1604 cm^{-1} para C6), pela banda $\nu\text{C=C}$ que pode se acoplar à $\nu\text{C=N}$ de $(-)\text{7 cm}^{-1}$ para o complexo C6 em comparação com o ligante L6 e pela banda de absorção de $\nu\text{C-N}$ $(-)\text{9 cm}^{-1}$ (1186 cm^{-1} para L6 e 1177 cm^{-1} para C6). Assim, o deslocamento das bandas relativas à $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C=C}$ acoplada à $\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C-N}$ para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco(II) aos grupos imínicos. No espectro do complexo C6, observa-se uma banda de baixa intensidade entre $1145\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$ que pode estar relacionada a deslocamentos característicos de $\nu\text{M-O}$. Os deslocamentos citados e outros de relevância para a estrutura do C6 estão atribuídos na Tabela 29 em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L6 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): 3025 cm^{-1} ($\nu\text{Ar-H}$, aromáticos); 1604 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$, iminas); 1582 e 1486 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$, aromáticos); 1313 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$, feno e n-butanol) e 1177 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$).

Figura 55. Espectro no infravermelho para o complexo C6 em comparação com o ligante L6, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 29. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C6 e comparação com as absorções obtidas para o L6.

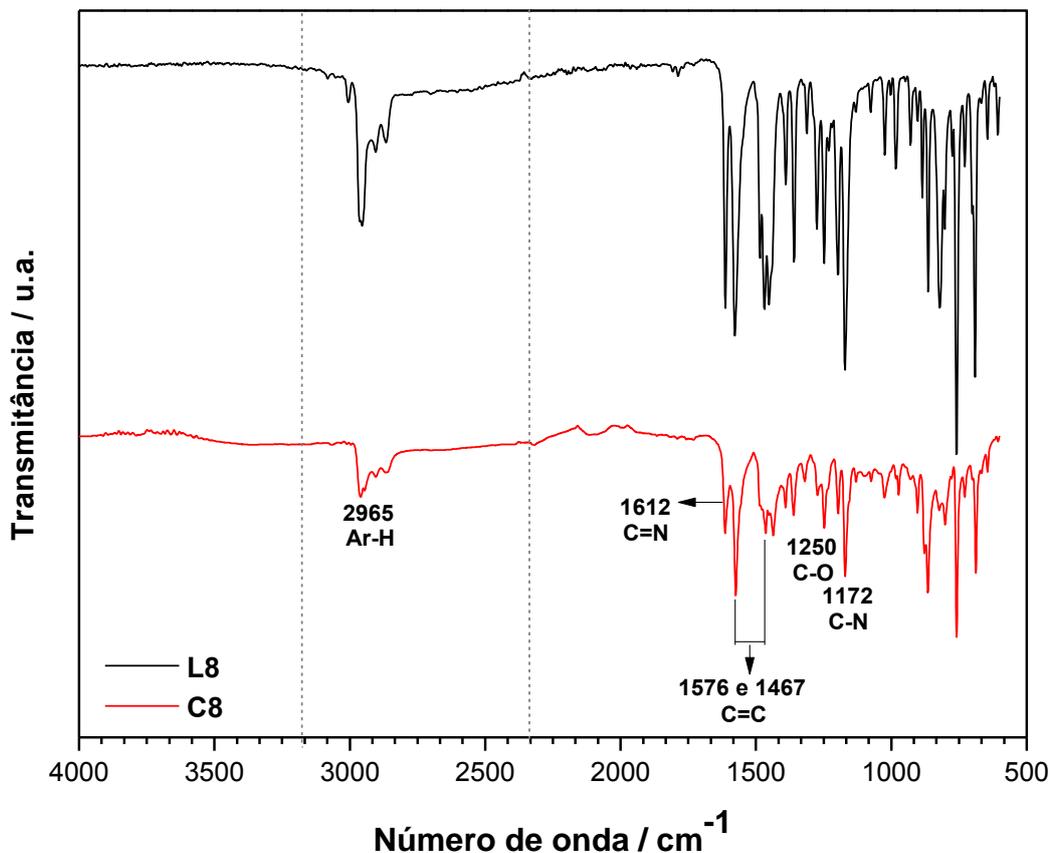
Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L6	C6	
3217-2228	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
1614	1604	Estiramento (ν) C=N imina
1589 e 1483	1582 e 1486	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1274	1313	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1186	1177	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
780 e 691	787 e 693	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (monosubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Para o complexo C8, na análise do espectro de FTIR por ATR (Figura 56) em comparação com a mesma análise para o ligante L8 foram observados baixos deslocamentos das bandas de absorção referentes à $\nu\text{C}=\text{N}$ (1613 cm^{-1} para L8 e 1612 cm^{-1} para C8), $\nu\text{C}=\text{C}$ que pode se acoplar à $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}-\text{N}$. Porém as bandas referentes a estes deslocamentos apresentaram diminuição de intensidade e acentuação do efeito de acoplamento de $\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{N}$. Este efeito pode estar associado à coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina. Ainda no espectro de C8, não foi observada a banda de absorção acima de 3000 cm^{-1} característica do estiramento dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante, e observou-se baixo deslocamento da banda de absorção referente à $\nu\text{O}-\text{C}$. A ausência de bandas do estiramento Ar-OH pode ser associada a interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. As principais bandas para a estrutura do C8 estão atribuídas na Tabela 30, em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L8 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): 2965 cm^{-1} ($\nu\text{Ar}-\text{H}$, aromáticos); 1612 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$, iminas); 1576 e 1467 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$, aromáticos); 1250 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$, fenol e n-butanol) e 1172 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$).

Figura 56. Espectro no infravermelho para o complexo C8 em comparação com o ligante L8, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 30. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C8 e comparação com as absorções obtidas para o L8.

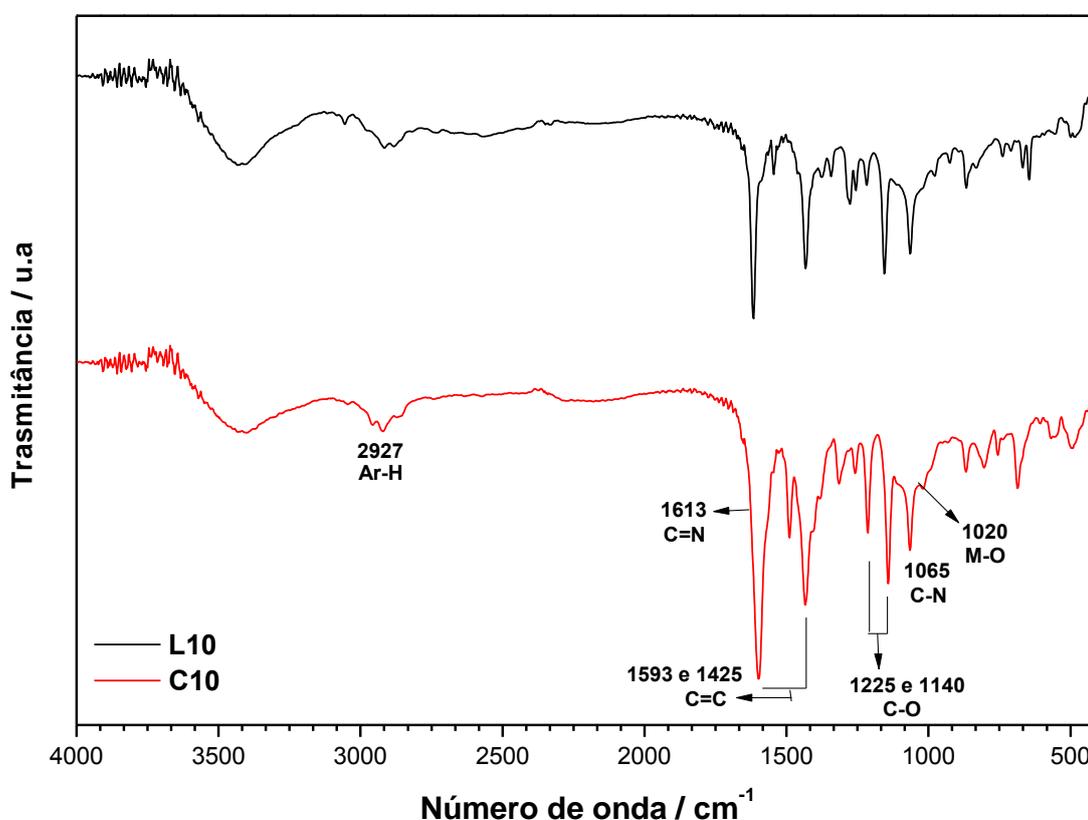
Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L8	C8	
3157-2240	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2866	2965	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1613	1612	Estiramento (ν) C=N imina
1578 e 1469	1576 e 1467	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1248	1250	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1171	1172	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
759 e 691	759 e 687	Deformação angular (δ) =C-H do anel aromático (aromáticos 1, 2 e 3 trissubstituído)

Fonte: Elaborado pela autora.

Pela análise das bandas observadas no espectro no infravermelho, em KBr, para o complexo C10 (Figura 57), em relação ao ligante de partida, L10, não foi observada absorção próxima a 3433 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H em aromáticos, que pode indicar a coordenação do metal ao grupo fenol do ligante. A presença da banda de ν -OH com formação de ligação de hidrogênio intermolecular para C10, pode estar associada à umidade presente no sal utilizado na preparação da amostra para análise. Outra absorção que pode evidenciar a ligação do íon metálico ao oxigênio do ligante, é a absorção referente ao ν C-O que teve variação de (-52 cm^{-1}) para o complexo, em comparação com o ligante. A coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina é destacada pelo deslocamento da banda de absorção referente à ν C=N de (-4 cm^{-1}) , para L10 em 1617 cm^{-1} e para C10 em 1613 cm^{-1} , e pela banda ν C=C que pode estar acoplada à ν C=N no complexo C10 em 1593 e 1425 cm^{-1} em comparação com o ligante L10 em 1545 e 1432 cm^{-1} . O deslocamento das bandas relativas à ν C=N, ν C=C acoplada à ν C=N e ν C-N para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco aos grupos imínicos. No espectro do complexo C10, observa-se uma banda de baixa intensidade em 1020 cm^{-1} que pode estar relacionada à absorção característica de ν M-O. As bandas aqui citadas e outras de relevância para a estrutura do C10 estão atribuídas na Tabela 31, em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L10 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4\text{ cm}^{-1}$): 2927 cm^{-1} (ν Ar-H, aromáticos); 1613 cm^{-1} (ν C=N, iminas); 1593 e 1425 cm^{-1} (ν C=C, aromáticos); 1225 e 1140 cm^{-1} (ν C-O, fenol e n-butanol); 1065 cm^{-1} (ν C-N) e 686 cm^{-1} (ν C-I).

Figura 57. Espectro no infravermelho para o complexo C10 em comparação com o ligante L10, em KBr ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 31. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C10 e comparação com as absorções obtidas para o L10.

Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L10	C10	
3433	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2916	2927	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1617	1613	Estiramento (ν) C=N imina
1545-1432	1593 e 1425	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
1277	1225 e 1140	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1155 e 1064	1065	Estiramento (ν) C-N (C aromático)
654	686	Estiramento (ν) de C-I

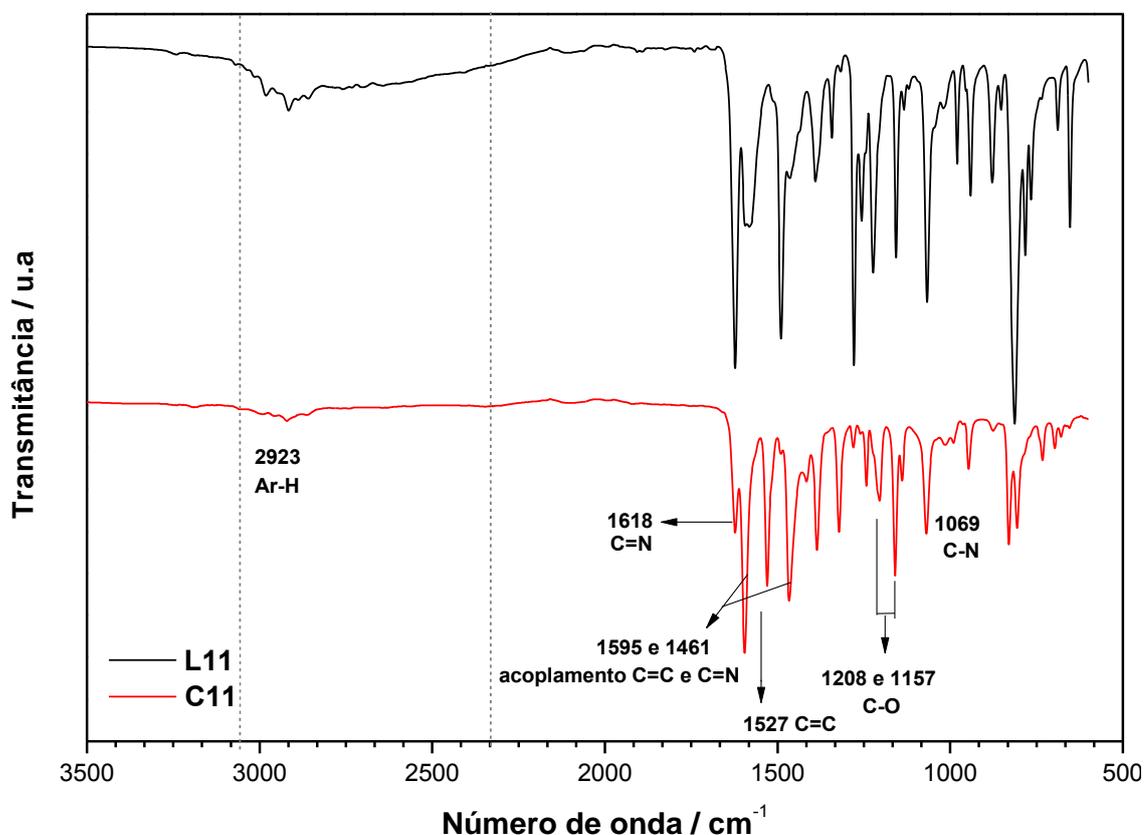
Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de FTIR por ATR para o complexo C11 (Figura 58), foi observada a supressão da banda de absorção em $3254\text{-}2161 \text{ cm}^{-1}$ característica do estiramento

dos grupos fenóis (Ar-OH) presentes no ligante, que pode ser associada à interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. Foi notado deslocamento considerável da banda de absorção referente à $\nu_{\text{O-C}}$ do ligante de 1280 cm^{-1} em relação ao complexo para 1208 cm^{-1} , como também a diminuição da intensidade da banda referente. Isto pode ser associado à interação do oxigênio com o zinco(II) na formação do complexo. Da comparação entre os espectros do complexo C11 e do ligante L11 que o originou, destaca-se o deslocamento da banda de absorção referente à $\nu_{\text{C=N}}$ de $(-)7 \text{ cm}^{-1}$, para L11 em 1625 cm^{-1} e para C11 em 1618 cm^{-1} , da banda a $\nu_{\text{C=C}}$ que pode se acoplar à $\nu_{\text{C=N}}$ por volta de $(-)36 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{C-N}}$ de $(-)12 \text{ cm}^{-1}$, que atesta a coordenação do zinco(II) ao nitrogênio da imina. Para a última região citada, o efeito do acoplamento apresentou-se mais evidente após a complexação. O deslocamento das bandas relativas à $\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ acoplada à $\nu_{\text{C=N}}$ e $\nu_{\text{C-N}}$ para regiões de menor frequência evidencia a coordenação do cátion de zinco aos grupos imínicos. Assim, os resultados evidenciaram êxito na preparação do complexo. As regiões de absorção aqui citadas e outras de relevância para a estrutura do C11 estão atribuídas na Tabela 32, em comparação com os resultados obtidos através da mesma análise para o L11 (SILVERSTEIN, 1994, 2012).

FTIR (ATR, $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$): 2923 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ar-H}}$, aromáticos); 1618 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$, iminas); 1527 , 1593 e 1467 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$, aromáticos com acoplamento com $\nu_{\text{C=N}}$, imina); 1208 e 1157 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$, fenol e n-butanol) e 1069 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$).

Figura 58. Espectro no infravermelho para o complexo C11 em comparação com o ligante L11, em ATR ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 32. Atribuições das principais absorções (em cm^{-1}) do espectro de FTIR para C11 e comparação com as absorções obtidas para o L11.

Absorção / cm^{-1}		Atribuições
L11	C11	
3254-2161	-	Estiramento (ν) O-H (fenol)
2917	2923	Estiramento (ν) Ar-H (aromático) e CH alquila
1625	1618	Estiramento (ν) C=N imina
1593 e 1491	1527	Estiramento (ν) C=C (aromáticos)
-	1593 e 1461	Extiramento (ν) acoplamento C=N e C=C
1280	1208 e 1157	Estiramento (ν) C-O (acoplamento fenol e n-butanol)
1157	1069	Estiramento (ν) C-N (C aromático)

Fonte: Elaborado pela autora.

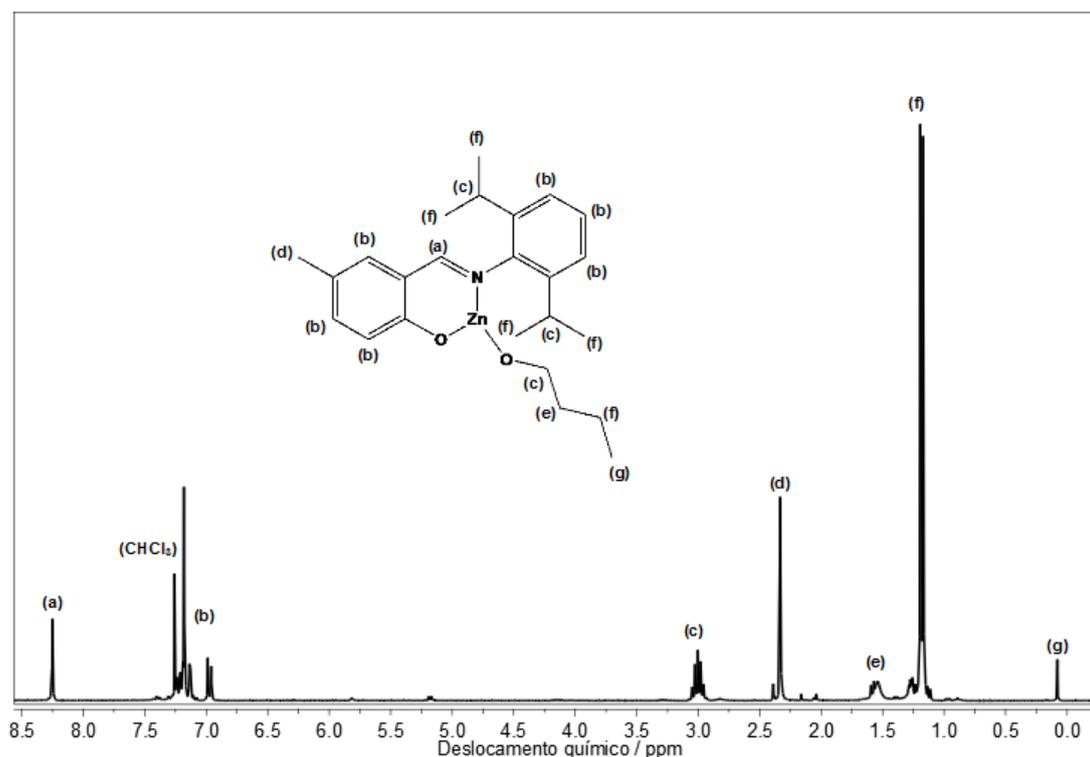
5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H NMR)

Através da análise de ressonância magnética nuclear de ^1H para os complexos preparados, não se observou diferença significativa a respeito do deslocamento químico referente ao próton imínico em comparação entre os complexos e seus respectivos ligantes. Porém, foi possível confirmar a formação da ligação Zn-O_{Bu} (butóxido de zinco) e aferir concepções a respeito da pureza do material sintetizado.

No espectro de ^1H NMR para o complexo C3 (Figura 59), foram observados os deslocamentos químicos em 8,25 ppm (singlete), referente ao hidrogênio imínico ($\delta\text{HC}=\text{N}$); na região de 7,5 – 6,8 ppm, e o multiplete característico de hidrogênio de anéis aromáticos (Ar-H) presente no ligante fenóxi-imina. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis como esperado. Em 3,0 ppm, deslocamento químico que pode estar associado ao grupo $-(\text{iso})\text{CH}$ presente nos substituintes do ligante fenóxi-imina. Também observou-se o grupo O-CH_2- do ligante $-\text{OBu}$; um singlete em 2,33 ppm característico do grupo $-\text{CH}_3$ na posição *para* ao fenóxido ($\text{Ar-CH}_3\text{-para-OZn}$); multiplete em 1,19 ppm que pode estar associado aos grupos $-\text{iso-CH}_3$ presente nos substituintes do ligante fenóxi-imina e também ao grupo $-\text{CH}_2-$ do ligante $-\text{OBu}$. Em comparação ao espectro de ^1H NMR do ligante L3, foi observado o aparecimento de picos nas regiões 1,5 (multiplete) e 0,07 (singlete) ppm, relativos à $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente, característico da estrutura do O-Bu, evidenciando sua presença como ligante no complexo.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,25 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); δH 7,5-6,8 (m, ArH); δH 3,0 (m, O-CH_2- ; $(\text{iso})\text{CH-}$); δH 2,33 (s, Ar-CH_3); δH 1,5 (m, $(-\text{CH}_2-)$ n-butanol); δH 1,19 (s, 9H, iso-CH_3 e $(-\text{CH}_2-)$ n-butanol); δH 0,07 ($-\text{CH}_3$, n-butanol).

Figura 59. Espectro de ^1H NMR do complexo C3, em CDCl_3 .

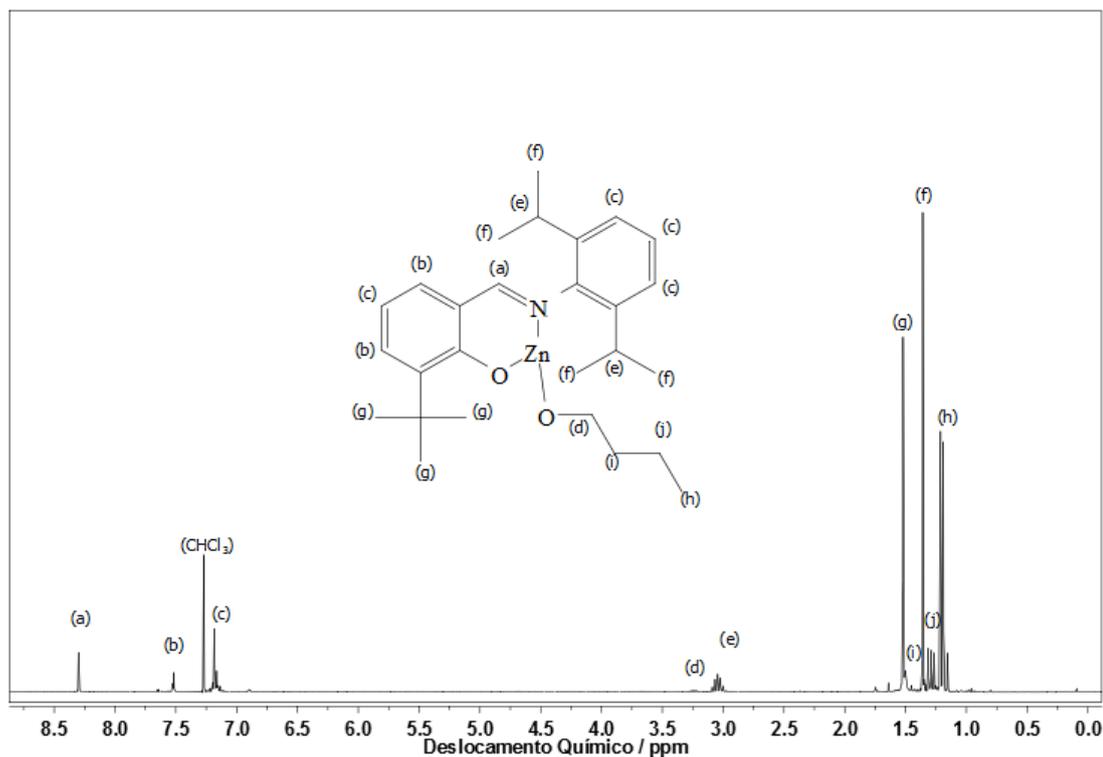


Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de ^1H NMR do complexo C4 (Figura 60), foram observados os deslocamento químicos em 8,30 ppm (singleto), referente ao hidrogênio imínico ($\text{HC}=\text{N}$); na região de 7,58 – 7,18 ppm, um multipeto característico de hidrogênio de anéis aromáticos (Ar-H) presente no ligante fenóxi-imina. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis. Foram observados um multipeto em 3,05 ppm, cujo deslocamento químico pode estar associado ao grupo $-(\text{iso})\text{CH}$ presente nos substituintes do ligante fenóxi-imina e também ao grupo O-CH_2- do ligante $-\text{OBu}$; um singleto em 2,33 ppm, característico do grupo $-\text{CH}_3$ na posição *para* ao fenóxido ($\text{Ar-CH}_3\text{-para-OZn}$); um sinal em 1,29 ppm, que pode estar associado aos grupos $-\text{iso-CH}_3$ e em 1,53 ppm atribuído aos grupos *terc*- CH_3 presentes nos substituintes do ligante fenóxi-imina. Foi ainda observado em comparação ao espectro de ^1H NMR do ligante L4, o aparecimento de picos possivelmente relativos a presença do ligante O-Bu na estrutura do complexo. É importante entender que possa haver acoplamento destes com hidrogênios aromáticos na estrutura do ligante fenóxi-imina. Assim, aparecem sinais nas regiões 1,34 e 1,22 ppm relativos à $-\text{CH}_2-$ e em 1,15 ppm relativos à $-\text{CH}_3$ característicos da estrutura do O-Bu .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,30 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); δH 7,58-7,18 (m, 6H, ArH); δH 3,05 (m, 2H, $2\times\text{CH}$); δH 3,30-2,86 (m, 2H, O- CH_2); δH 1,34 (m, 2H, (CH_2) n-butanol); δH 1,52 (s, 9H, $^t\text{Bu}(\text{CH}_3)_3$); δH 1,29 (s, 12H, $4\times^i\text{Pr}(\text{CH}_3)$); δH 1,22 (m, 2H, (CH_2) n-butanol); δH 1,15 (m, 3H, (CH_3) n-butanol).

Figura 60. Espectro de ^1H NMR do complexo C4, em CDCl_3 .



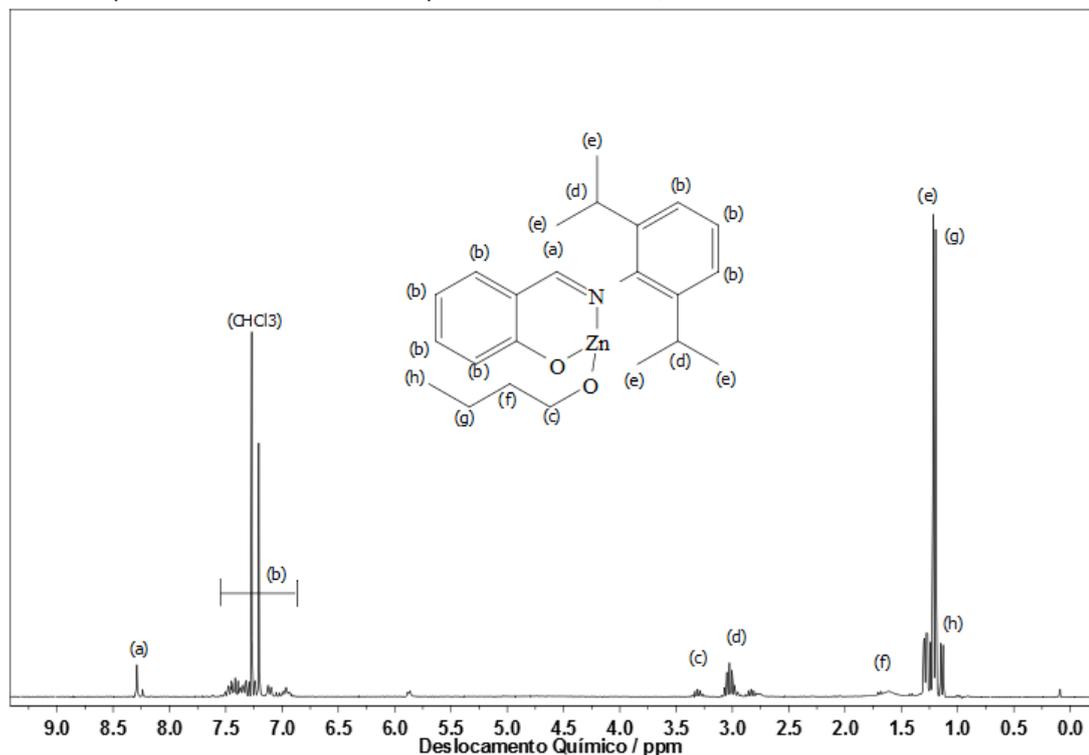
Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação à análise de ^1H NMR do complexo C5 (Figura 61), foram observados deslocamento químicos em 8,29 ppm (singlete), referente ao hidrogênio imínico ($\text{HC}=\text{N}$) e na região de 7,50 – 6,96 ppm, um multiplete característico de hidrogênio de anéis aromáticos (Ar-H) presente no ligante fenóxi-imina. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis como esperado. Em 3,05 ppm, cujo deslocamento químico foi associado ao grupo $-(iso)\text{CH}$ presente nos substituintes do ligante fenóxi-imina; e um sinal em 1,28 ppm, que pode estar associado aos grupos $-iso-\text{CH}_3$ presente nos substituintes do ligante fenóxi-imina. Ainda é importante observar o aparecimento de picos de deslocamento químico referente ao grupo butóxido, não observado na mesma análise realizada para o L5. Esses sinais ocorrem em 1,73 e 1,20 ppm $\delta-\text{CH}_2-$ proveniente da estrutura $-\text{OBU}$; em 3,31 ppm $\delta \text{O}-\text{CH}_2-$ do grupo $-\text{OBU}$ e em 1,14 ppm $\delta -\text{CH}_3-$ também proveniente do

grupo –OBu, caracterizando portanto a presença do alcóoxido alifático na estrutura do complexo.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,29 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); δH 7,50-6,96 (m, 7H, ArH); δH 3,31 (m, 2H, O- CH_2); δH 1,73 e 1,20 ((- CH_2 -) n-butanol); δH 1,28 (m, 12H, $4\times^i\text{Pr}(\text{CH}_3)$); δH 1,14 (m, 3H, (CH_3) n-butanol).

Figura 61. Espectro de ^1H NMR do complexo C5, em CDCl_3 .



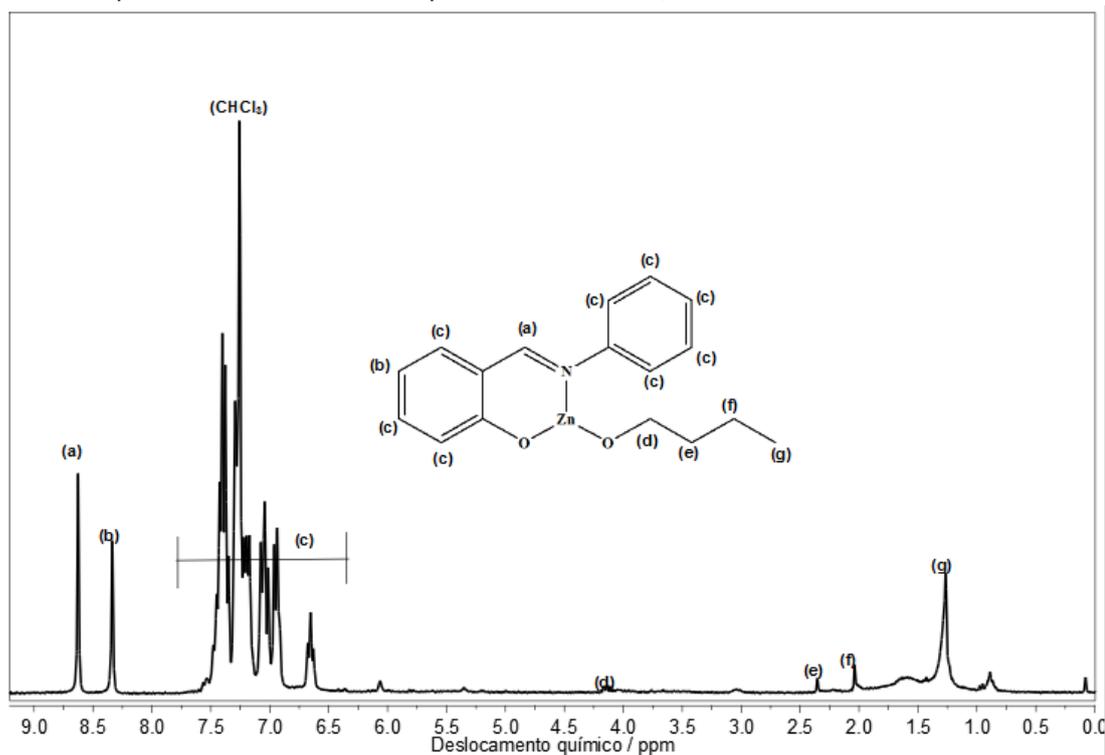
Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro de ^1H NMR do complexo C6 (Figura 62), foram observados os deslocamentos químicos em 8,63 ppm (singleto), referente ao hidrogênio imínico ($\delta\text{H}=\text{N}$); na região de 7,5 – 6,8 ppm (multipeto), característico de hidrogênio de anéis aromáticos (Ar-H) presente no ligante fenóxi-imina; e em 8,34 ppm (singleto), característico do hidrogênio aromático na posição *para* ao fenóxido (Ar-H-*para*-OZn). Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis. É importante observar o aparecimento de picos de deslocamento químico referentes ao grupo butóxido não observados na mesma análise realizada para o L6. Os sinais apareceram em 2,35 e 3,04 ppm, assinalado como - CH_2 - proveniente da estrutura -OBu; em 4,14 ppm, ao O- CH_2 - do grupo –OBu; e em 0,89 ppm, do – CH_3 - também

proveniente do grupo –OBu, caracterizando, portanto, a presença do alcóoxido alifático na estrutura do complexo.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,63 (s, 1H, CH=N); δH 8,34 (s, 1H, CH-para-OZn); δH 7,43-6,60 (m, ArH); δH 4,14 (m, 2H, O- CH_2); δH 2,35 (2H, ($-\text{CH}_2-$) n-butanol); δH 2,04 (2H, ($-\text{CH}_2-$) n-butanol); δH 0,89 ((CH₃) n-butanol).

Figura 62. Espectro de ^1H NMR do complexo C6, em CDCl_3 .

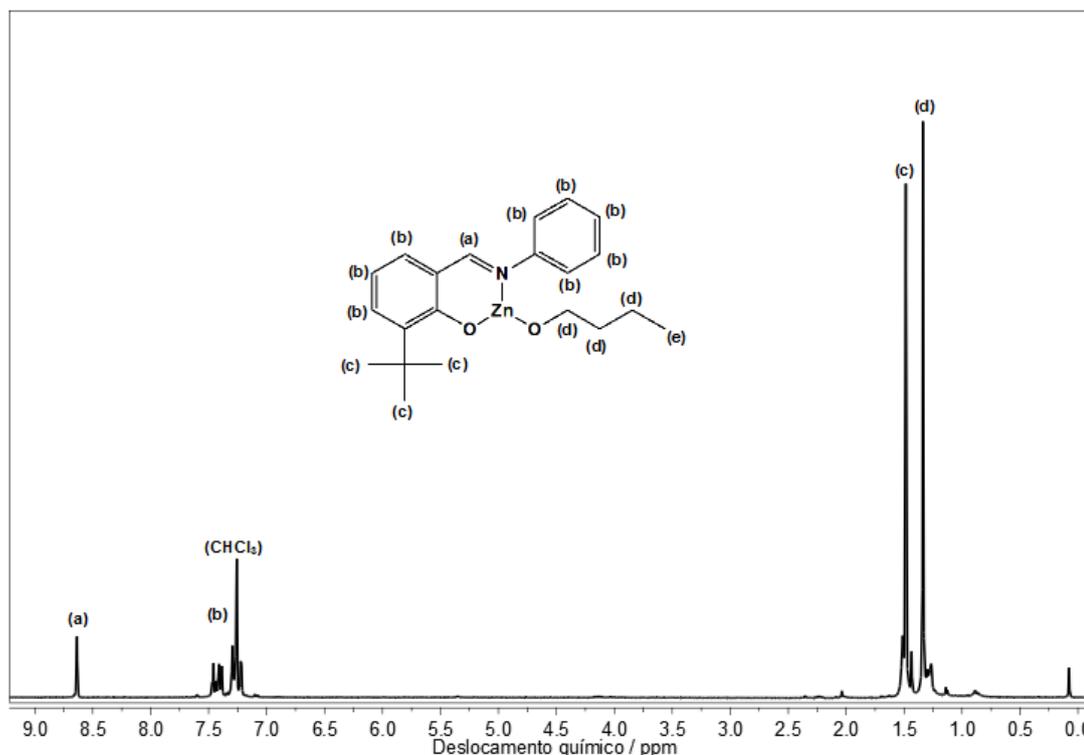


Fonte: Elaborado pela autora.

Para o complexo C8, a análise de ^1H NMR (Figura 63) revelou os deslocamentos químicos em 8,64 ppm (singleto), referente ao hidrogênio imínico ($\delta\text{HC}=\text{N}$); na região de 7,5 – 6,8 ppm (multipletto), característico de hidrogênio de anéis aromáticos (Ar-H) presente no ligante fenóxi-imina; e em 1,51 ppm (singleto), característico de hidrogênios δ – CH_3 terminais, contidos no substituinte no anel aromático do ligante quelato. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis. Ainda é importante observar o aparecimento de picos de deslocamento químico referentes ao grupo butóxico, não observado na mesma análise realizada para o ligante L8, acoplados na região de 1,34 ppm, caracterizando a presença do alcóoxido alifático na estrutura do complexo.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,64 (CH=N); δH 7,5-7,0 (m, ArH), δH 1,51 (- CH_3), δH 1,34 (-O- CH_2 - e - CH_2 -, n-butanol) e δH 0,77 (CH_3 , n-butanol).

Figura 63. Espectro de ^1H NMR do complexo C8, em CDCl_3 .

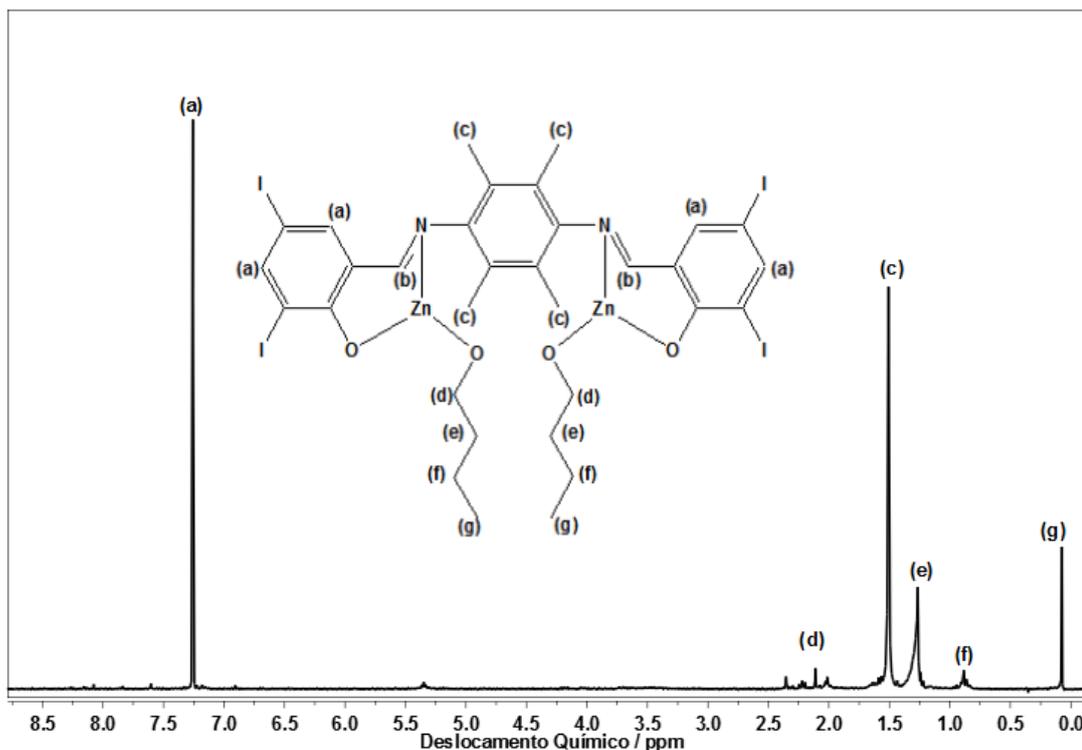


Fonte: Elaborado pela autora.

Pela caracterização de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o complexo C10 (Figura 64), não foi possível observar o pico referente ao hidrogênio do grupo imínico para este composto. Isso pode estar associado à baixa intensidade do pico e a baixa solubilidade do complexo no solvente de análise. Da análise, foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do ligante imínico (ArH) os deslocamentos em 7,26 ppm e ainda aos grupos Ar- CH_3 do ligante, em 1,31 ppm. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis. É possível observar o aparecimento de picos de deslocamento químico referentes ao grupo butóxido, não observado na mesma análise realizada para o L10. Observou-se ainda sinais em 1,26 e 0,89 ppm de - CH_2 -, proveniente da estrutura -OBu; em 2,34 ppm O- CH_2 -, do grupo -OBu, e em 0,07 ppm - CH_3 -, também proveniente do grupo -OBu, o que indicou a presença do ligante butóxido. É possível que haja acoplamento entre os picos relativos a grupos do ligante butóxido com hidrogênios aromáticos do ligante fenóxi-imína.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 7,26 (m, 4H, ArH), δH 2,34-2,00 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, n-butanol), δH 1,51 (s, 12H, Ar- CH_3), δH 1,26 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$, n-butanol), δH 0,89 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$, n-butanol) e δH 0,07 (s, 6H, CH_3 , n-butanol).

Figura 64. Espectro de ^1H NMR do complexo C10, em CDCl_3 .



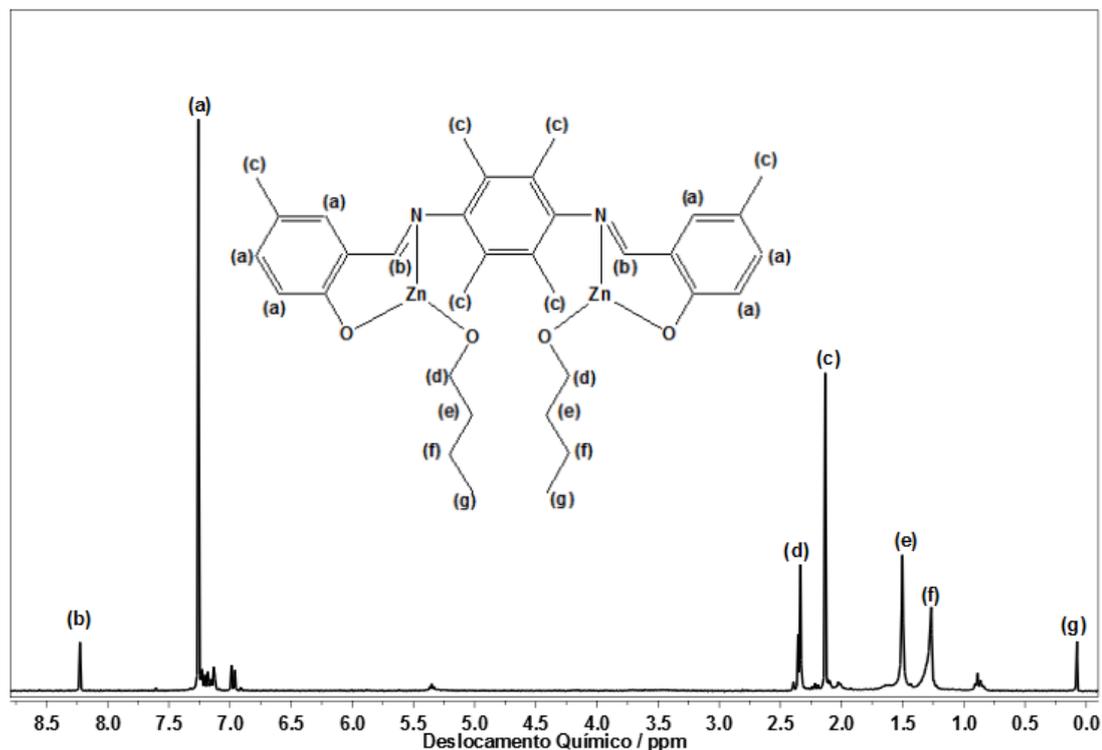
Fonte: Elaborado pela autora.

Pela análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o complexo C11 (Figura 65), foram observados os deslocamentos químicos em 8,23 ppm (singlete), referente ao hidrogênio imínico ($\text{HC}=\text{N}$); e na região de 7,5 – 7,0 ppm, referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos (Ar-H) presentes no ligante imínico. Não foram observados picos referentes a hidrogênios de grupos fenóis. Ainda em relação à estrutura do ligante imínico, o espectro mostra sinal em 2,13 ppm, referente aos grupos Ar- CH_3 nas posições *para* ao grupo fenóxido e no anel aromático central do ligante. É possível observar também o aparecimento de sinais referentes ao grupo butóxido, não observado na mesma análise realizada para o L11, em 1,50 e 1,30 ppm de $-\text{CH}_2-$ proveniente da estrutura $-\text{O}\text{Bu}$; em 2,34 ppm de $\text{O}-\text{CH}_2-$ do grupo $-\text{O}\text{Bu}$ e em 0,08 ppm $-\text{CH}_3-$ também do grupo $-\text{O}\text{Bu}$, indicando a presença do ligante butóxido. É possível que haja ainda acoplamento entre os picos

relativos a grupos do ligante butóxido com hidrogênios aromáticos do ligante fenóxi-imina.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δH 8,23 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), δH 7,30 (m, 6H, ArH), δH 2,34 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, n-butanol), δH 2,13 (s, 18H, Ar- CH_3), δH 1,50 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$, n-butanol), δH 1,3 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$, n-butanol), δH 0,08 (s, 6H, CH_3 , n-butanol).

Figura 65. Espectro de ^1H NMR do complexo C11, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborado pela autora.

Aparentemente os complexos preparados apresentaram pureza considerável, propriedade importante para seu uso como iniciador de polimerização por abertura de anel de lactonas.

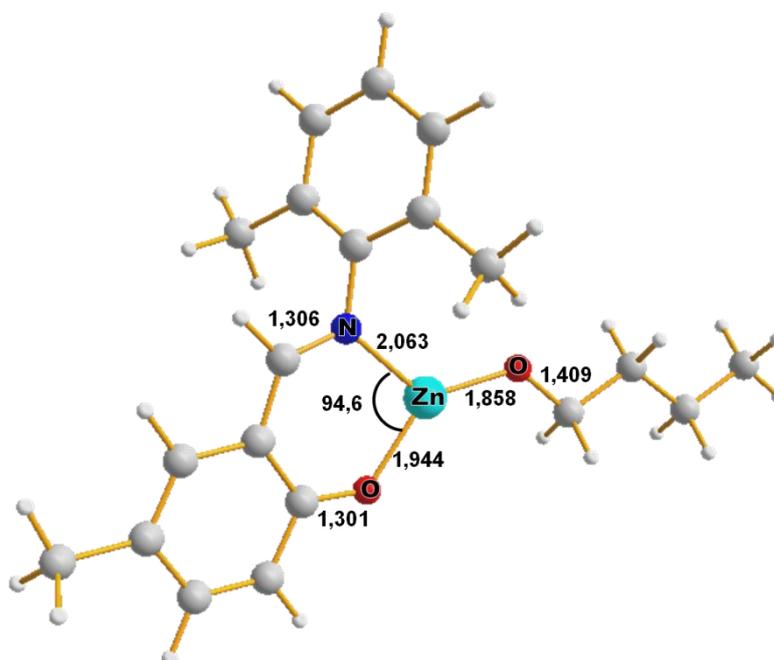
5.2.5 Cálculos computacionais (DFT)

Os cálculos DFT em nível B3LYP / LACV3P** foram realizados para elucidar as estruturas moleculares para complexos C1 e C2, mesmo que estes não tenham sido preparados e para os complexos C3, C4, C5, C10 e C11. Os parâmetros geométricos obtidos para os complexos bidentados são muito semelhantes. Nestes complexos, o centro metálico apresenta-se tricoordenado, exibindo geometria

trigonal plana, que é essencial para a atividade na ROP de ésteres cíclicos (CHEN *et al.*, 2013).

Para C1, a estrutura otimizada por DFT/B3LYP/LACV3P** é apresentada na Figura 66, as distâncias Zn-N, Zn-O_{PhO} e Zn-O_{BuO} são de 2,063, 1,944 e 1,858 Å, respectivamente. A distância Zn-O_{BuO} é 0,09 Å mais curta do que a distância Zn-O_{PhO}. O ângulo entre o conjunto de coordenação quelante N-Zn-O_{PhO} é de 94,6°. A formação do anel de seis membros através da ligação da imina ao metal zinco(II) favorece a estabilização do composto de coordenação.

Figura 66. Estrutura molecular otimizada para o complexo C1 em nível B3LYP/LACV3P**.



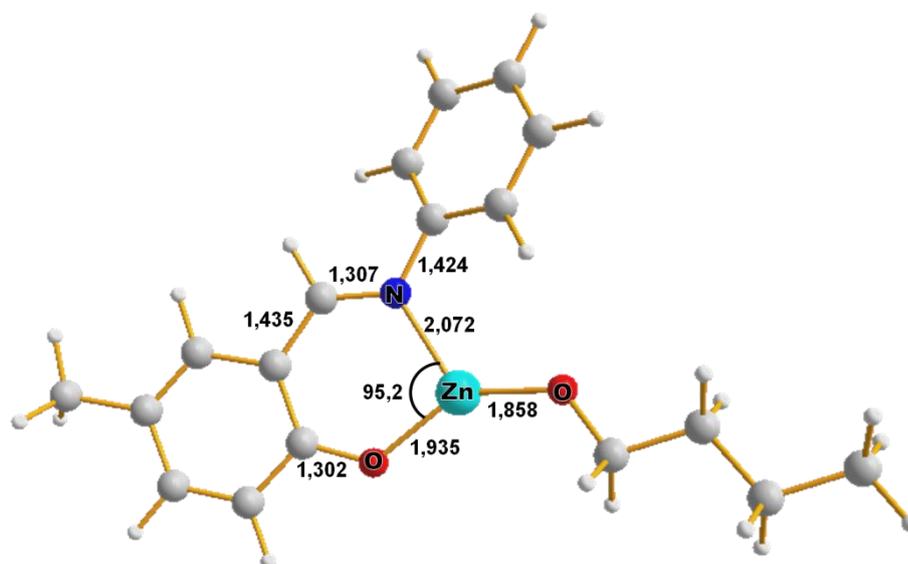
Fonte: Elaborado pela autora.

Da comparação entre as estruturas de C1 e L1 otimizadas por DFT, observa-se que em L1 a ligação O-Ar é de 1,321 Å. Após a coordenação esta ligação fica 0,02 Å mais curta, podendo estar relacionada tensão da formação do anel ou a maior densidade eletrônica adquirida pelo átomo de oxigênio, considerando que o zinco(II) vai deslocar mais densidade eletrônica em sua direção. A ligação imina (C=N) no complexo C1 apresentou aumento de 0,02 Å em relação ao ligante correspondente, que é esperado devido à doação de densidade eletrônica do nitrogênio imínico para o zinco(II).

Em relação a C2, a estrutura otimizada por DFT/B3LYP/LACV3P** é apresentada na Figura 67. As distâncias Zn-N, Zn-O_{PhO} e Zn-O_{BuO} são de 2,072;

1,935 e 1,858 Å, respectivamente. A distância Zn-O_{BuO} é 0,08 Å mais curta do que a distância Zn-O_{PhO}. O ângulo entre o conjunto de coordenação quelante N-Zn-O_{PhO} é de 95,2°. A formação do anel de seis membros através da ligação da imina ao metal zinco(II) também parece favorecer a estabilização do composto de coordenação.

Figura 67. Estrutura molecular otimizada para o complexo C2 em nível B3LYP/LACV3P**.



Fonte: Elaborado pela autora.

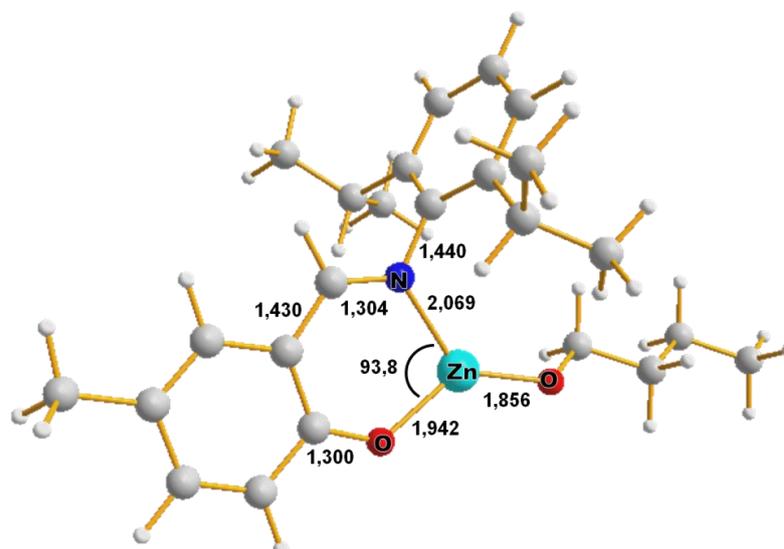
Da comparação entre as estruturas de C2 e L2 otimizadas por DFT, observa-se que em L2 a ligação O-Ar é de 1,339 Å. Após a coordenação esta ligação fica 0,04 Å mais curta. A ligação imina (C=N) no complexo C2 (1,307 Å) apresentou aumento de 0,02 Å em relação ao ligante correspondente L2 (1,288 Å), o que é esperado devido à doação de densidade eletrônica do nitrogênio imínico para o zinco(II).

Em comparação com C1, C2 não apresentou diferenças consideráveis entre tamanhos de ligações e/ou ângulos, mesmo que em C1 a estrutura apresente substituintes mais volumosos, próximos ao nitrogênio do grupo imina. O mesmo foi observado em comparação ao complexo C3, que também difere de C1 e C2 apenas pelos substituintes nas posições *orto* do anel aromático ligado ao nitrogênio imínico.

Para a estrutura otimizada de C3 em nível DFT/B3LYP/LACV3P**, apresentada na Figura 68, as distâncias Zn-N, Zn-O_{PhO} e Zn-O_{BuO} são de 2,069; 1,942 e 1,856 Å, respectivamente. A distância Zn-O_{BuO} é 0,09 Å mais curta do que a distância Zn-O_{PhO}. O ângulo entre o conjunto de coordenação quelante N-Zn-O_{PhO} é

de $93,8^\circ$. A formação do anel de seis membros através da ligação da imina ao metal zinco(II) favorece a estabilização do composto de coordenação.

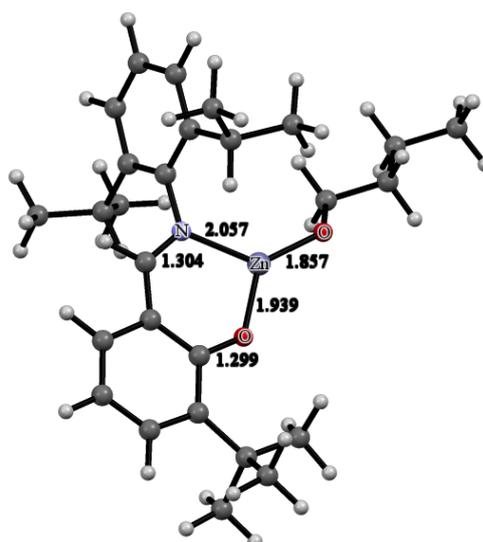
Figura 68. Estrutura molecular otimizada para o complexo C3 em nível B3LYP/LACV3P**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação a C4, a estrutura otimizada por DFT/B3LYP/LACV3P** é apresentada na Figura 69, as distâncias Zn-N, Zn-O_{PhO} e Zn-O_{BuO} são de 2,057; 1,939 e 1,857 Å, respectivamente. A distância Zn-O_{BuO} é 0,08 Å mais curta do que a distância Zn-O_{PhO}. O ângulo entre o conjunto de coordenação quelante N-Zn-O_{PhO} é de $92,9^\circ$.

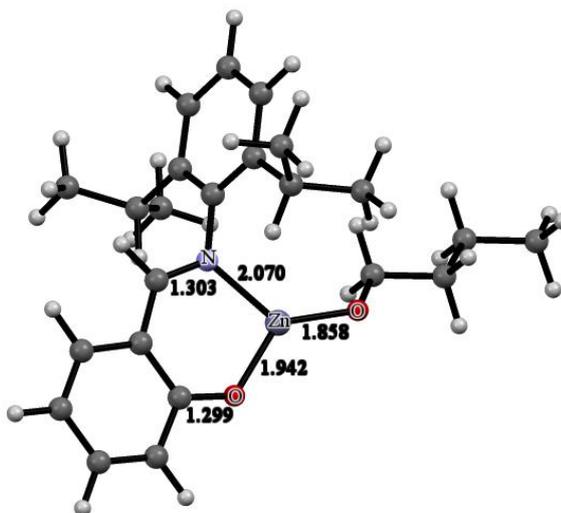
Figura 69. Estrutura molecular otimizada para o complexo C4 em nível B3LYP/LACV3P**.



Fonte: Elaborado em colaboração por Rodrigo S. Bitzer.

Para o complexo C5, a estrutura otimizada em nível DFT/B3LYP/LACV3P** é apresentada na Figura 70. As distâncias Zn-N, Zn-O_{PhO} e Zn-O_{BuO} são de 2,070; 1,942 e 1,858 Å, respectivamente. A distância Zn-O_{BuO} é 0,08 Å mais curta do que a distância Zn-O_{PhO}. O ângulo entre o conjunto de coordenação quelante N-Zn-O_{PhO} é de 93,7°.

Figura 70. Estrutura molecular otimizada para o complexo C5 em nível B3LYP/LACV3P**.



Fonte: Elaborado em colaboração por Rodrigo S. Bitzer.

Sendo assim, pela comparação entre as estruturas dos complexos mononucleares de zinco(II), não foram evidenciadas grandes diferenças em relação as distâncias de ligações ou tamanhos dos ângulos associadas aos substituintes nos anéis aromáticos das estruturas dos ligantes.

As principais distâncias de ligação que compõem as estruturas dos complexos monometálicos, otimizadas em DFT, estão apresentadas na Tabela 33.

Os dados apresentados na Tabela 33 da comparação entre os valores de DFT para os complexos monometálicos e os ligantes, em especial L2 e C2, constata a natureza confiável do estudo computacional realizado. Mesmo que o complexo C2 não tenha sido preparado, seu estudo se objetivou a melhor avaliar os resultados obtidos para os complexos C3, C4, C5, C6 e C8.

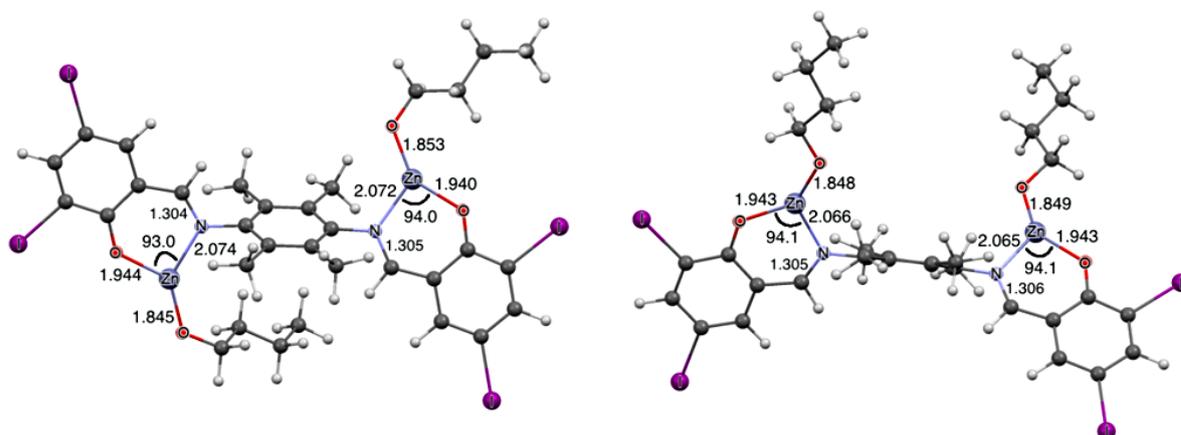
Tabela 33. Principais distâncias de ligação para os complexos monometálicos, em DFT, em comparação com o L2.

Ligação / Å	L1	C1	L2	C2	C3	C4	C5
Zn - N (imina)	-	2,063	-	2,072	2,069	2,057	2,070
Zn - O _{BuO}	-	1,858	-	1,858	1,856	1,857	1,858
Zn - O _{PhO}	-	1,944	-	1,935	1,842	1,939	1,942
O _{PhO} - C	1,341	1,301	1,339	1,302	1,300	1,299	1,299
N=C (imina)	1,284	1,306	1,288	1,307	1,304	1,304	1,303

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação ao complexo binuclear de zinco(II) C10, foram consideradas duas possíveis conformações (Figura 71). Em nível B3LYP/LACVP**, a diferença de energia SCF (*self-consistent field*) entre as conformações *anti*-C10 e *syn*-C10 é muito pequena (0,7 kcal mol⁻¹). Com base nestes resultados, é provável que ambos os iniciadores funcionem como uma mistura de isômeros nas condições de reação. A Figura 67 mostra que C10 exibe centros Zn (II) tricoordenados que corresponde a coordenação trigonal plana. Além disso, a ligação Zn-O_{OBu} é mais curta do que Zn-O_{OPh} independentemente do isômero. Os resultados de DFT sugerem que o complexo C10 possa operar em ROP possivelmente via mecanismo de coordenação-inserção, que é auxiliado devido a sua estrutura ser composta pelo ligante do tipo fenóxi-imina.

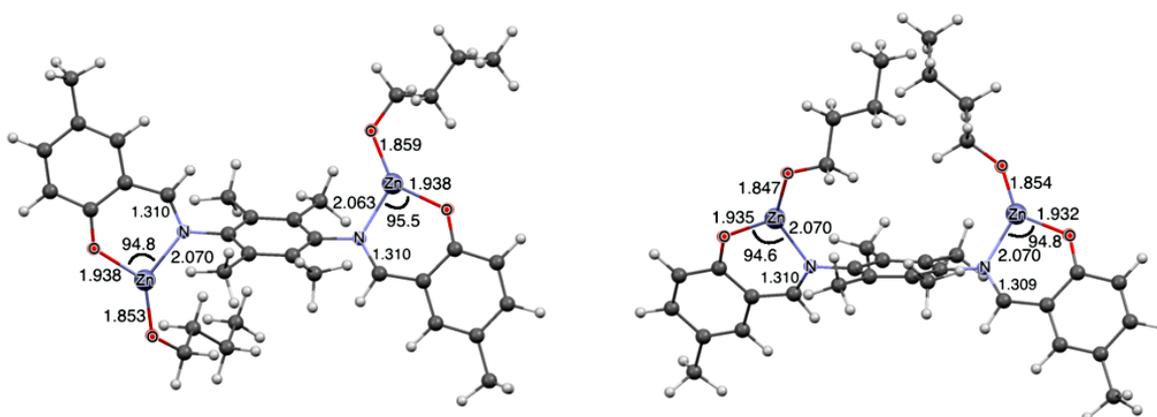
Figura 71. Geometrias para o complexo C10 nas configurações *anti*- e *syn*- otimizadas em nível B3LYP/LACVP**. As distâncias de ligação são dadas em Å e os ângulos em graus.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2017).

Do mesmo modo que para C10, foram considerados duas possíveis conformações para o C11 (Figura 72). Em nível B3LYP/LACVP**, a diferença de energia SCF (*self-consistent field*) entre a conformação anti-C11 é apenas 1.8 kcal mol⁻¹ mais estável do que syn- C11. Com base nestes resultados, é provável que ambos os iniciadores funcionem como uma mistura de isômeros nas condições de reação. A Figura 72 mostra que C11 exibe centros Zn(II) tricoordenados que corresponde a coordenação trigonal plana. Além disso, a ligação Zn-O_{OBu} é mais curta do que Zn-O_{OPh}, independentemente do isômero. Os resultados de DFT sugerem que o complexo C11 também possa operar em ROP via mecanismo de coordenação-inserção, devido sua estrutura ser formada pelo ligante do tipo fenóxi-imina.

Figura 72. Geometrias para o complexo C11 nas configurações *anti*- e *syn*- otimizadas em nível B3LYP/LACVP**. As distâncias de ligação são dadas em Å e os ângulos em graus.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2017).

Na literatura são apresentados, em geral, diferentes compostos de coordenação de zinco(II), que atingem sua estabilidade pela formação de compostos tetra e tricoordenados. Os complexos sintetizados neste trabalho a partir do dietilzinco apresentaram, de forma geral, estruturas tricoordenadas de zinco(II) estáveis, propostas pelas análises realizadas FTIR, ¹H NMR e DFT. Análises elementares obtidas para os complexos C4, C5, C6 e C8 também corroboram as estruturas propostas, bem como a formação do complexo e pureza (EBRAHIMI et al., 2016; WU et al., 2005, 2006, CHAMBERLAIN et al., 2001).

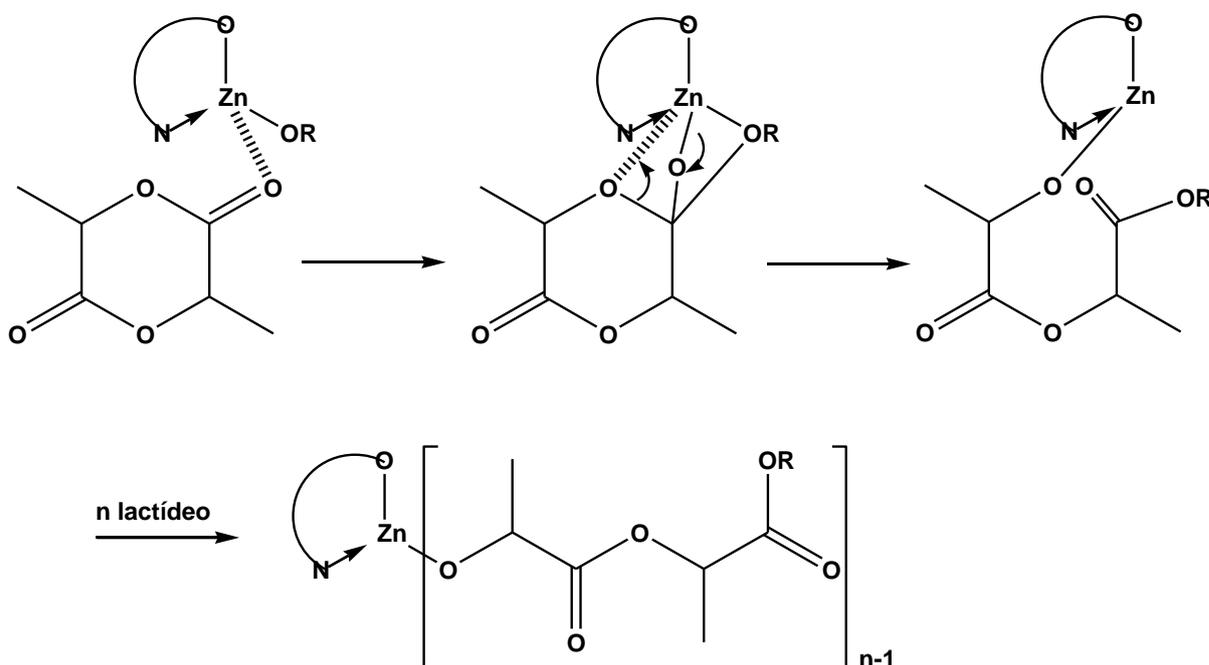
5.3 POLÍMERIZAÇÃO DE LACTÍDEO COM FENOXI-IMINAS DE ZINCO(II)

Complexos de zinco(II) têm despertado o interesse de pesquisadores envolvidos no desenvolvimento de catalisadores para produção de poli(ácido láctico) (PLA) devido ao baixo custo e toxicidade, alta estabilidade no processo de reação em relação a possíveis impurezas contidas no monômero, grande controle de estereorregularidade e de processos de transesterificação e racemização (HAYES et al., 2013; REZAYEE et al., 2013 APPAVOO et al., 2014). De acordo com a literatura, a ligação metal-oxigênio em complexos catalíticos, neste caso entre o cátion zinco(II) e o oxigênio de um grupo RO- e/ou ROH (R = alquila ou arila), exibe uma condição importante para a rápida iniciação da reação de polimerização e para a inserção do monômero na cadeia polimérica em crescimento (HENTON et al., 2005).

Em polimerizações por abertura de anel pelo mecanismo de coordenação e inserção, cada monômero é inserido entre a macromolécula em crescimento e o iniciador, onde geralmente a etapa de coordenação do monômero ao iniciador precede o processo de inserção. Por isso, o processo é conhecido como polimerização por coordenação ou polimerização por coordenação-inserção (RUDIN, CHOI, 2015).

Considerando a estrutura dos complexos preparados e os mecanismos descritos na literatura para as reações de ROP de lactídeos, propõe-se que o mecanismo de reação de polimerização de L-lactídeo (LLA) com os complexos fenóxi-imínicos deste trabalho envolva inicialmente a coordenação do zinco(II) ao oxigênio da carbonila presente na estrutura monômero. A propagação da reação de polimerização se dá pela inserção da molécula de lactídeo na ligação M-O do catalisador e em seguida a abertura do anel do monômero pela clivagem da ligação oxigênio-acila, de acordo com o esquema de reação apresentado na Figura 73 (BHUNORA et al., 2010).

Figura 73. Sequências de etapas gerais da reação de coordenação-inserção por ROP de lactídeo para iniciadores de zinco(II) fenóxi-imina tricoordenados.

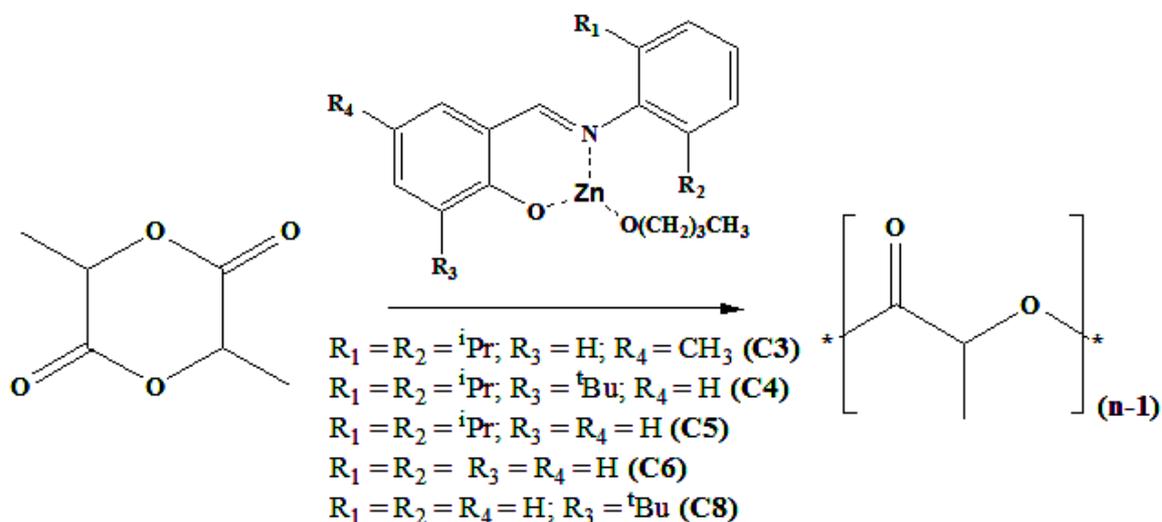


Fonte: adaptado de KAMBER et al. (2007); BHUNORA et al. (2010).

Para que o iniciador promova a reação de polimerização com o mínimo de reações laterais e alto controle das propriedades do polímero, além de ter uma estrutura planejada que envolva metal e ligante, é importante que o composto apresente elevada pureza. É necessário também que o monômero tenha alta pureza e que a reação seja realizada com o uso de atmosfera inerte. Como as reações foram realizadas em massa (apenas monômero e iniciador), a miscibilidade iniciador-monômero é também de relevante importância, sendo esta característica possível de ser implementada nos complexos aqui utilizados, pela adição do n-butanol na reação de obtenção dos complexos. Essa é a principal justificativa para a escolha desse álcool como ligante na síntese dos complexos.

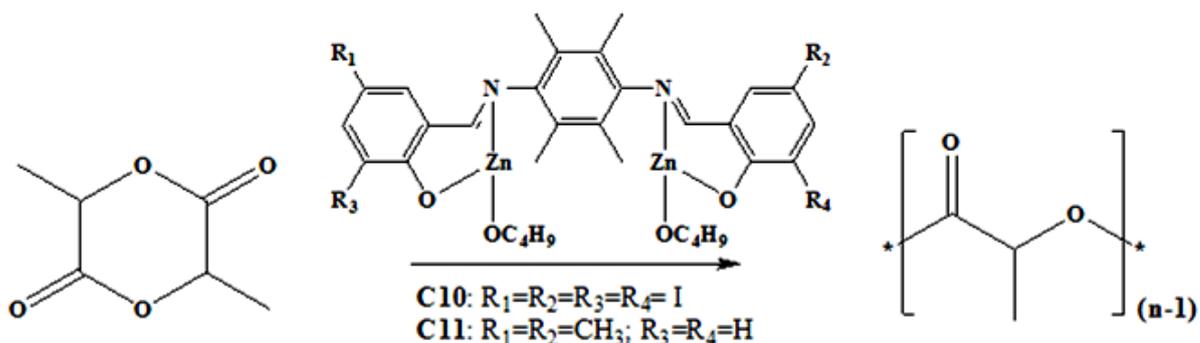
Os compostos sintetizados foram avaliados quanto à capacidade de atuar como iniciadores de polimerização para obtenção de poli(L-ácido láctico) (Figuras 74 e 75). As reações se deram em massa, em razões molares de monômero/iniciador (LLA/Zn) de 500, 1000 e 2500, no período de 2 h, a 180 °C, sob atmosfera de nitrogênio, usando a técnica *Schlenk*.

Figura 74. Representação da reação de polimerização do L-lactídeo através dos iniciadores monometálicos de zinco(II).



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 75. Representação da reação de polimerização do L-lactídeo através dos iniciadores bimetalícos de zinco(II).



Fonte: elaborado pela autora.

Os resultados de rendimento, massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (PD) por razão molar e iniciador são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Polimerização do L-lactídeo com C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11 a 180 °C por 2 h.

Iniciador	LLA/Zn	M_n*	M_w*	PD*	Rend. (%)
C3	500	14.300	18.900	1,32	78
	1000	-	-	-	51
	2500	-	-	-	30
C4	500	109.100	132.000	1,21	80
	1000	53.000	109.200	2,06	78
	2500	41.300	49.100	1,19	51
C5	500	88.400	175.900	1,99	92
	1000	54.500	96.500	1,77	84
	2500	22.200	36.000	1,62	47
C6	500	73.100/3.000	103.100/10.200	1,41/3,44	94
	1000	40.200	71.000	1,76	88
	2500	9.300	17.000	1,82	68
C8	500	27.200	72.200	2,65	91
	1000	30.800	61.300	1,99	87
	2500	25.400	107.400	4,23	91
C10	500	40.900	66.700	1,63	96
	1000	46.000	82.000	1,78	96
	2500	50.100	92.300	1,84	87
C11	500	35.000	65.200	1,86	93
	1000	24.800	50.100	2,02	79
	2500	26.000	45.200	1,74	72

*Valores determinados por GPC em CHCl₃ vs. padrões de PS.

Fonte: elaborado pela autora.

Pelos resultados de GPC apresentados na Tabela 34, observa-se que as polimerizações com a maioria dos iniciadores apresentaram bons rendimentos e deram origem a polímeros altas massas molares e polidispersões estreitas. Entretanto, quando se compara os polímeros obtidos com os iniciadores bimetálicos C10 e C11, observou que o complexo C10 produziu polímeros com maiores rendimentos, maiores massas molares numéricas médias e menores polidispersões, se comparado com o C11.

Aparentemente os iniciadores monometálicos deram origem a polímeros de massas molares mais altas, quando comparados ao correlato bimetálico. Isso se deve possivelmente à facilidade de difusão/solubilização do iniciador monometálico quando comparado ao bimetálico, efeito importante quando a polimerização é realizada em massa. Em geral, foi evidenciado o aumento de rendimento da reação em relação à diminuição da razão molar de LLA/Zn.

A respeito da influência das substituições na estrutura dos anéis aromáticos que compõe os iniciadores, foi observado que quando o centro metálico do complexo foi menos estéreoimpedido, tende a promover rendimentos de reação mais elevados, efeito observado nas comparações dos polímeros obtidos com C8 em relação ao C4, com C5 em relação ao C6 e com C4 em relação a C5.

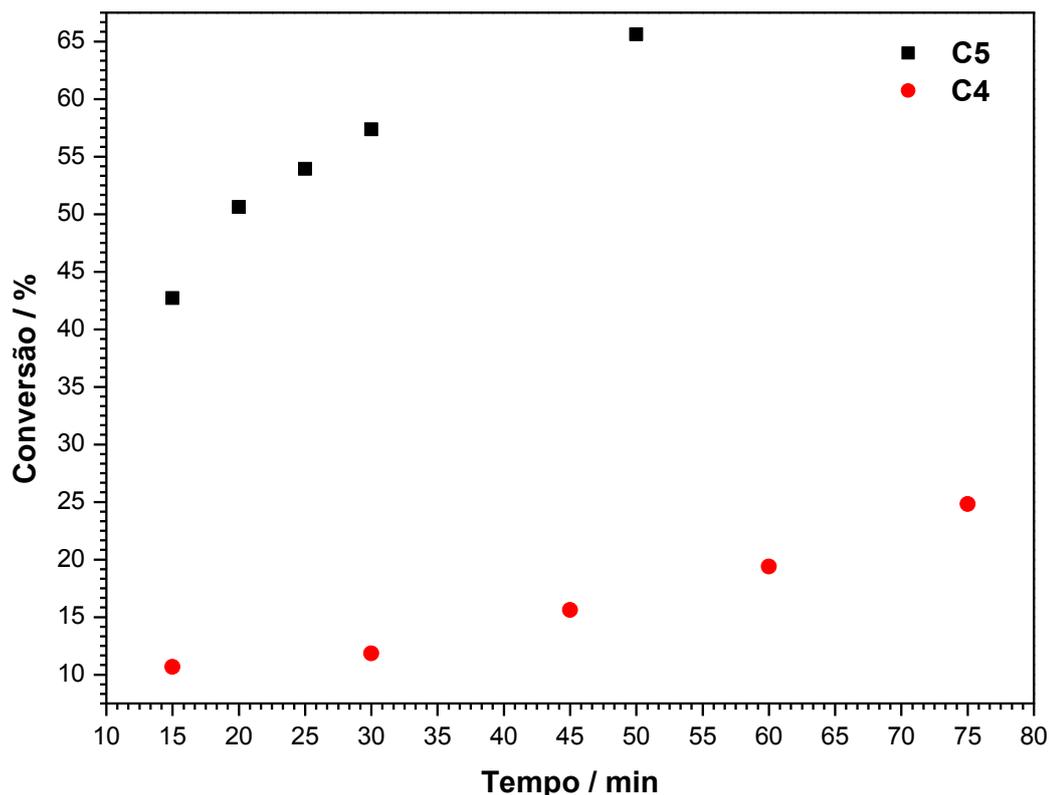
Um efeito importante sobre a atuação dos iniciadores, no que diz respeito à reação de polimerização, envolve a etapa do mecanismo de ROP relacionado à quebra da ligação M-OR. Quanto menor for essa ligação, mais forte ela é considerada e menos susceptível a quebra. Dos cálculos de DFT para os complexos, é observado que o complexo C3 é o que apresenta menor ligação M-OR (1,856 Å), quando comparados aos demais iniciadores monometálicos. Embora a variação de comprimento de ligação seja pequena, isto pode estar relacionado ao baixo rendimento e massa molar numérica média obtida para o polímero preparado com esse composto (CHISHOLM et al., 2001).

Comparando-se os resultados obtidos com os complexos de Chisholm, Bouyahyi e Duchateau, por exemplo, com resultados obtidos com os complexos preparados neste trabalho, foi constatado que os iniciadores com ligação do tipo Zn-OR parecem ser mais efetivos que aqueles com ligações do tipo Zn-NR, já que maiores rendimentos foram alcançados para a polimerização. Os rendimentos médios de reação obtidos por Chisholm et al. (2001, 2002) e Bouyahyi e Duchateau (2014) variam entre 94%, para reações em solução, e 70%, para reações em massa. Esta última, em concordância com os menores rendimentos encontrados nas reações aqui desenvolvidas. Uma característica a ser comentada, trata-se de que, durante o estudo da literatura, aparentemente iniciadores com ligações M-HOR produzem polímeros de maior massa molar, maior rendimento e menor polidispersão que iniciadores com ligações M-OR.

Através de resultados da literatura tem-se que o maior volume de grupos próximos à região de coordenação com o metal promove reações de polimerização

mais lentas. Este efeito pode ser constatado pela curva de conversão em comparação com os iniciadores C4 e C5 (Figura 76). Aparentemente, a reação para o complexo C5 se dá mais rápida em comparação com o complexo C4, que possui substituintes mais volumosos na estrutura do ligante.

Figura 76. Curvas de conversão vs. tempo para polimerização em massa de LLA com C4 e C5, a 180°C e razão LA/Zn= 1000.



Fonte: elaborado pela autora.

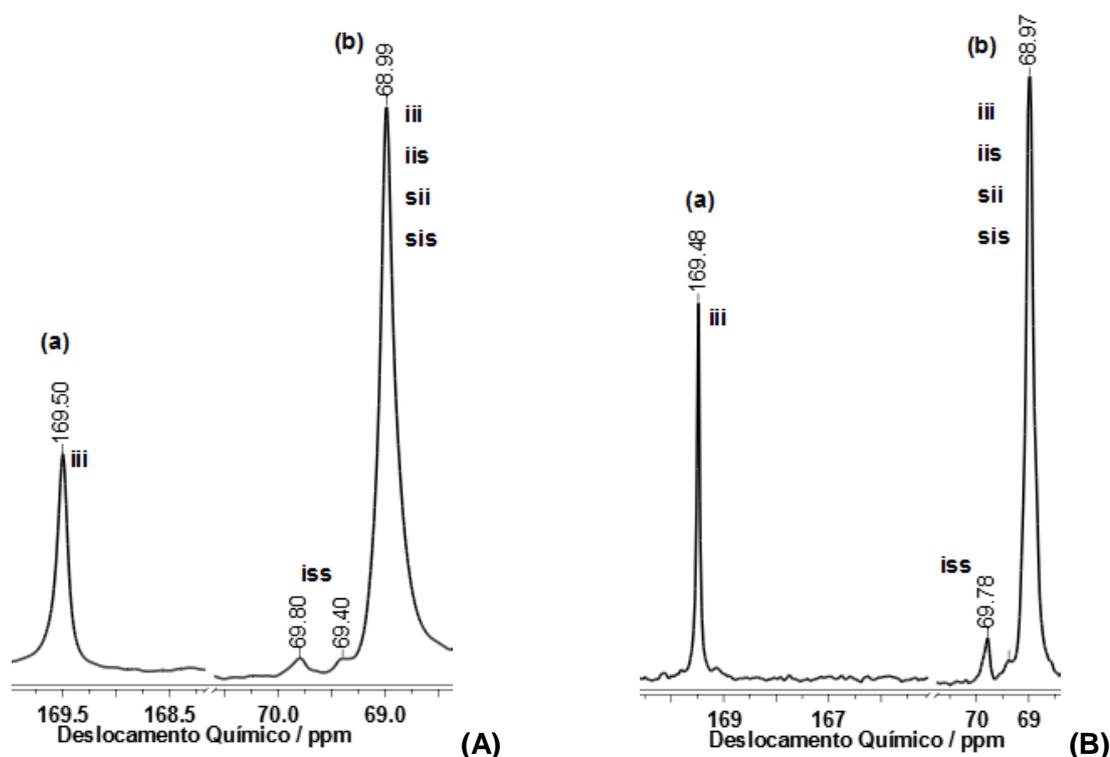
5.3.1 Estrutura dos PLLAs

Das curvas de distribuição de massa molar obtidas por GPC para os PLLAs obtidos com o iniciador C3 na razão $[LLA/Zn] = 500$ e com os iniciadores C4, C5, C6, C8, C10 e C11 nas razões $[LLA/Zn] = 500, 1000$ e 2500 , em $CDCl_3$ (Anexo), foi observado que geralmente em razões LLA/Zn maiores, obtém-se polímeros com maiores polidispersões, quando comparado a razões menores. Polímeros obtidos com os complexos binucleares apresentam curvas de distribuição mais alargadas (maiores polidispersões) quando comparado aos complexos mononucleares.

Das análises de GPC, para C10 e C11, foram observadas apenas curvas monomodais que indica que não há diferenciação de reatividade entre os dois centros metálicos, na reação de polimerização.

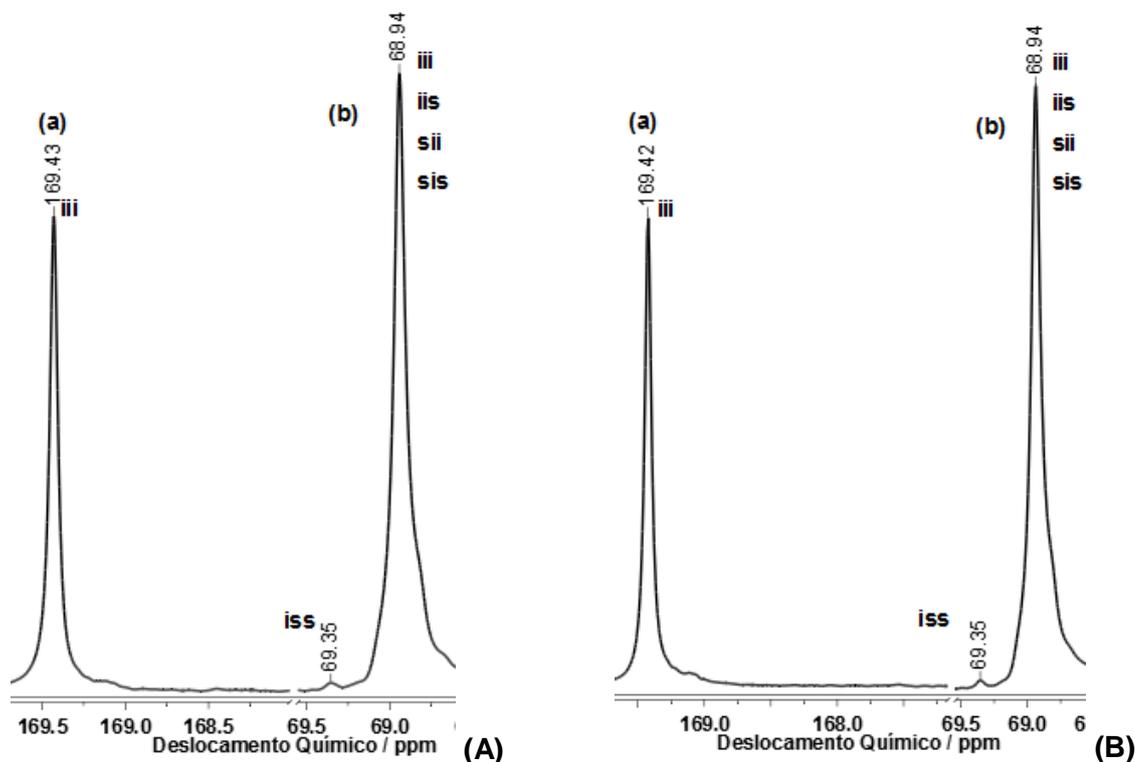
A microestrutura dos PLLAs obtidos por ROP através dos iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11 foi analisada de acordo com suas estereossequências por ^{13}C NMR, segundo a literatura (SILVINO, et al., 2014; SUGANUMA, et al., 2011; SUGANUMA, et al., 2012; SUGANUMA, et al., 2014). Da Figura 77 a 83, é possível encontrar as regiões de carbonila ($\delta \cong 169,0$ ppm) e do grupo metino ($\delta \cong 68,9$ ppm) dos espectros de ^{13}C NMR para os polímeros obtidos com $\text{LLA}/\text{Zn} = 2500$ e 500 . Nestes espectros, foram consideradas as estereossequências de tétrades para a avaliação da estereorregularidade do polímero, em que i e s representam díades isotática e sindiotática, respectivamente. Para o grupo metino, a tétrade **iii**, indica a sequência isotática pura ($\delta \cong 68,9$ ppm) e pode aparecer sobreposta com tétrades **iis**, **sii**, **sis**, que contêm díades sindiotáticas.

Figura 77. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C3** a 180°C para $\text{LLA}/\text{Zn} = 2500$ (A) e $\text{LA}/\text{Zn} = 500$ (B).



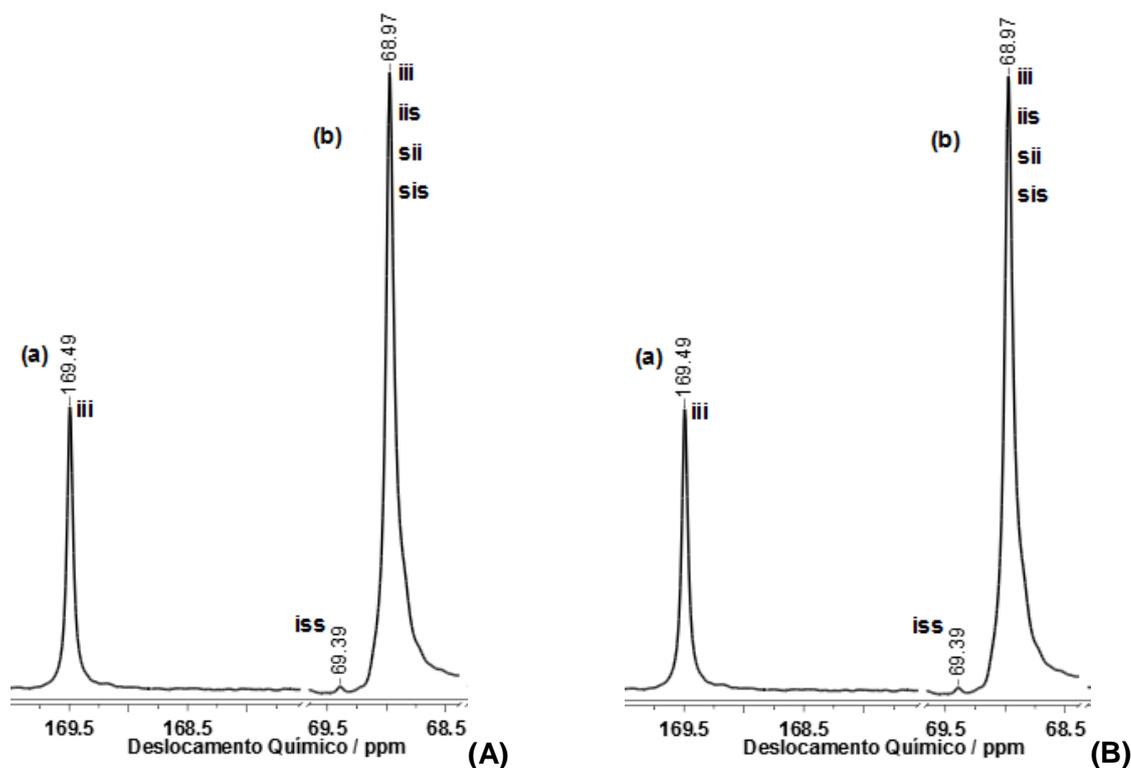
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 78. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C4** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



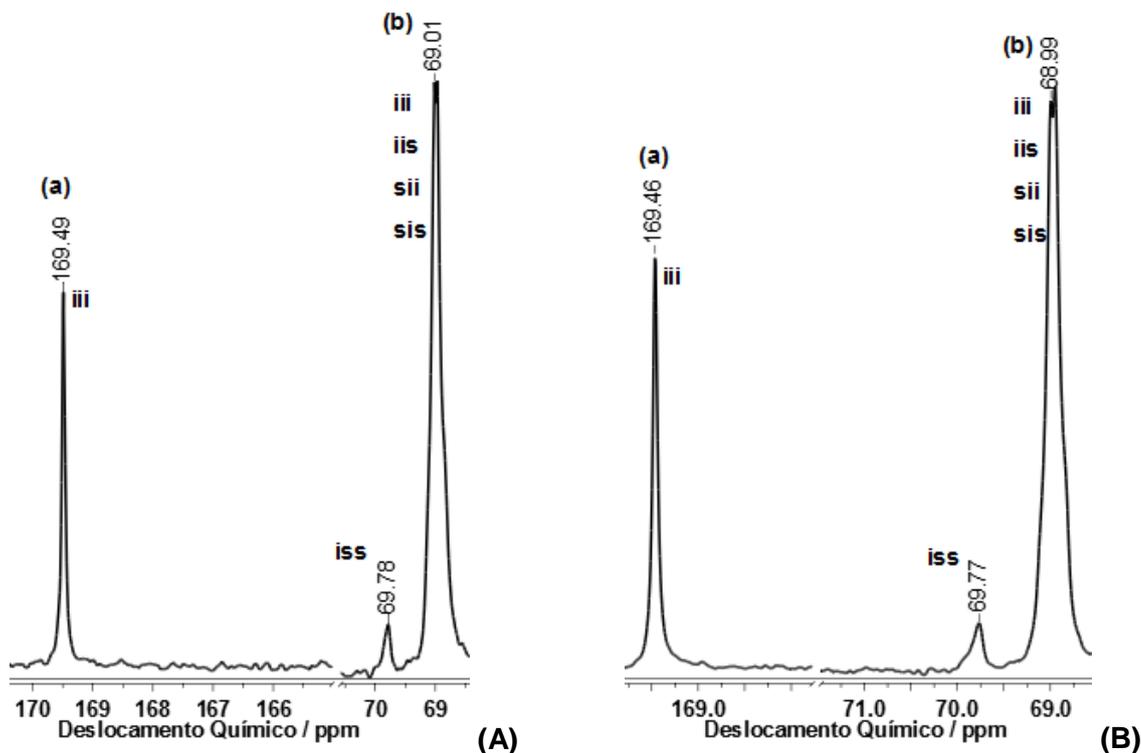
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 79. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C5** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



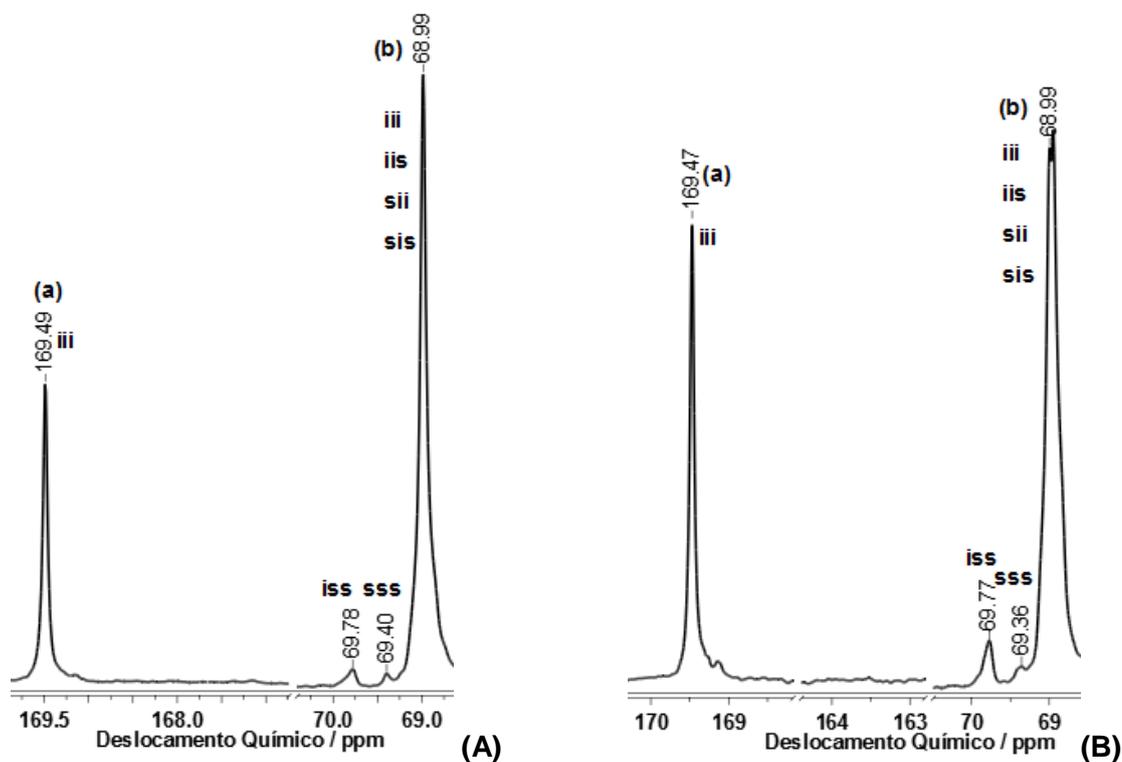
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 80. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C6** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



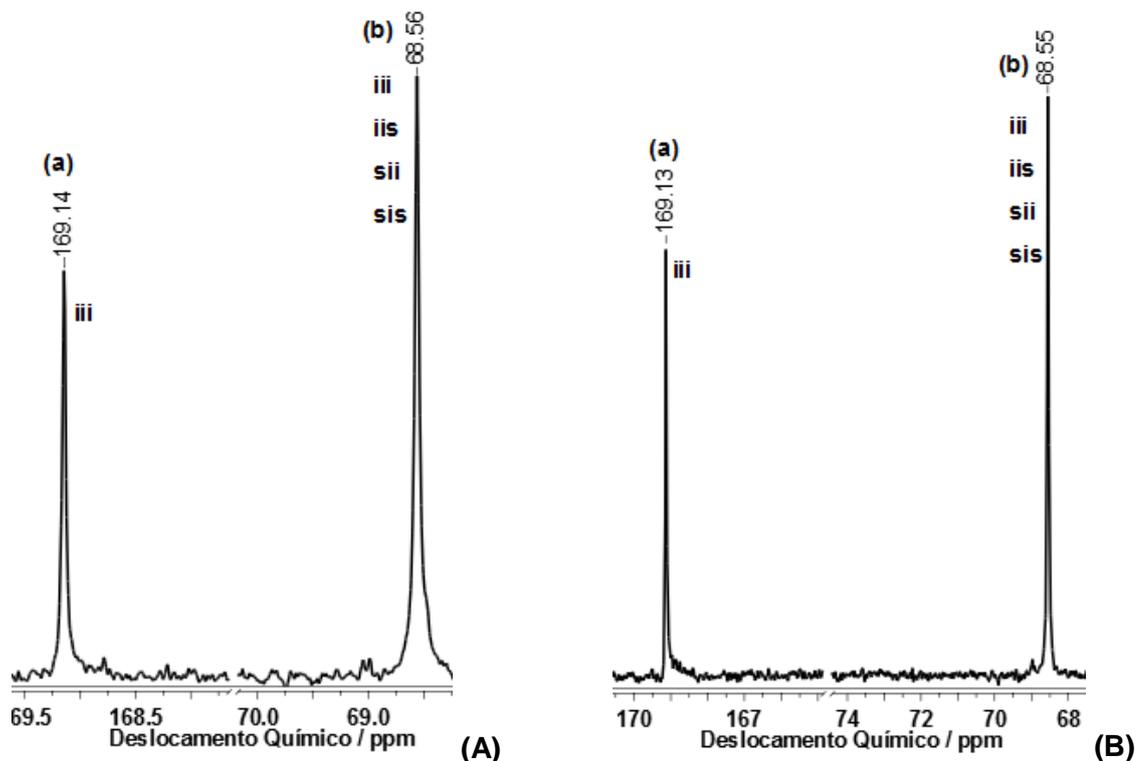
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 81. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C8** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



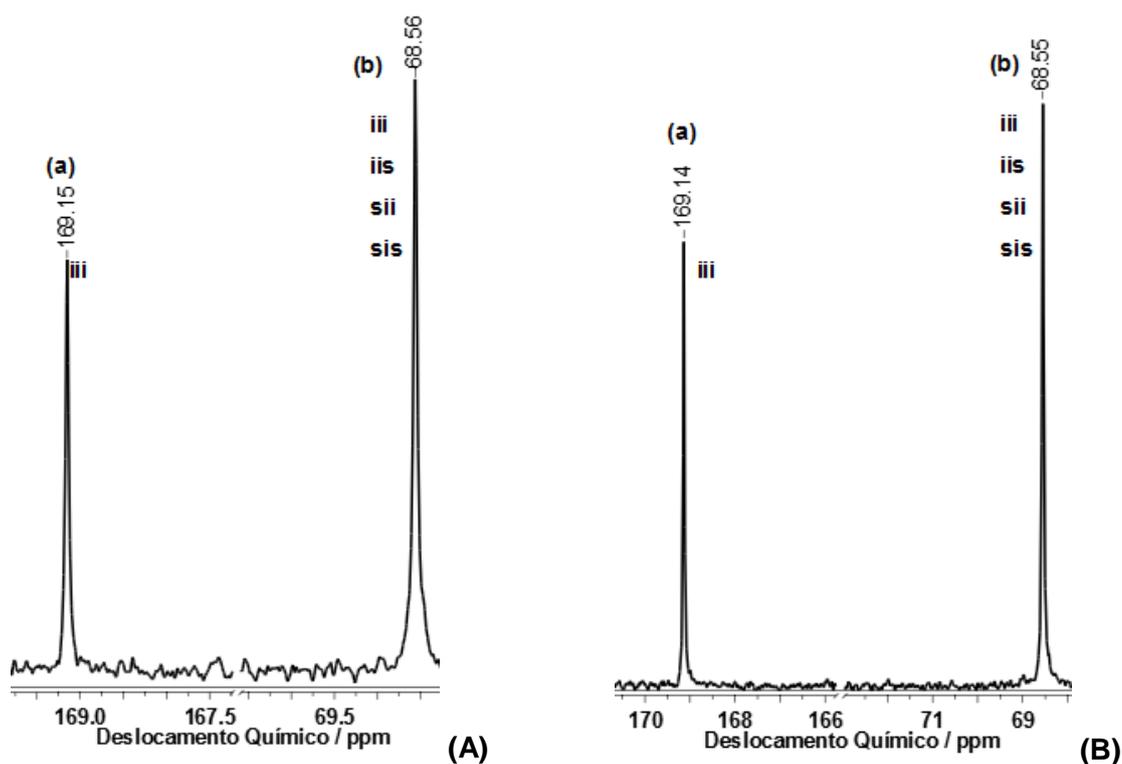
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 82. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C10** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 83. Região de carbonila (a) e de do grupo metino (b) espectro de ^{13}C NMR para os PLLAs obtidos com o **C11** a 180°C para LLA/Zn = 2500 (A) e LA/Zn = 500 (B).



Fonte: elaborado pela autora.

Na Tabela 35 são apresentadas as porcentagens de tétrades, calculadas pela integração do pico correspondente à região de metino (CH) dos espectros de ^{13}C -NMR dos polímeros preparados com razões $[\text{LLA}/\text{Zn}] = 500$ e 2500 (SUGANUMA et al., 2011).

Pela análise da Tabela 35, foi observado que os complexos bimetálicos como iniciadores aparentemente produzem polímeros mais regulares quando comparados aos monometálicos. Os polímeros obtidos são predominantemente isotáticos, que indica que ocorreu um maior controle estereoquímico durante a reação de polimerização e a não ocorrência de reações de epimerização. Comparando-se os polímeros obtidos com C6 e C8, que variam apenas na presença do substituinte *tert*-butil no C8, tem-se que o primeiro apresenta mais variações de tétrades na região de metino. Isto pode estar relacionado ao volume do ligante em C8 influenciar no modo de inserção de monômero na reação de polimerização.

De forma geral, a diminuição da razão LLA/Zn na polimerização promoveu mais erros na cadeia polimérica. O mesmo não foi observado para os polímeros obtidos com os iniciadores bimetálicos.

Tabela 35. Percentual de tétrades presentes nos PLLAs produzidos com os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11, determinado pelo pico do carbono CH no espectro de ^{13}C -NMR, em CDCl_3 .

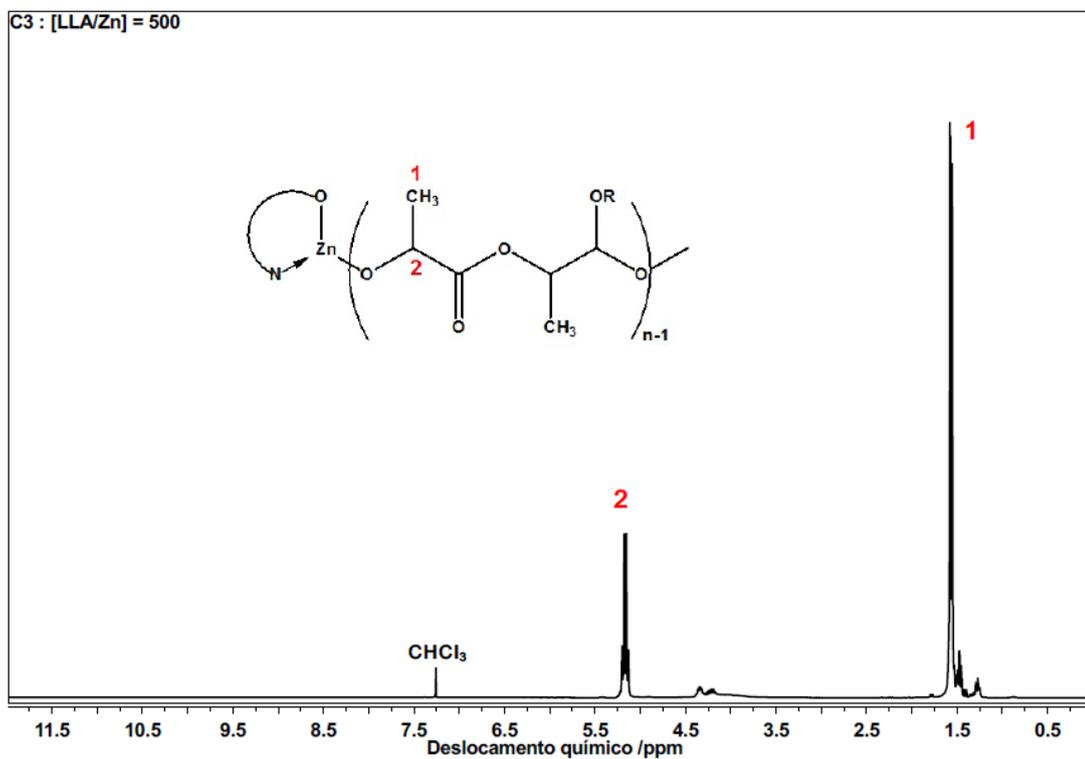
Iniciador	[LLA/Zn]	iss (%)	sss (%)	iii, iis, sii, sis (%)
C3	500	4,0	-	96,0
	2500	1,0	-	99,0
C4	500	0,2	-	99,8
	2500	0,6	-	99,4
C5	500	0,4	-	99,6
	2500	0,1	-	99,9
C6	500	5,0	-	95,0
	2500	3,0	-	97,0
C8	500	3,7	1,5	94,8
	2500	1,0	< 1,0	97,0
C10	500	-	-	≈ 100,0
	2500	-	-	≈ 100,0
C11	500	-	-	≈ 100,0
	2500	-	-	≈ 100,0

Fonte: elaborado pela autora.

Das análises dos espectros de ^{13}C NMR, observa-se que os iniciadores bimetálicos aparentemente produzem polímeros mais estereorregulares quando comparados aos monometálicos, por não apresentarem sinais laterais referentes aos picos da carbonila e do grupo metino, o que indica alta regularidade na estrutura dos polímeros obtidos e baixo efeito de transesterificação e racemização. Aparentemente, as características estruturais e eletrônicas diferenciadas dos ligantes C10 e C11 não influenciaram a regularidade dos polímeros obtidos. O baixo percentual de tétrades **sss** e **iss** nos espectros de ^{13}C -NMR para os iniciadores monometálicos indica baixo índice de reações de transesterificação.

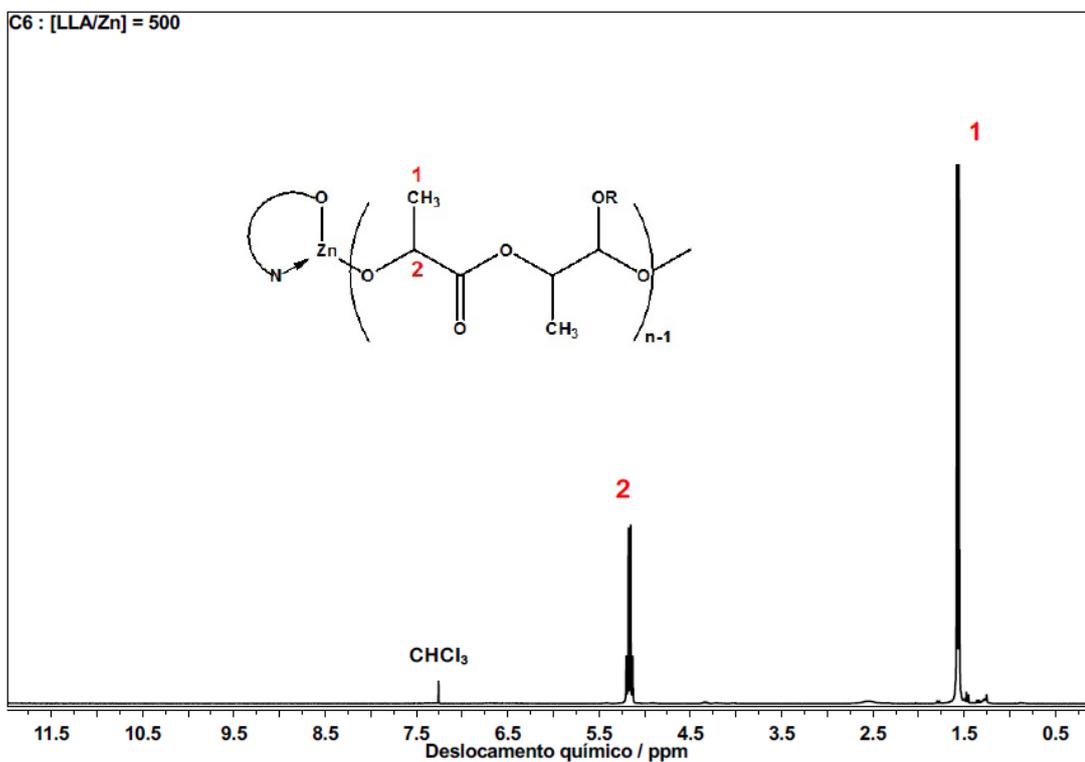
Nas análises de ^{13}C -NMR, não foram caracterizados picos referentes à estrutura dos complexos. Isso pode ser devido à baixa concentração desses compostos na matriz polimérica. Na análise dos espectros de ^1H NMR dos polímeros produzidos com C3, C6 e C8 em razão molar $[\text{LLA}/\text{Zn}] = 500$, a maior concentração de iniciador estudada (Figuras 84, 85 e 86, respectivamente), foi possível observar os sinais característicos dos hidrogênios do PLLA em torno de 5,16 - 5,18 ppm (-OCH(CH₃)C(O)-) e 1,57 - 1,59 ppm (-OCH(CH₃)C(O)-). Do mesmo modo que para as análises de ^{13}C -NMR, não foi possível observar os sinais relativos aos hidrogênios pertencentes aos iniciadores, provavelmente devido à baixa intensidade dos sinais dos hidrogênios presentes no complexo em relação aos do polímero.

Figura 84. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C3 na razão $[\text{LLA}/\text{Zn}] = 500$, em CDCl_3 .



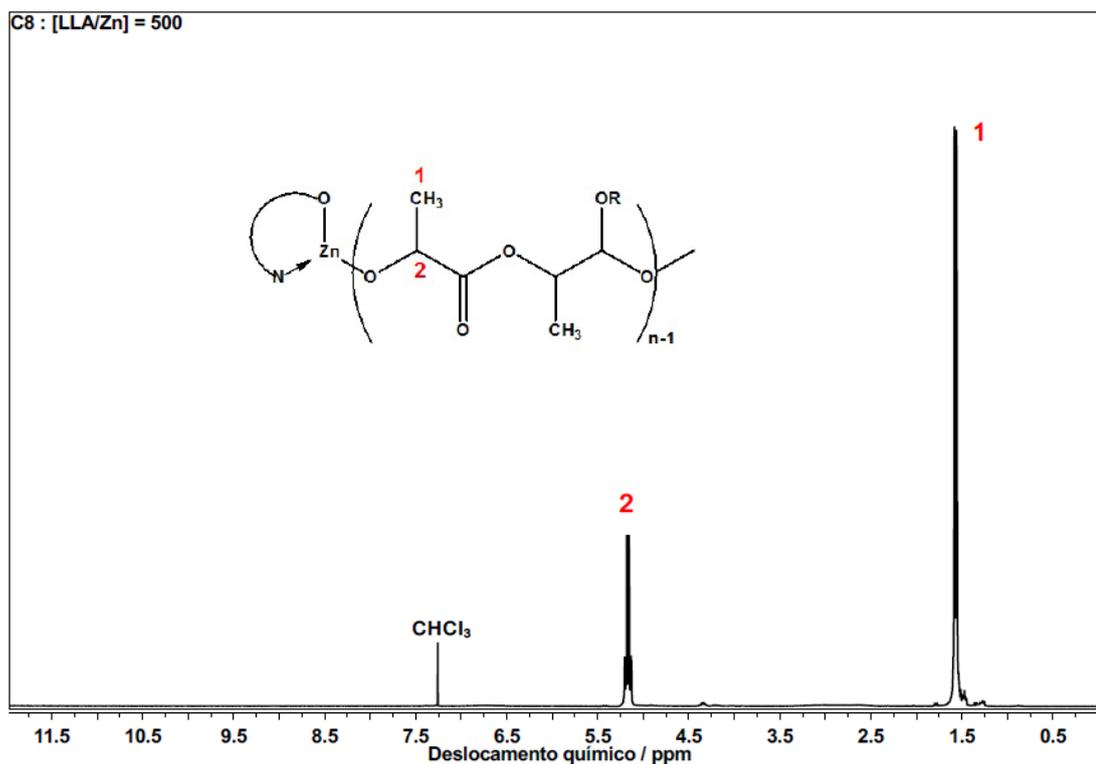
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 85. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C6 na razão $[\text{LLA}/\text{Zn}] = 500$, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborado pela autora.

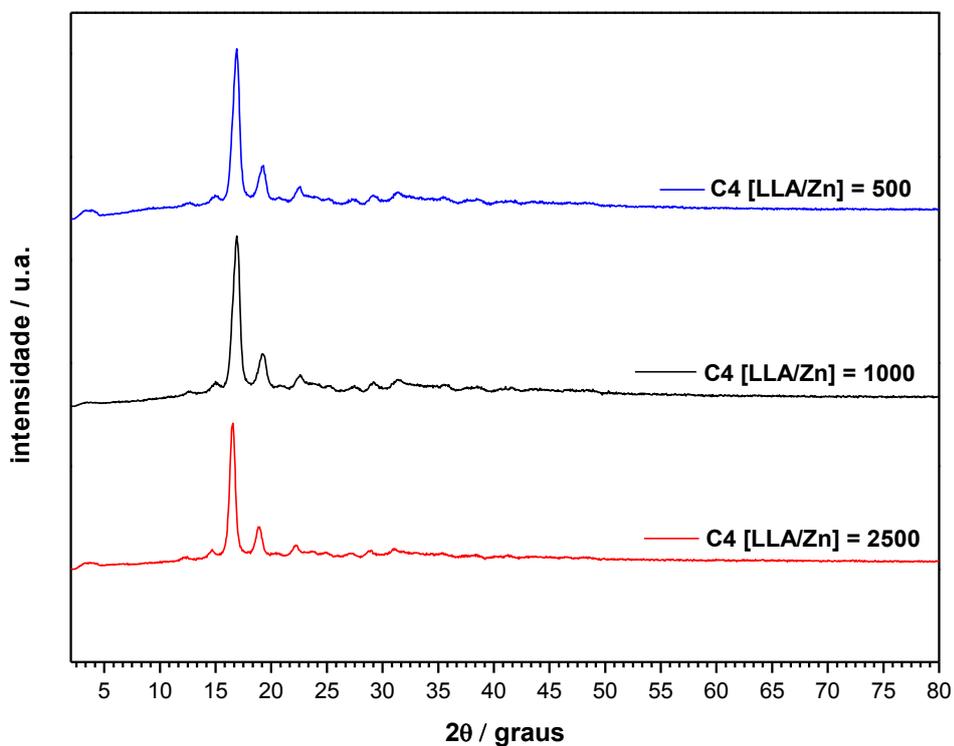
Figura 86. Espectro de ^1H NMR para o PLLA produzido com C8 na razão $[\text{LLA}/\text{Zn}] = 500$, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborado pela autora.

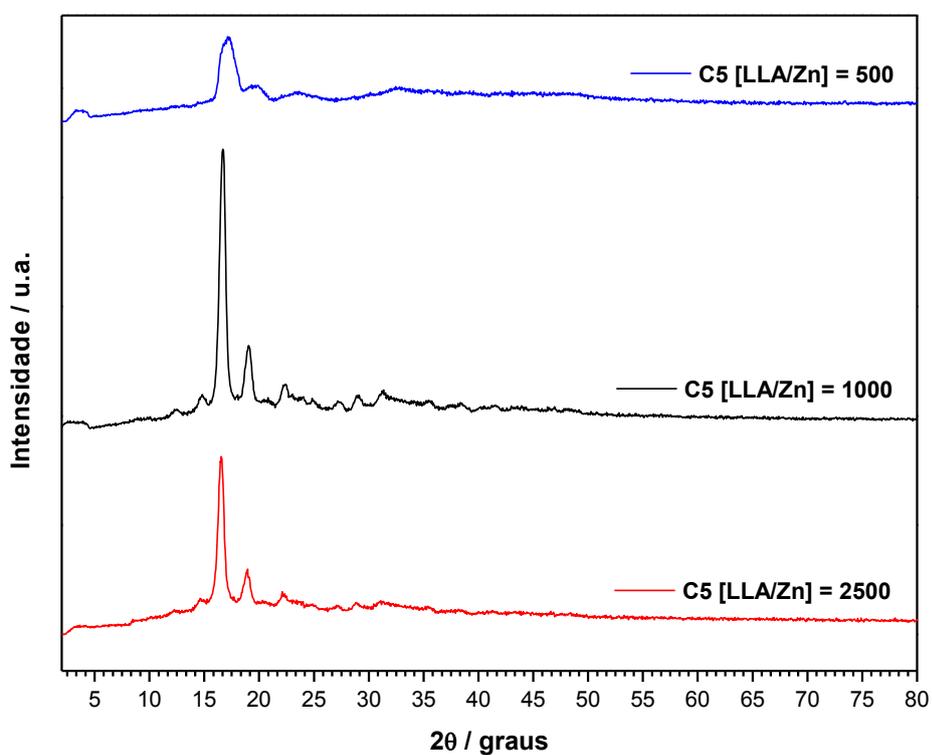
Pela técnica de difração de raios X (XDR), é possível inferir sobre a cristalinidade dos polímeros obtidos. As Figuras 87, 88, 89 e 90 apresentam os difratogramas obtidos por meio da análise de XDR para os polilactídeos preparados com os catalisadores C4, C5, C10 e C11, respectivamente.

Figura 87. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C4 com diferentes razões LLA/Zn.



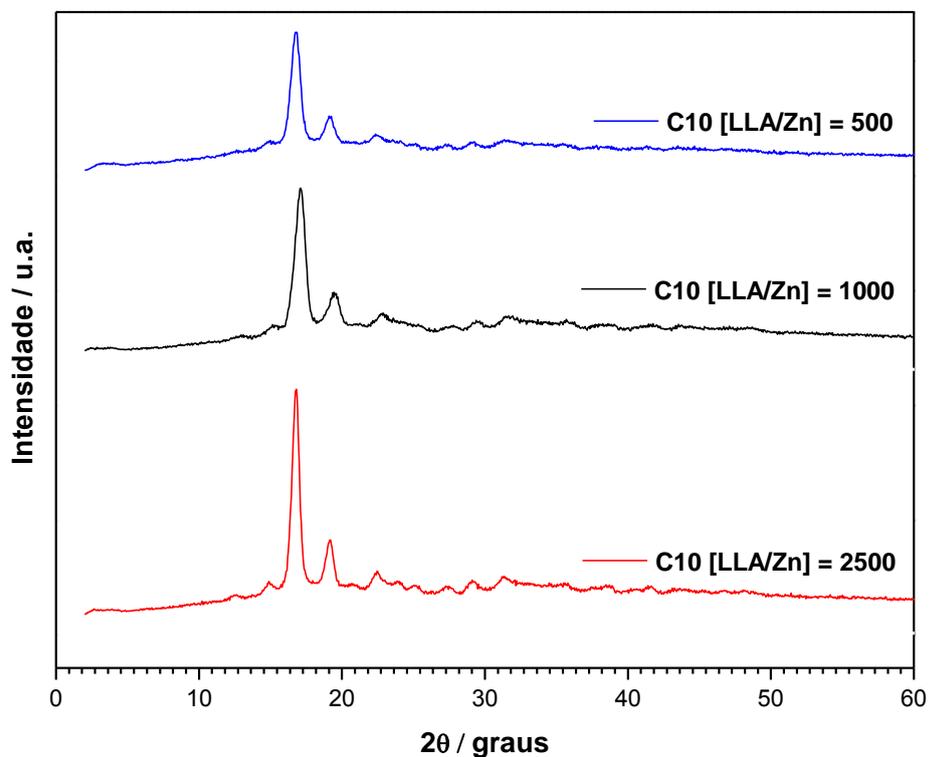
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 88. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C5 com diferentes razões LLA/Zn.



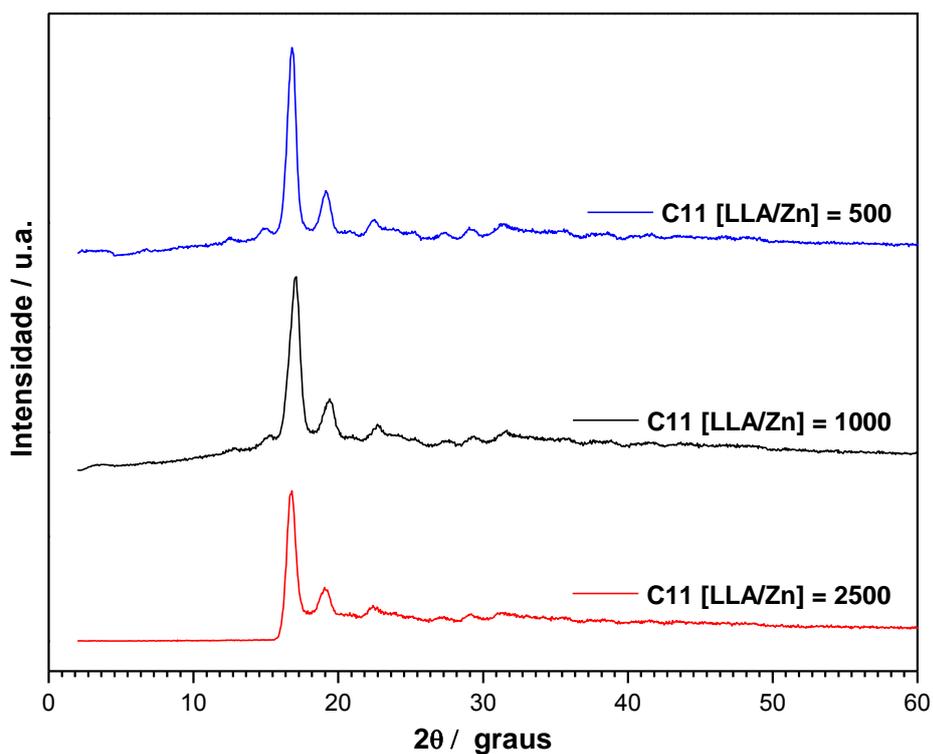
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 89. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C10 com diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 90. Difratogramas dos polilactídeos obtidos usando o iniciador C11 com diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Por meio das análises de difração de raios X, não foi possível observar grandes modificações quanto aos espalhamentos cristalino e amorfo entre as amostras analisadas. Apenas para o polímero C5 [LLA/Zn] = 500 foi evidenciada diferença no difratograma, mas, neste caso, é devido à dificuldade de maceração do polímero para a execução da análise, e a curva não representa a estrutura cristalina do polímero. Assim, pelas análises de XDR apresentadas para os polímeros se conclui que são de natureza semicristalina e quase não foi observada relação entre a razão molar LLA/Zn e a cristalinidade dos polímeros, devido ao efeito de modificação na estrutura dos iniciadores.

5.2.2 Propriedades térmicas dos PLLAs

As propriedades térmicas dos polímeros foram avaliadas segundo as análises de termogravimetria (TGA), termogravimetria derivativa (DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Segundo os resultados obtidos através das análises de termogravimetria e termogravimetria derivativa (Tabela 36) representados nas Figuras 91-97, foi observado que para os polímeros obtidos com os complexos monometálicos, quanto mais regulares as estruturas das cadeias dos PLLAs, maiores as temperaturas de degradação T_{onset} e T_{max} . Este mesmo efeito foi observado para o polímero obtido com o iniciador bimetálico C11, que produziu polímeros mais isotáticos em relação aos análogos monometálicos.

Comparando os resultados de TG e DTG dos polímeros obtidos com os iniciadores C6 e C8 (Tabela 36), que diferem entre si pelo substituinte ^tBu na posição *meta* ao carbono ligado ao grupo imina presente neste último, verifica-se que C8 apresenta valores mais baixos de temperatura de degradação em comparação aos polímeros obtidos utilizando C6. A relação observada pode estar associada à baixa massa molar dos polímeros obtidos por C8 em comparação a C6. Os valores de T_{onset} e T_{max} para o PLLA obtido na razão LLA/Zn = 2500, pode estar associado à forma física do polímero obtido em relação aos dos polímeros obtidos nas outras razões. De acordo com Lucas et al. (2001), dependendo do modo de análise, as curvas de degradação térmica podem ser influenciadas pela forma física da amostra, isto é, pó ou grânulos, sendo que a forma pó pode resultar em menores valores de T_{max} .

Outra tentativa de correlacionar a estrutura do iniciador com a estabilidade térmica dos polímeros obtidos foi feita pela comparação entre os iniciadores C4 e C8. Neste caso, ambos apresentam o substituinte ^tBut na posição *meta* ao carbono ligado ao grupo imina, diferindo em suas estruturas pela presença dos substituintes *iso*-propilas, nas posições *orto* do anel aromático ligado ao nitrogênio da imina em C4. Observou que, em geral, o aumento da concentração de iniciador empregado na polimerização diminui a estabilidade térmica do polímero. Aparentemente a substituição no anel ligado ao nitrogênio do grupo imina, em C4, favoreceu a regularidade do polímero e o aumento de temperatura de degradação.

Como C4 possui substituintes *iso*-propilas, nas posições *orto* do anel aromático ligado ao nitrogênio da imina, é interessante correlacionar os resultados obtidos com esse iniciador com os resultados obtidos utilizando C3 e C5, já que estes também possuem os mesmos tipos de substituintes, diferindo apenas nos substituintes do anel aromático ligado ao carbono do grupo imina. Em C5, não há substituintes e em C3, há um grupo metil em posição *meta* ao carbono do grupo imina e *para* ao oxigênio fenóxido. Assim, comparando C3, C4 e C5, observa-se que quando C5 é empregado como iniciador, obtêm-se polímeros mais regulares e com temperaturas de degradação maiores. Em comparação ao C3, apenas os PLLAs obtidos com C4 e C5 mostraram um perfil de decomposição com apenas uma etapa de perda de massa. Aparentemente, em C3, a existência de um grupo metil *meta* ao carbono do grupo imina e *para* ao oxigênio fenóxido, diminui a densidade eletrônica do grupo imina (C=N), o que influencia na ligação Zn-O_{BU}, sendo mais curta neste iniciador do que em C4 e C5. Isso pode ter influenciado a velocidade de polimerização e, considerando que a reação é controlada, isto é, a massa molar aumenta com o tempo de reação, tem-se menores massas molares no mesmo tempo de reação (2 h). A menor massa molar pode ter resultado em valores de T_{onset} e T_{max} mais baixos.

Quando as curvas de termogravimetria (TG) e de sua derivada (DTG) para C10 e C11 (Figura 98) são comparadas, verifica-se que polímero obtido usando o complexo C10, que possui como substituintes R₁=R₂=R₃=R₄=I, apresenta temperaturas de degradação menores, considerando as três razões molares LLA/Zn. O complexo C11, que possui como substituintes R₁=R₂= CH₃ e R₃=R₄= H, resultou no PLA com temperatura de degradação notavelmente maior nas três razões molares LLA/Zn. Isso demonstra que as propriedades térmicas dos polímeros são

diretamente influenciadas pela variação estrutural e eletrônica dos ligantes utilizados no complexo catalítico.

Pelos os dados da Tabela 36, foi possível verificar que o iniciador C10 gera uma quantidade menor de resíduos do que o C11, além de apresentar temperaturas de decomposição térmica menores.

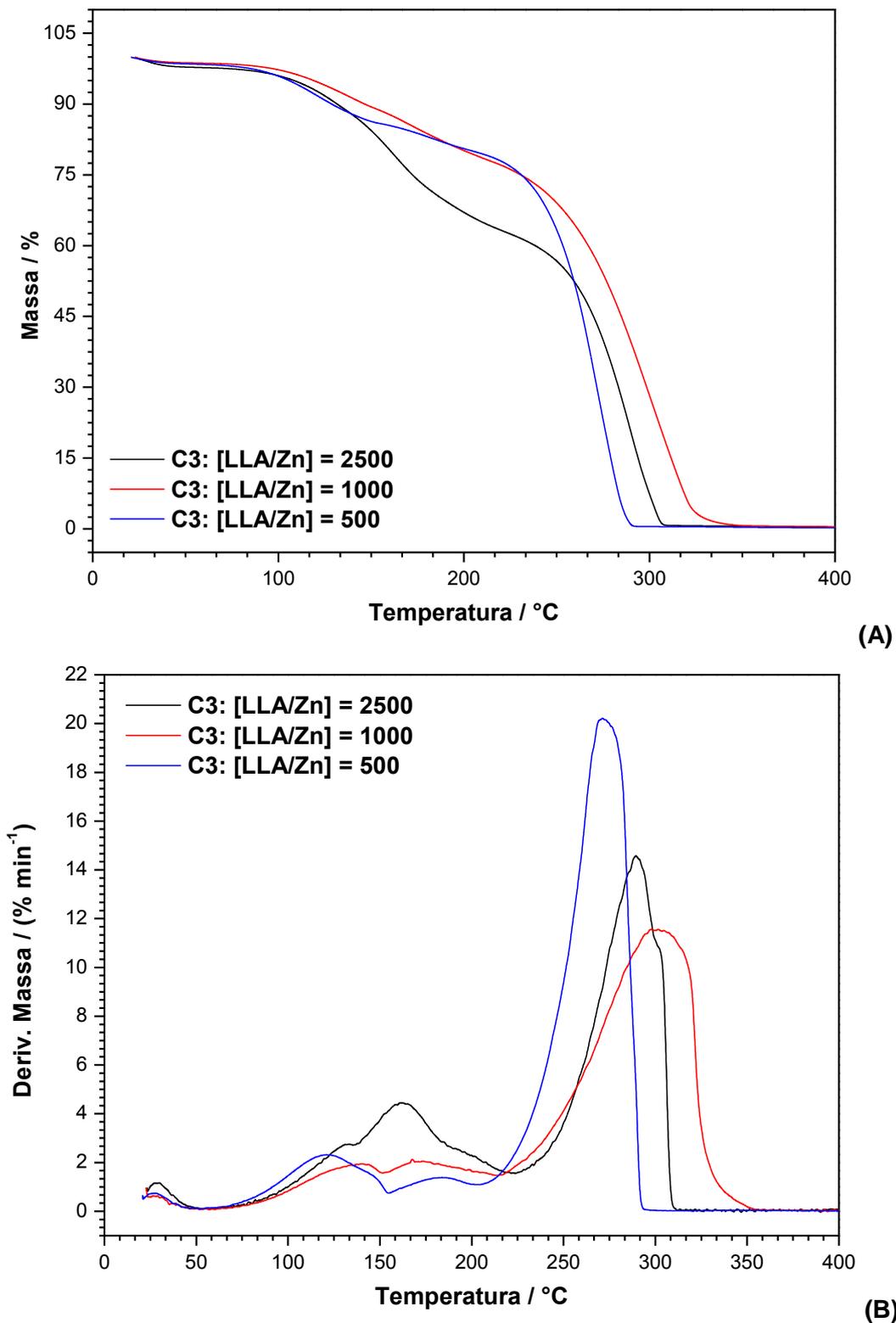
As temperaturas T_{onset} e T_{max} , obtidas para todos os polímeros foram inferiores aos relatados na literatura para PLLA comercial obtido com o iniciador octoato de estanho (SnOct) (350 °C e 370-390 °C, respectivamente) (SOUZA, *et. al*, 2012).

Tabela 36. Degradação térmica para os PLLAs obtidos utilizando os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11.

Iniciador	LLA/Zn	T_{onset} /°C	T_{max} /°C	Resíduo /%
C3	500	94,0/248,1	121,0/271,1	0,33
	1000	104,2/263,8	167,5/301,7	0,07
	2500	123,3/265,0	161,3/289,4	0,69
C4	500	279,0	338,6	0,54
	1000	283,2	339,0	1,42
	2500	270,8	333,0	1,85
C5	500	284,8	333,0	0,10
	1000	270,7	303,9	1,72
	2500	266,7	309,5/337,9	2,04
C6	500	253,0	288,9/314,9	0,48
	1000	273,1	328,0	0,98
	2500	89,2/253,6	110,3/303,8	0,51
C8	500	86,0/246,4	129,2/272,8	1,56
	1000	91,7/244,2	131,3/269,7	1,84
	2500	102,1/263,7	136,8/303,2	1,20
C10	500	270,1	120,7/299,7	2,23
	1000	270,0	136,8/304,9	4,17
	2500	276,9	148,5/312,5	0,5
C11	500	330,2	358,2	5,21
	1000	342,2	354,9	5,70
	2500	328,0	357,6	2,93

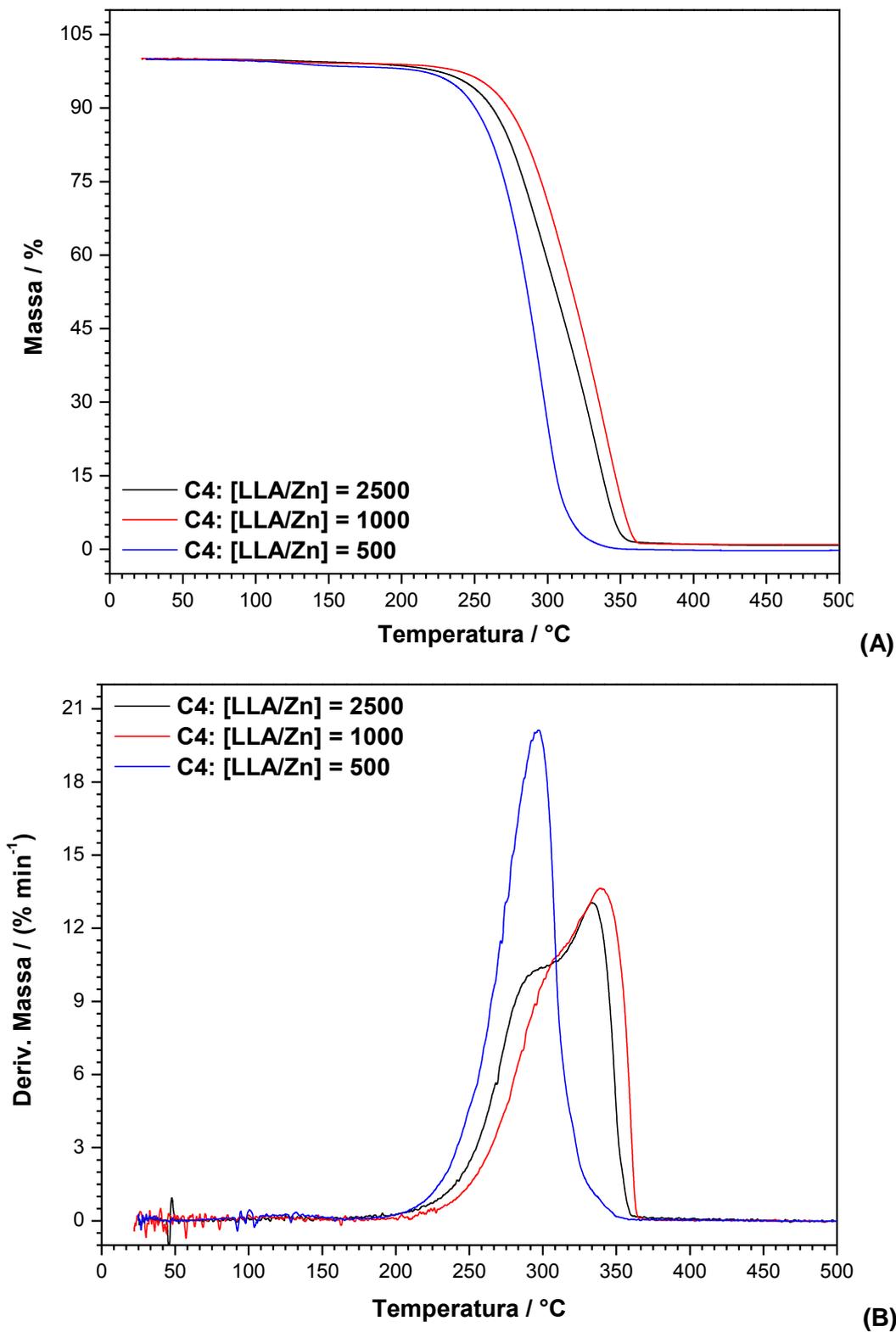
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 91. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C3 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



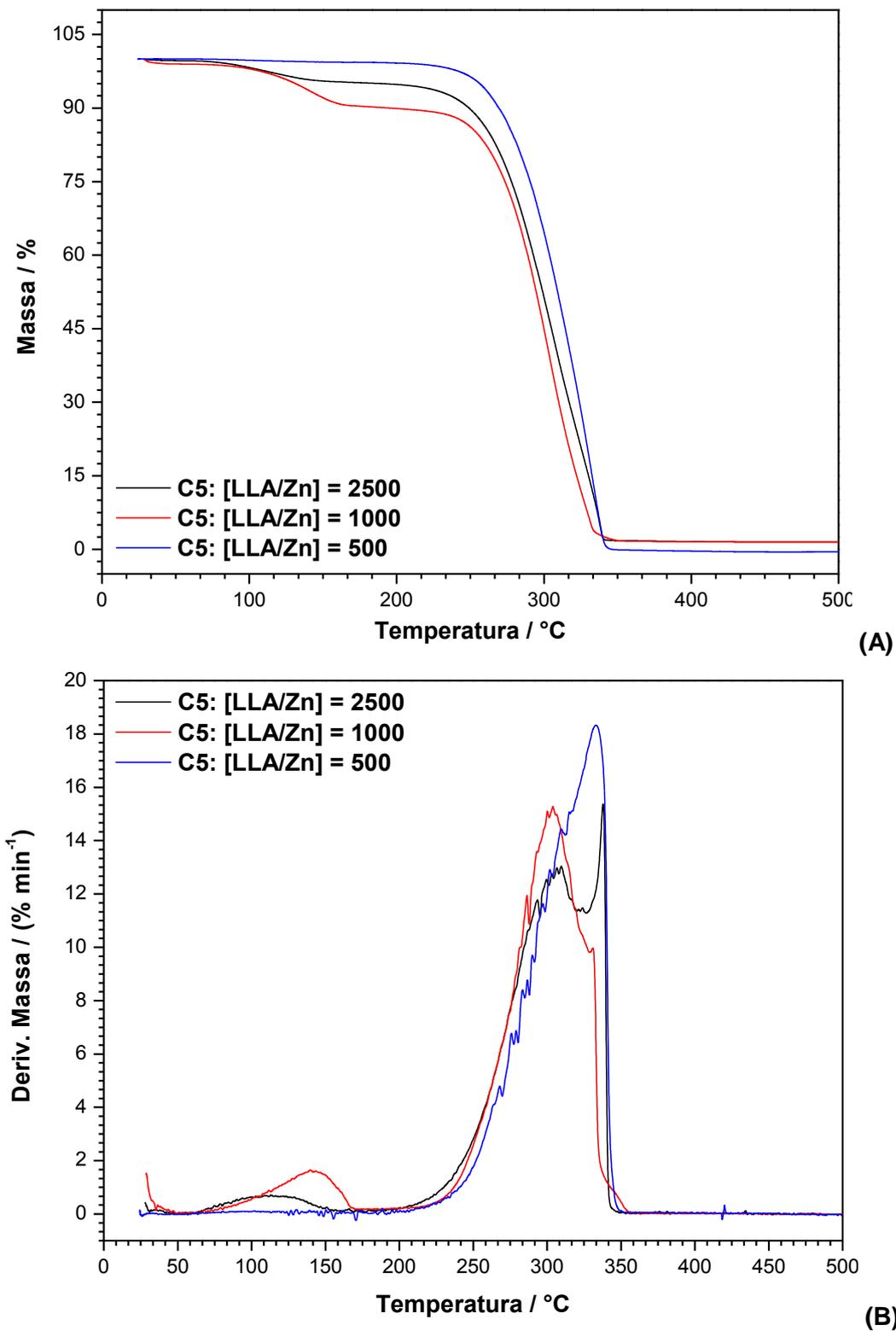
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 92. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C4 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



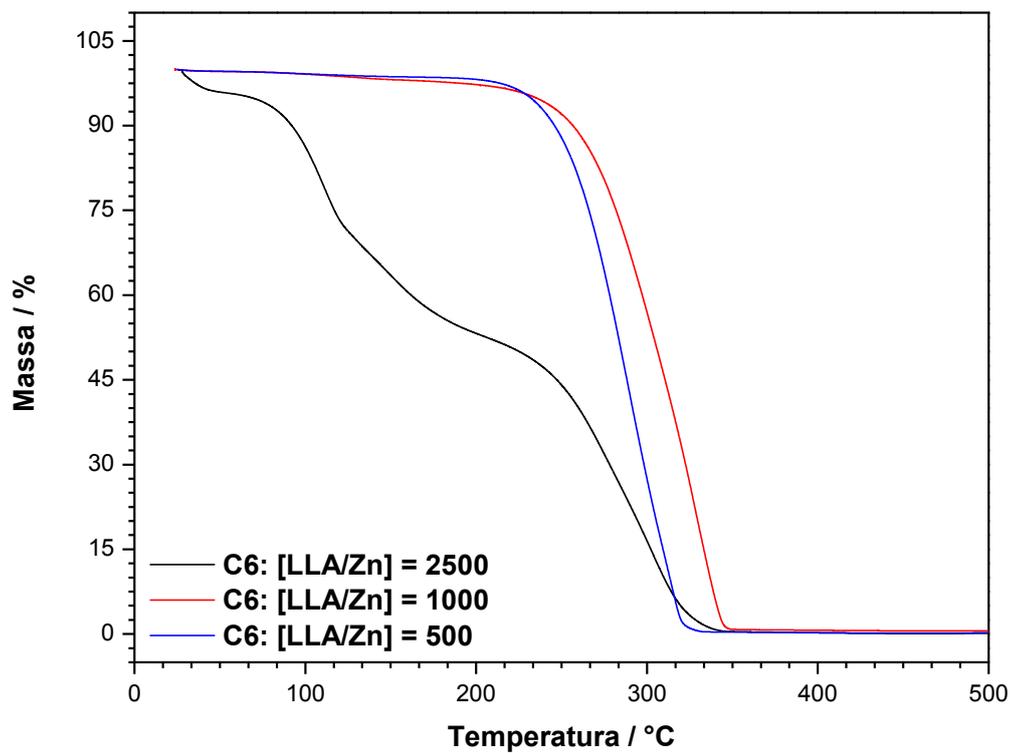
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 93. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C5 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.

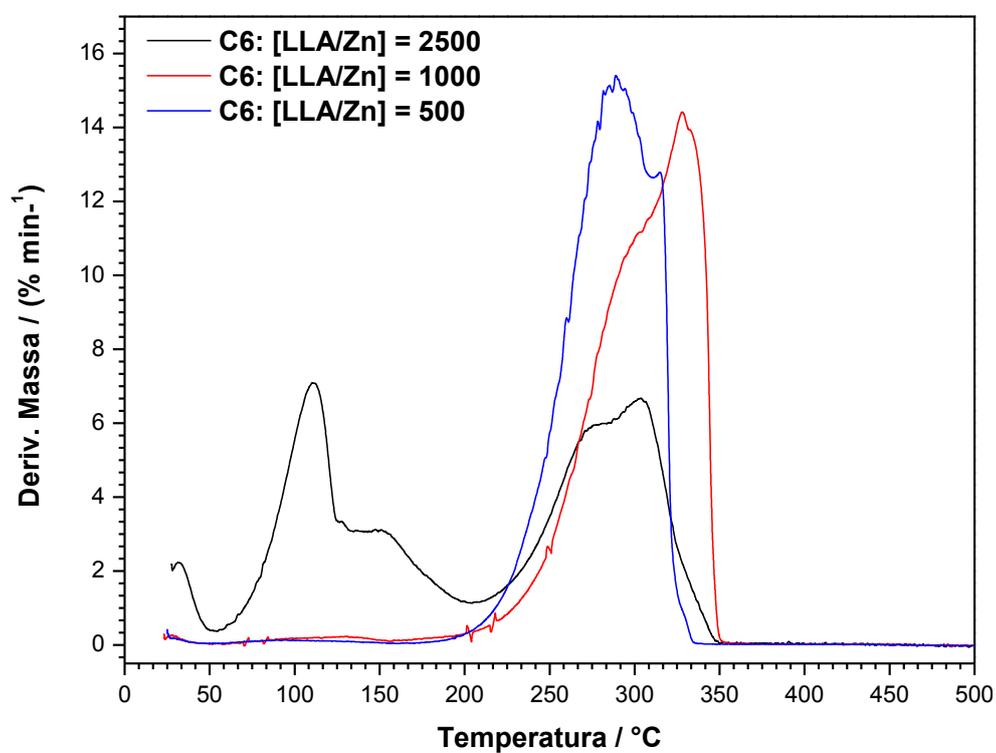


Fonte: elaborado pela autora.

Figura 94. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C6 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



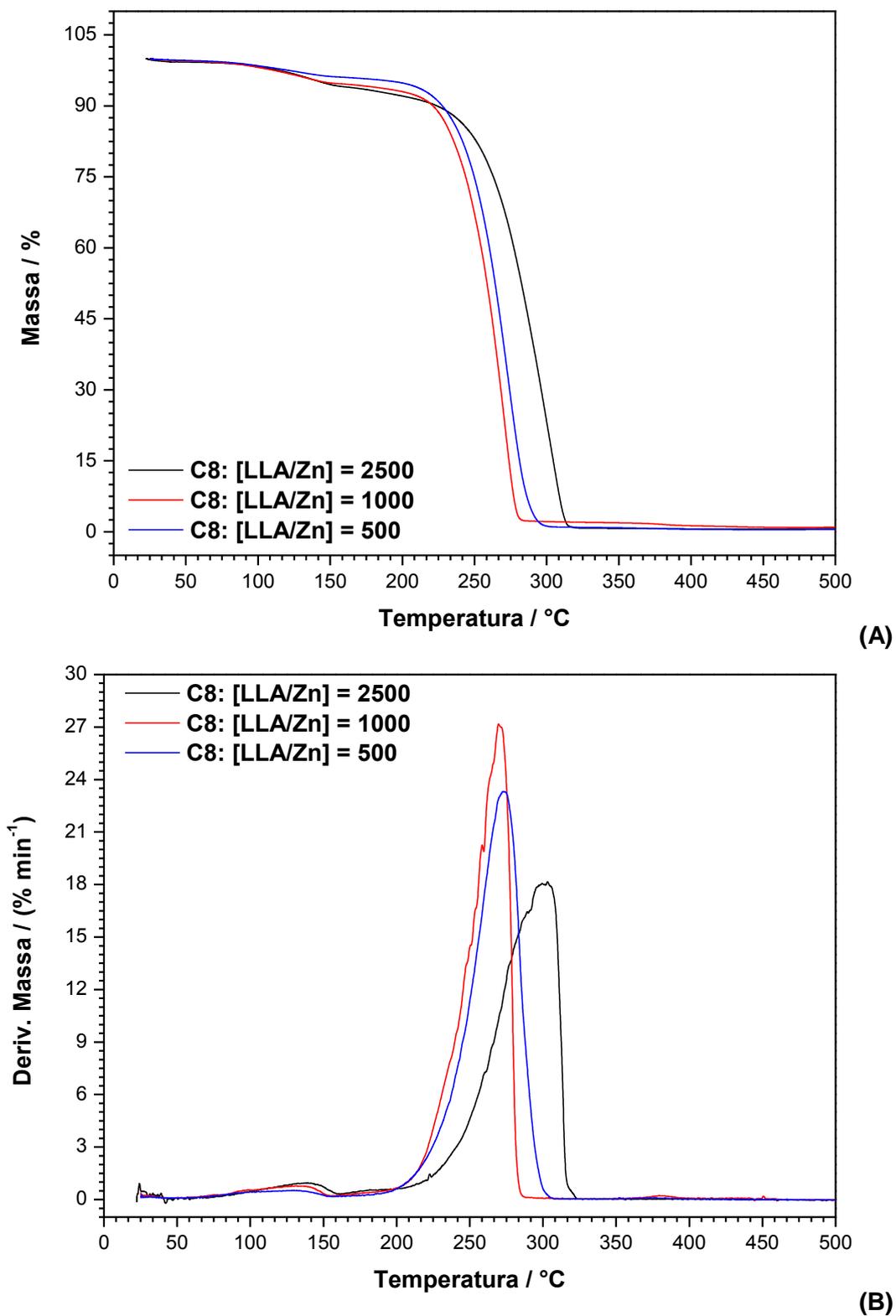
(A)



(B)

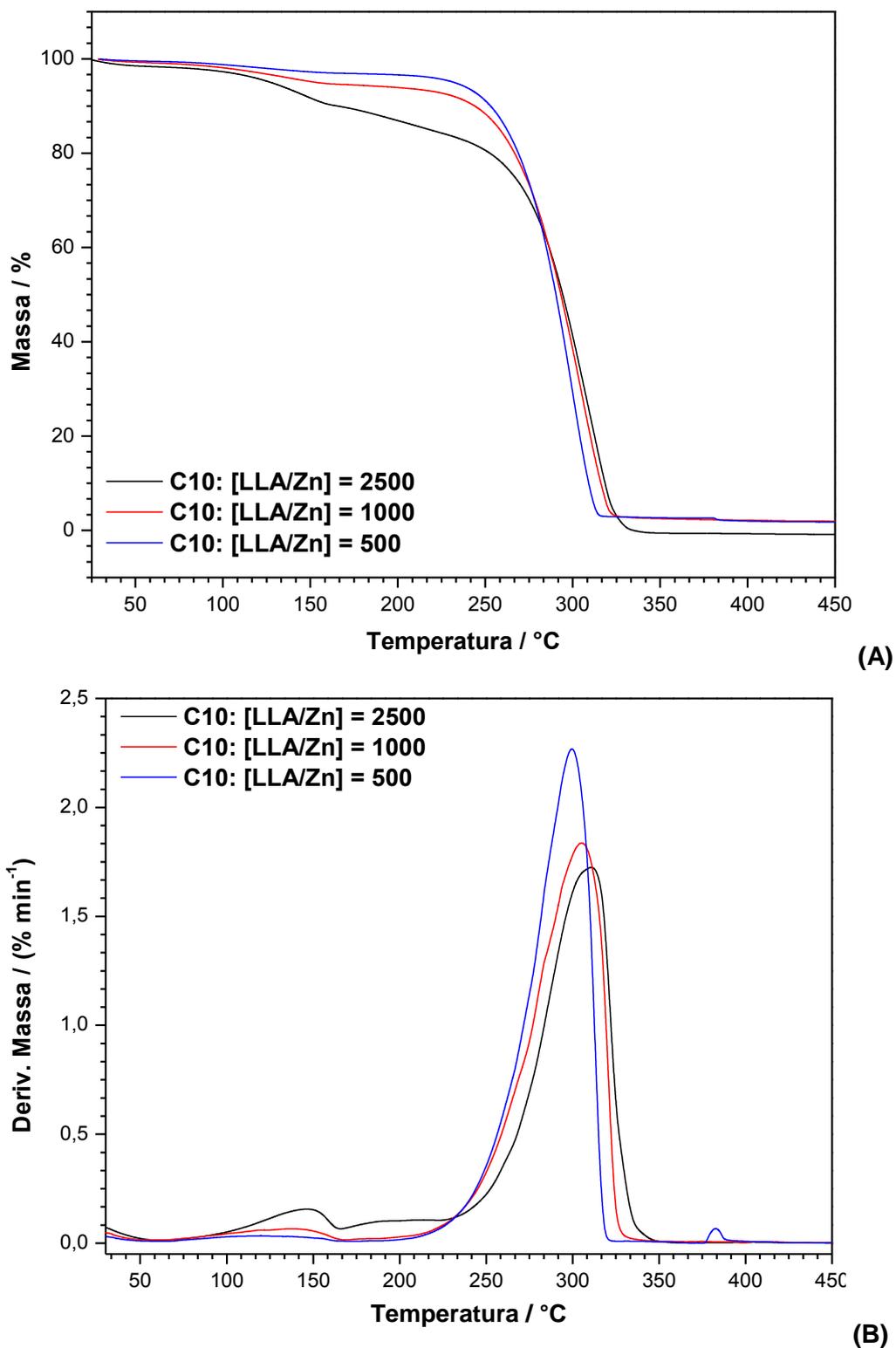
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 95. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C8 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



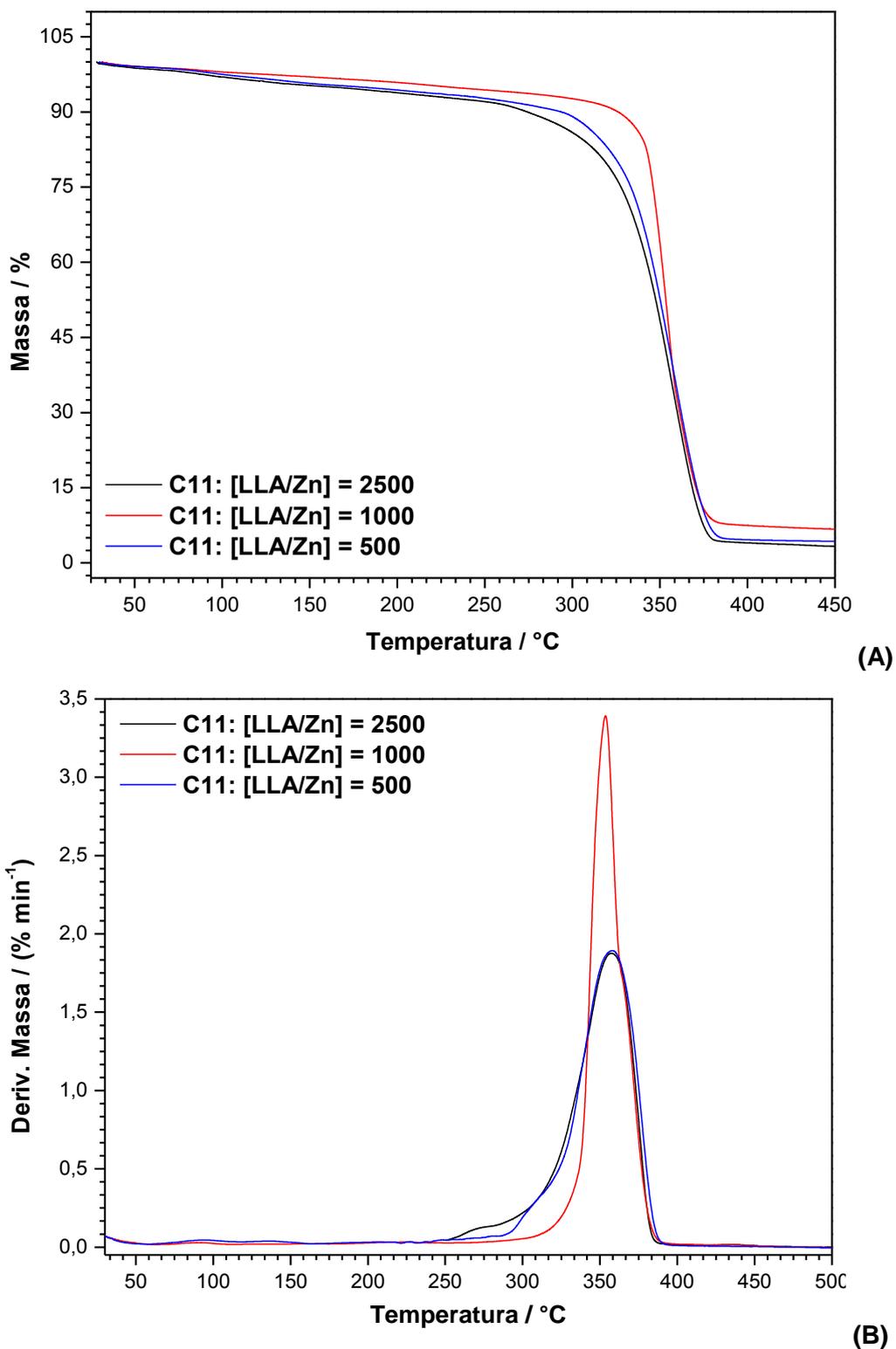
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 96. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C10 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



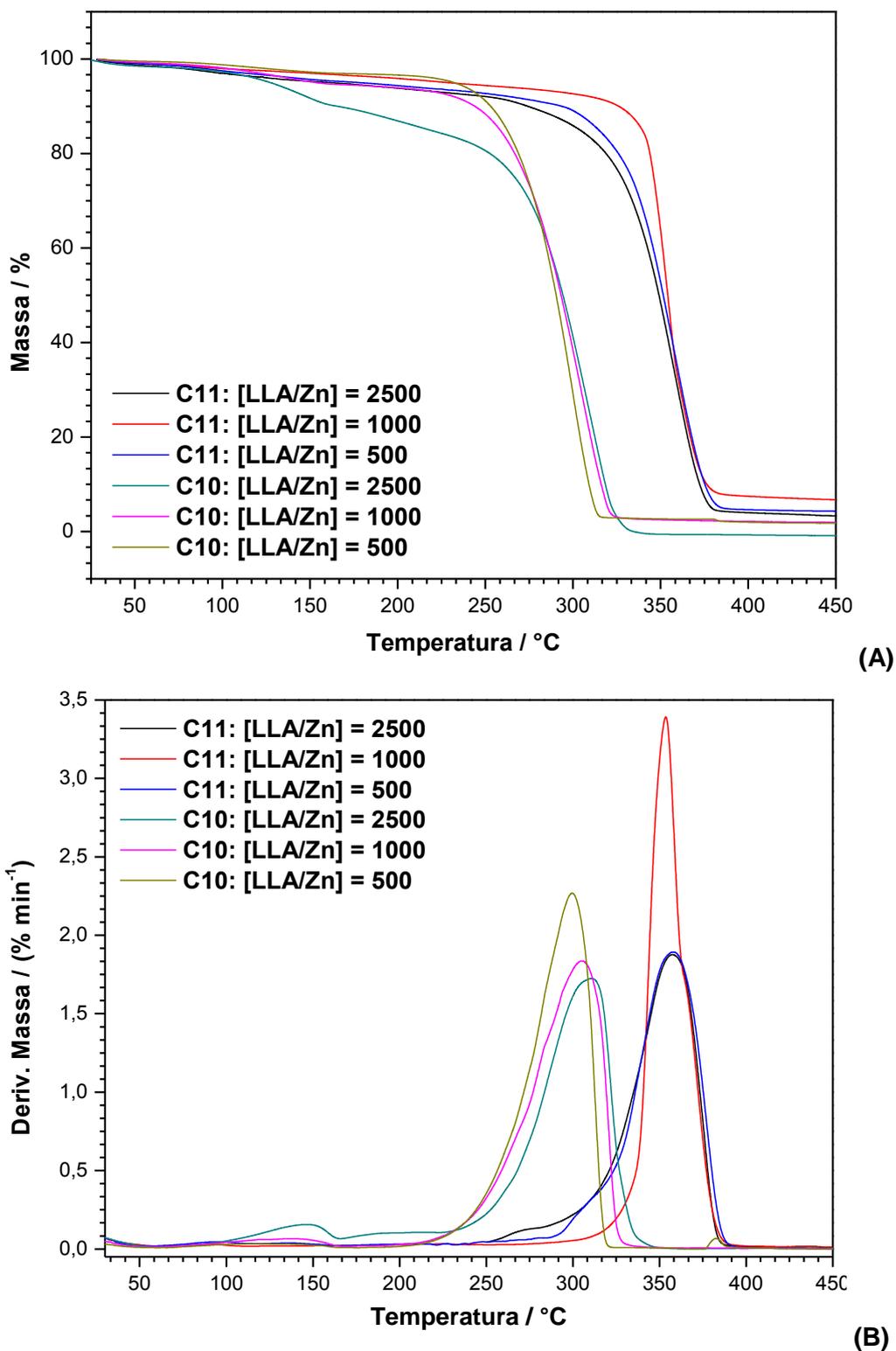
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 97. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com o C11 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 98. Comparação das curvas de TG (A) e DTG (B) para os PLLAs obtidos com os iniciadores bimetálicos C10 e C11 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Os resultados obtidos por meio das análises de calorimetria diferencial de varredura para os polímeros produzidos de acordo com o tipo de iniciador utilizado e

sua proporção em relação ao monômero estão apresentados na Tabela 37. Os gráficos dessas análises estão apresentados nas Figuras 99-105. O grau de cristalinidade (X_c) dos polímeros foi calculado considerando $\Delta H^\circ = 106 \text{ J/g}$ (DIAS et al., 2011; SILVINO et al., 2011).

Tabela 37. Transições térmicas (T_g , T_c e T_m) e grau de cristalinidade (X_c) dos PLLAs obtidos utilizando os iniciadores C3, C4, C5, C6, C8, C10 e C11.

Iniciador	LLA/Zn	T_g /°C	T_c /°C	T_m /°C	X_c /%
C3	500	58,4	90,9	126,3/143,0/154,8	17,6
	1000	-	86,5	141,0/152,6	19,3
	2500	-	111,8	148,3/155,2	16,5
C4	500	56,1	102,4	169,6	27,2
	1000	54,9	100,0	164,2/170,7	20,8
	2500	54,6	103,2	160,4/170,0	17,5
C5	500	58,8	102,7	176,3	30,6
	1000	51,2	90,4	164,4/168,9	22,0
	2500	46,8	95,3	167,1	17,7
C6	500	50,3	121,9	168,2	17,3
	1000	-	101,1	141,4/152,6	23,6
	2500	-	81,0	135,6	17,4
C8	500	45,5	101,5	151,2/159,8	27,4
	1000	45,0	107,0	156,4/164,8	20,4
	2500	48,5	109,3	156,4/164,0	15,3
C10	500	48,5	89,2	153,3/160,9	19,2
	1000	44,0	88,5	151,8/160,7	22,7
	2500	42,4	89,8	146,7/155,8	22,8
C11	500	43,0	89,4	150,3/163,8	28,7
	1000	41,8	95,2	148,3/156,7	18,9
	2500	42,2	85,5	130,1/151,3	33,6

Fonte: elaborado pela autora.

Pelos valores da Tabela 37, foi possível observar que os polímeros obtidos apresentaram valores de transições térmicas dentro das faixas esperadas, uma vez

que o PLLA possui temperaturas de transição vítrea que podem variar de 40 a 80°C e temperaturas de fusão que variam de 130 a 180°C, segundo a literatura (AURAS et al., 2003).

Em termos gerais, a T_g no intervalo esperado para PLLA de alta massa molar ($T_g \approx 50-60$ °C) e altas temperaturas de fusão (T_m), confirmam que os polímeros obtidos possuem alto grau de estereorregularidade.

Sobre o grau de cristalinidade (X_c), foi observada quase nenhuma variação em relação à variação da razão LLA/Zn para as polymerizações realizadas com o iniciador C10, e para o C11, a maior razão, que significa menor concentração de iniciador, gerou polímero com maior grau de cristalinidade. O inverso foi observado quando se compara os polímeros obtidos pelos iniciadores monometálicos.

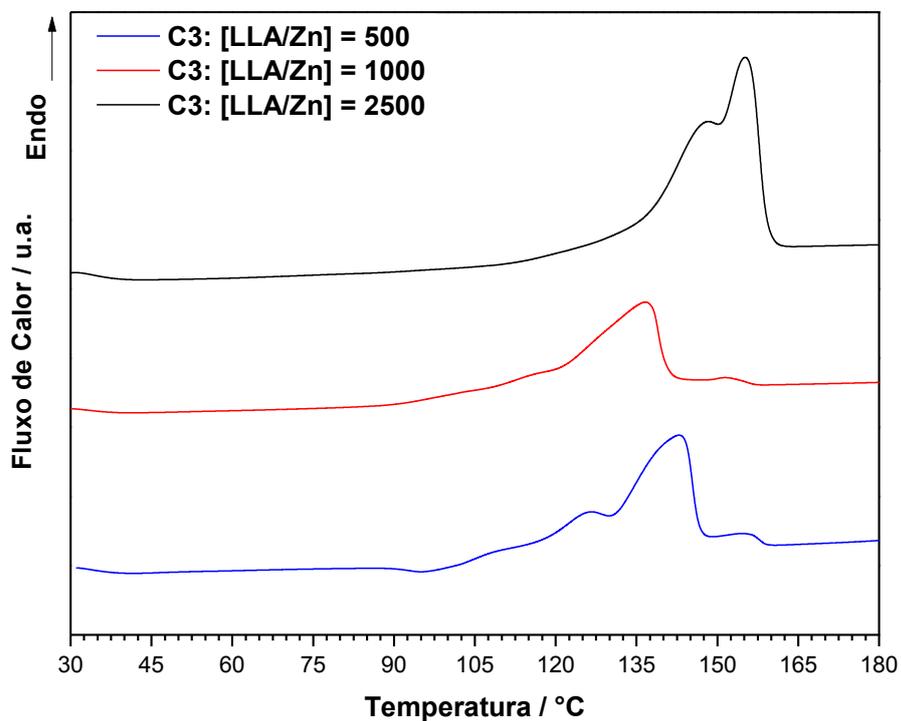
Em relação à variação de T_g e T_m , não foi observado comportamento sequencial de valores, quando são comparados os resultados obtidos com os diferentes complexos como iniciadores. Foi observado que os polímeros sintetizados com complexo C3 apresentaram, em geral, menores temperaturas de fusão cristalina (T_m) que aquelas obtidas com os complexos análogos. Erros na estrutura da cadeia tendem a diminuir a T_m . Esse comportamento foi observado para C3, C6 e C8, que apresentaram valores de T_m e T_g relativamente mais baixos em comparação com C4 e C5.

Comparando as curvas de DSC de todos PLLAs obtidos na razão LLA/Zn = 500, observa-se que apenas os polímeros preparados com os iniciadores C4 e C8 apresentaram curva de fusão com perfil bimodal, sendo identificáveis duas T_m 's, possivelmente relacionada à formação de cristais com diferentes níveis de perfeição. É interessante observar que estes dois iniciadores (C4 e C8) são os únicos que apresentam o substituinte ^tBut na posição *meta* ao carbono ligado ao grupo imina. Também é observado que o PLLA sintetizado com C4 apresenta T_m 's mais altas, o que pode estar relacionado a sua mais alta regularidade estrutural em comparação ao C8.

Em relação aos resultados obtidos usando C3, C4 e C5, observa-se que C3 apresentou T_m mais baixas, o que está de acordo com a baixa regularidade dos PLLAs obtidos utilizando este composto.

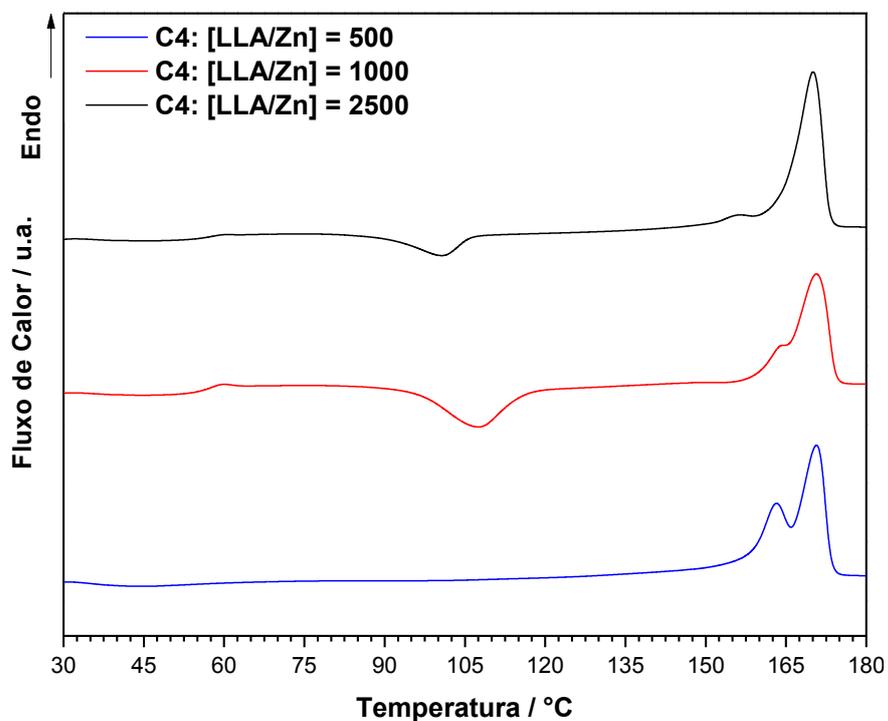
De uma forma geral, o aumento da razão LLA/Zn empregada na reação de polymerização (menor concentração de iniciador) promoveu deslocamento do pico indicativo da T_m para direita do gráfico (aumento da T_m).

Figura 99. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C3 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



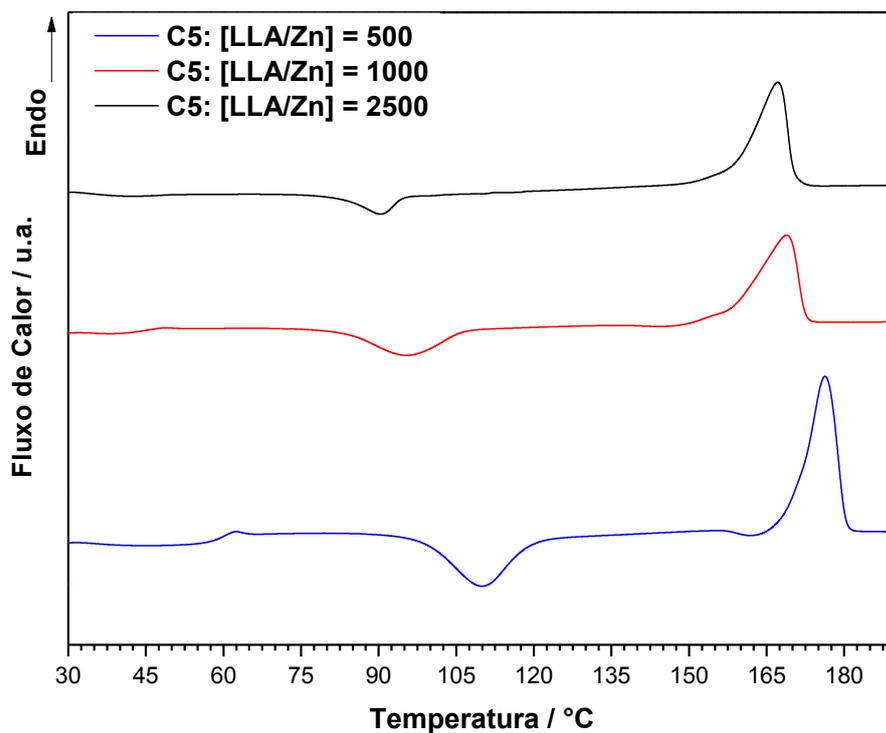
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 100 Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C4 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



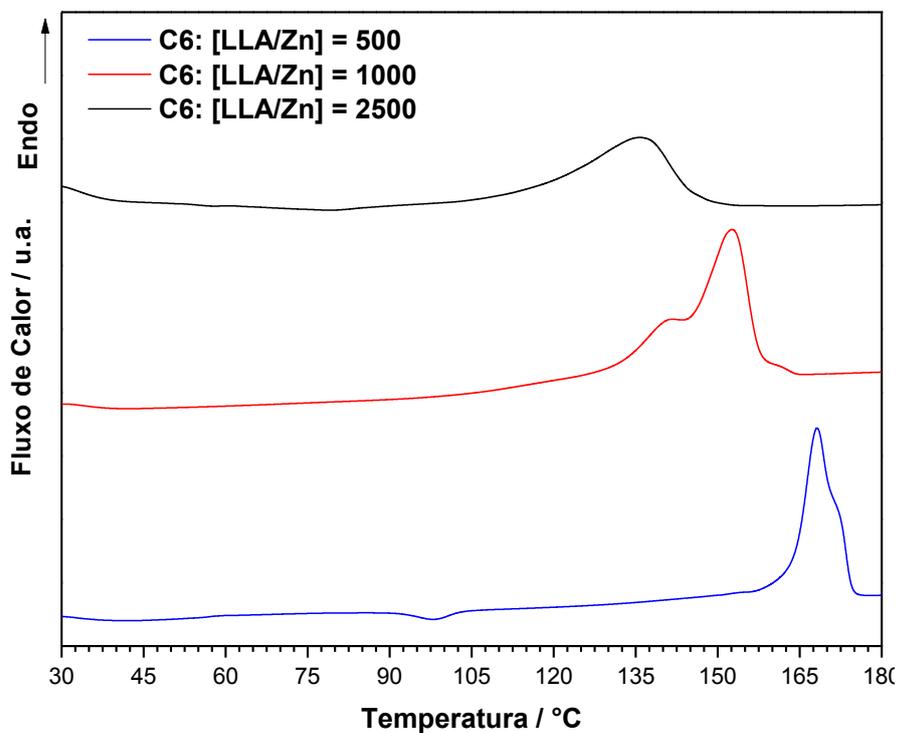
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 101. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C5 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



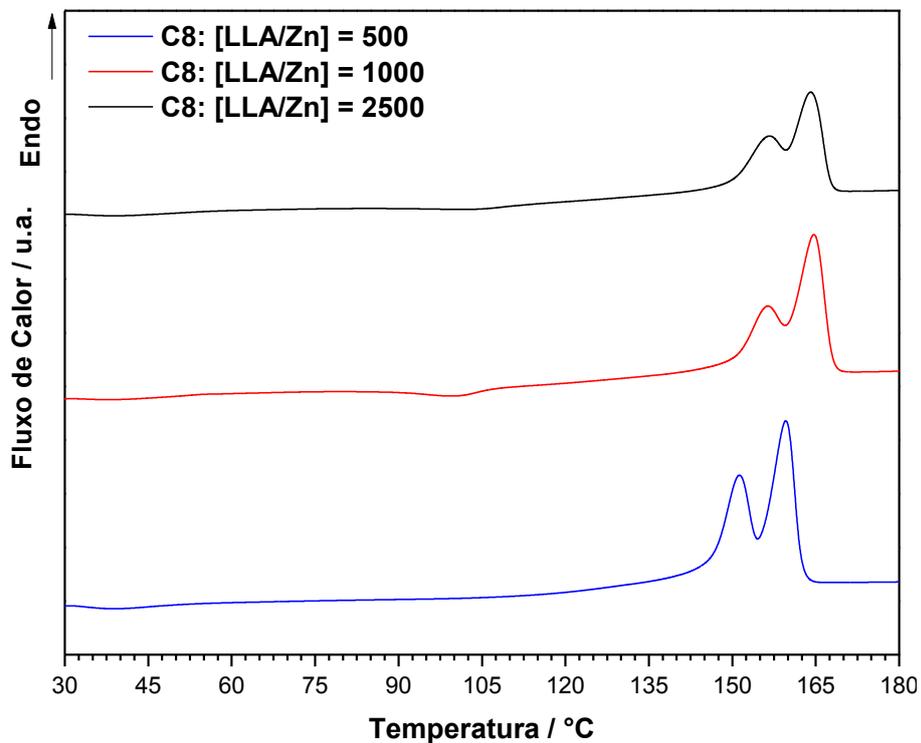
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 102. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C6 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



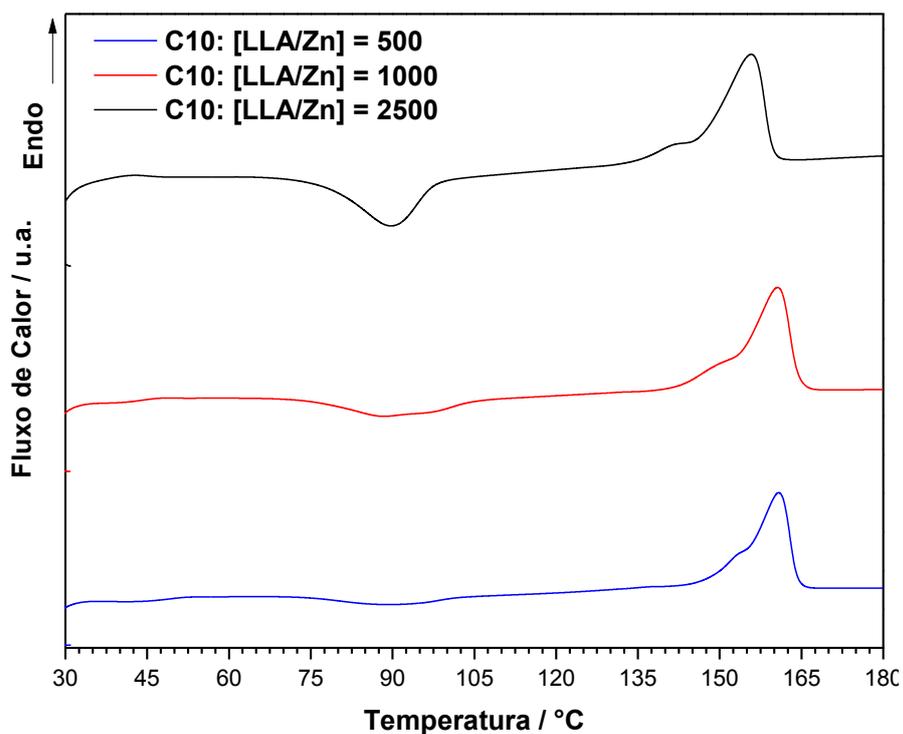
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 103. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C8 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



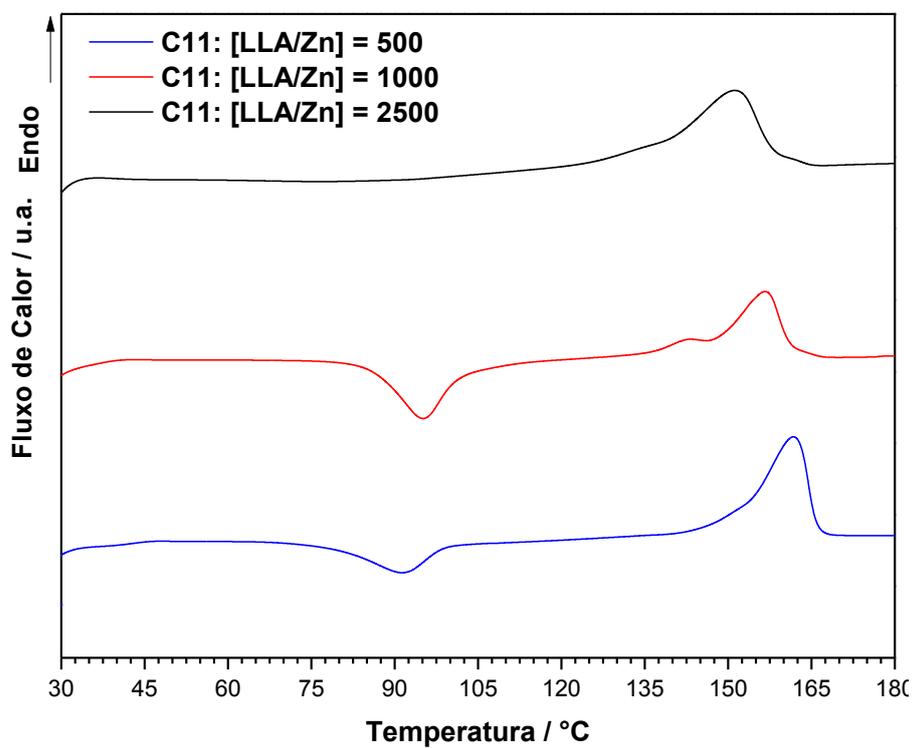
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 104. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C10 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 105. Curvas de DSC (2ª corrida de aquecimento) para os PLLAs obtidos com o C11 a 180°C, em diferentes razões LLA/Zn.



Fonte: elaborado pela autora.

CONCLUSÕES

Esta Tese pode ser dividida em três etapas: *i*- Síntese e caracterização de onze ligantes fenóxi-imínicos com diferentes substituintes nos anéis aromáticos; *ii*- Síntese de sete complexos inéditos de zinco(II) a partir dos ligantes fenóxi-imínicos; *iii*- Aplicação dos complexos fenóxi-imínicos de zinco(II) como iniciadores de polimerização de lactídeos.

Os ligantes foram sintetizados com bons rendimentos químicos e foram caracterizados por ponto de fusão, análise espectroscópica no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e algumas de suas estruturas foram otimizadas por cálculos teóricos DFT na tentativa de elucidar as principais características estruturais destes ligantes. As estruturas propostas dos ligantes foram corroboradas por todas as técnicas de análise aos quais foram submetidas e foi possível obter a estrutura cristalina de um dos ligantes por difração de raios X em monocristal, dado este que ajudou a validar as estruturas dos ligantes obtidas por cálculos teóricos. Ao todo foram sintetizados 11 ligantes, sendo 7 ligantes utilizados na síntese dos complexos de zinco(II). Dos sete ligantes fenóxi-imínicos utilizados para a obtenção de complexos de zinco(II), 2 apresentam características que permitiram a obtenção de complexos binucleares de zinco(II).

Os sete complexos sintetizados a partir dos ligantes fenóxi-imínicos sintetizados, 5 complexos monucleares de zinco(II) e 2 complexos binucleares de zinco(II), foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ponto de fusão e 4 dos complexos foram submetidos à análise elementar CHN. As estruturas propostas dos complexos foram validadas por todas estas diferentes técnicas de caracterização. Em todas as estruturas, ocorreu a coordenação do cátion metálico de zinco(II) aos nitrogênios imínicos e aos oxigênios dos grupos fenolatos presentes nos ligantes. Completando a esfera de coordenação, constatou-se a coordenação do zinco(II) ao grupamento *n*-butóxido através do átomo de oxigênio. Todos os complexos apresentam tricoordenação do cátion metálico e a geometria de coordenação proposta para todos é trigonal plana. Os complexos foram sintetizados com o intuito de apresentarem estruturas passíveis de promoverem a polimerização de lactídeos, o que foi conseguido com êxito.

Quando se compara a atuação dos catalisadores monometálicos preparados frente à produção de PLLA, o principal efeito avaliado é o estrutural, que considerou a natureza do ligante. Aparentemente, os complexos que apresentam menor estéreoimpedimento próximo ao centro metálico e maior distância de ligação M-OR, promovem reações de polimerização mais rápidas, uma vez que o primeiro efeito está associado à etapa de coordenação e o segundo a etapa de inserção de monômero em reações do tipo ROP.

Todos os iniciadores apresentaram boa atividade para ROP, resultando na produção de poli(L-ácido láctico) (PLLA), com conversão máxima entre 93-96% para os compostos bimetálicos e 78-94% para os compostos monometálicos, valores de conversão esperados de acordo com relatos da literatura para iniciadores que apresentam ligações M-OHR e M-OR.

Através dos resultados obtidos foi possível concluir que os poli(L-lactídeos) sintetizados a partir dos iniciadores aqui preparados apresentaram alta regularidade estrutural e baixos valores de polidispersão, evidenciados pelas análises em ^{13}C -NMR, GPC e pelas análises térmicas. Os resultados corroboram dados já publicados sobre a utilização de complexos zinco(II) como iniciador, já que de acordo com a literatura iniciadores de zinco(II) tendem a diminuir efeitos de epimerização e transesterificação em reações de ROP.

Quando os iniciadores bimetálicos e monometálicos foram comparados, constatou-se que os monometálicos produzem polímeros de massas molares mais altas. Porém os iniciadores bimetálicos deram origem a polímeros de estruturas mais regulares, estereorregularidade com T_m de até 164 °C, efeito evidenciado pela avaliação de *tétrades* nas análises de ^{13}C -NMR.

Para os complexos bimetálicos C10 e C11, a diferença entre as estruturas dos ligantes não influencia na regularidade dos polímeros obtidos, mas influencia diretamente na sua estabilidade térmica; substituintes (halogenados) retiradores de densidade eletrônica de C10 deram origem a PLLA com temperaturas mais baixas de degradação térmica.

Assim, todos os iniciadores sintetizados neste trabalho possuem potencial para produção de polímeros de alta massa molar considerada necessária para aplicação de polímeros como biomateriais em próteses.

PERSPECTIVAS

Mesmo que os iniciadores de zinco(II) produzidos neste trabalho tenham gerado polilactídeos de alta massa molar e estereorregularidade, esses materiais apresentam-se rígidos e quebradiços. Assim, tem-se como perspectivas para futuros trabalhos a inserção de segmentos de outros comonômeros, ao longo da cadeia (copolimerização), a fim de torná-lo mais elastomérico e também degradável hidroliticamente, agregando às suas propriedades um maior alongamento.

Aparentemente fatores eletrônicos no iniciador de polimerização influenciam mais a taxa de polimerização e os fatores estéreos influenciam a regularidade dos polímeros.

Dentre os iniciadores estudados aproveitar aquele que apresentou os melhores índices de homopolimerização e avaliá-lo na produção de copolímeros com possível aplicação médica na produção de próteses para substituição de vasos, estes produzidos através do processo de eletrofiação.

Além disso, ainda é possível aproveitar de modo mais completo os resultados de DFT para os compostos de coordenação e ligantes pela comparação de resultados espectroscópicos produzidos experimentalmente e por modelagem molecular.

REFERÊNCIAS

AGATEMOR, C.; ARNOLD, A. E.; CROSS, E. D.; DECKEN, A.; SHAVER, M. P. Aluminium salophen and salen initiators in the ring-opening polymerisation of *rac*-lactide and *rac*- β -butyrolactone: electronic effects on stereoselectivity and polymerisation rates. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 745-746, p. 335-340. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.08.023>>. Acesso em: 22 maio 2014.

APPAVOO, D., OMONDI, B., GUZEI, I. A., WYK, J. L., ZINYEMBA, O., DARKW, J. Bis(3,5-dimethylpyrazole) copper(II) and zinc(II) complexes as efficient initiators for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone and *D,L*-lactide. **Polyhedron**, [S.l.], v. 69, p. 55–60. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.11.011>>. Acesso em: 05 jun. 2015.

ARAÚJO, E. L.; **Preparação e caracterização de bases de Schiff e complexos metálicos a partir de quitosana e derivados de salicilaldeído**. 2015. 140 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2015.

ATHANASIOU, K. A.; AGRAWAL, C. M.; BARBER, F. A.; BURKHART, S. S.; Orthopaedic Applications for PLA-PGA Biodegradable Polymers, **The Journal of Arthroscopic and Related Surgery**, [S.l.], v.14, n. 7, p. 726-737, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0749-8063\(98\)70099-4](https://doi.org/10.1016/S0749-8063(98)70099-4)>. Acesso em: 22 maio 2014.

AURAS, R. A.; HARTE, B.; SELKE, S.; HERNANDEZ, R.; Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films, **Journal of Plastic Film and Sheeting**, [S.l.], v.19, n. 2, p. 123-135, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/8756087903039702>>. Acesso em: 22 maio 2014.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 15, n° 1, p. 13-21, 2005. Disponível em: Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v15n1/24189/pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BASU, A.; KUNDURU, K. R.; KATZHENDLER, J.; DOMB, A. J.; Poly(α -hydroxy acid)s and poly(α -hydroxy acid-co- α -amino acid)s derived from amino acid, **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.l.], v. 107, p. 82-96, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.08.003>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BECKE, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 98, p. 5648. 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BLAGUS, A.; CINČIĆ, D.; FRIŠČIĆ, T.; KAITNER, B.; STILINOVIĆ, V.; Schiff Bases derived from hydroxyaryl aldehydes: molecular and crystal structure, tautomerism, quinoid effect, coordination compounds, **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, [S.l.], v. 29, n. 2, p. 117-138, 2010. Disponível em: <http://bib.irb.hr/datoteka/506299.MJCCE-29-2_2010_557-Blagus-high.pdf>. Acesso em: 23 ago 2014.

BOUYHAYI, M., SARAZIN, Y., CASAGRANDE JR, O. L., CARPENTIER, J. Aluminum, calcium and zinc complexes supported by potentially tridentate iminophenolate ligands: synthesis and use in the ring-opening polymerization of lactide. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 26, p. 681–688. 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.2909/full>>. Acesso em: 23 ago 2014.

BRUKER. **APEX2, SAINT and SADABS**. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.

BRUCE, P. Y.; **Química Orgânica**, 4ª Ed., v. 1, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BUKHALTSEV, E.; FRISH, L.; COHEN, Y.; VIGALOK, A.; Single-site catalysis by bimetallic zinc calixarene inclusion complexes, **Organic Letters**, [S.l.], v. 7, n. 23, p. 5123-5126, 2005. DOI: 10.1021/ol051741d. Disponível em: <<http://pubs-acsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ol051741d>>. Acesso em: 23 mar 2014.

CANEVAROLO, S.V. Jr, **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2003.

CHEN, H., DUTTA, S., HUANG, P., LIN, C. Preparation and characterization of aluminum alkoxides coordinated on salen-type ligands: highly stereoselective ring-opening polymerization of *rac*-Lactide. **Organometallics**, [S.l.], v. 31, p. 2016–2025. 2012^(a). DOI: 10.1021/om201281w. Disponível em: <<http://pubs-acsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om201281w>>. Acesso em: 23 mar 2014.

CHEN, H., FANG, H., CHEN, Y., HSU, S. C. N., LAI, Y., OU, H., PENG, W., CHANG, Y., TSOU, Y., WU, T., CHUNG, H., CHEN, Y., HUANG, T. C., WU, B. S. In situ formation of Sn(IV) catalyst with increased activity in ϵ -caprolactone and L-lactide polymerization using stannous(II) 2-ethylhexanoate. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 50, p. 3286–3294. 2012^(b). Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.26108/full>>. Acesso em: 23 mar 2014.

CHUANG, H., CHEN, H., YE, J., CHEN, Z., HUANG, P., LIAO, T., TSAI, T., LIN, C. Ring-opening polymerization of lactides catalyzed by magnesium complexes coordinated with NNO-tridentate pyrazolonate ligands. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 51, p. 696–707. 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.26426/full>> Acesso em: 23 mar 2014.

CHUCK, C. J., DAVIDSON, M. G., SART, G. G. D., IVANOVA-MITSEVA, P. K., KOCIOK-KÖHN, G. I., MANTON, L. B. Synthesis and structural characterization of group 4 metal alkoxide complexes of *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and their use as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of *rac*-Lactide under industrially relevant conditions. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 52, p. 10804–10811. 2013. DOI: 10.1021/ic400667z. Disponível em: <<http://pubs-acrs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ic400667z>>. Acesso em: 23 mar 2014.

CUI., Z.; YANG, B.; LI, R.; Application of Biomaterials in Cardiac Repair and Regeneration, **Engineering**, [S.l.], v. 2, p. 141-148, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/J.ENG.2016.01.028>>. Acesso em: 23 mar 2014.

CRABTREE, R. H. **The organometallic chemistry of the transition metals**. 4. ed., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

CHISHOLM, M. H.; GALLUCCI, J. C.; ZHEN, H. Three-Coordinate Zinc Amide and Phenoxide Complexes Supported by a Bulky Schiff Base Ligand. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 40, p. 5051-5054. 2001. DOI: 10.1021/ic010560e. Disponível em: <<http://pubs-acrs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ic010560e>>. Acesso em: 25 de maio 2014.

DECHY-CABARET, O.; MARTIN-VACA, B.; BOURISSOU, D.; Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 104, n. 12, p. 6147-6176, 2004. DOI: 10.1021/cr040002s. Disponível em: <<http://pubs-acrs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1021/cr040002s>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

DEIVASAGAYAM, D.; PERUCH, F. Titanium complexes based on aminodiol ligands for the ring opening polymerization of L- and D,L-lactide. **Polymer**, [S.l.], v. 52, p. 4686-4693. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.049>>. Acesso em: 5 jan 2014.

DIAS, M. L.; PALERMO, L. C.; SILVINO, A. C. Bulk ring opening polymerization of L-Lactide with calcium methoxide. **Macromolecular Symposia**, [S.l.], v. 299/300, p. 156. 2011. DOI: 10.1002/masy.200900101. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200900101/full>>. Acesso em: 30 ago 2013.

DUAN, R.; GAO, B.; LI, X.; PANG, X.; WANG, X.; SHAO, H.; CHEN, X.; Zinc complexes bearing tridentate O,N,O-type half-Salen ligands for ring-opening polymerization of lactide, **Polymer**, [S.l.], v. 71, p. 1-7, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.044>>. Acesso em: 31 mar 2016.

DUBOIS, P.; COULEMBIER, O.; RAQUEZ, J. **Handbook of Ring-Opening Polymerization**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2009.

EJFLER, J.; KOBYŁKA, M.; JERZYKIEWICZ, L. B.; SOBOTA, P. Titanium complexes supported by bis(aryloxo) ligand: structure and lactide polymerization activities. **Journal of Molecular Catalysis**, [S.l.], v. 257, p. 105–111. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.063>>. Acesso em: 31 mar 2016.

ERBETTA, C. D. C.; VIEGAS, C. C. B.; FREITAS, R. F. S.; SOUSA, R. G.; Síntese e Caracterização Térmica e Química do Copolímero Poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo), **Polímeros**, [S.l.], v. 21, n. 5, p. 376-382, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/AOP_0780.pdf>. Acesso em: 31 mar 2016.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis**, São Paulo: Mackenzie. 2013.

FLIEDEL, C.; MAMERI, S.; DAGORNE, S.; AVILÉS, T. Controlled ring opening polymerization of trimethylene carbonate and access to PTMC-PLA block copolymers mediated by well defined N-heterocyclic carbene zinc alkoxides. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 28, p. 504–511, 2014. DOI: 10.1002/aoc.3154. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.3154/full>>. Acesso em: 16 jan 2015.

FREDERICO, L. C. B.; (OLIVEIRA, A. L. C.). **Síntese e aplicação de complexos fenóxi-iminicos bimetálicos de zinco (II) como iniciadores para produção de poli(L-ácido láctico)**. 2016. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso-Faculdade Técnico Educacional Souza Marques, Rio de Janeiro, 2016.

GAO, B.; DUAN, R.; PANG, X.; LI, X.; QU, Z.; TANG, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X. Stereoselective ring-opening polymerization of rac-Lactides catalyzed by aluminum hemi-salen complexes. **Organometallics**, [S.l.], v. 32, p. 5435–5444. 2013. DOI: 10.1021/om400714q. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om400714q>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

GARCÍA-ARRAZOLA, R.; LÓPEZ-GUERRERO, D. A.; GIMENO, M.; BÁRZANA, E. Lipase-catalyzed synthesis of poly-L-lactide using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 51, p. 197–201. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.014>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

GHOSH, S.; CHAKRABORTY, D.; VARGHESE, B. Group 1 salts of the imino(phenoxide) scaffold: Synthesis, structural characterization and studies as catalysts towards the bulk ring opening polymerization of lactides. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 62, p. 51–65, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.010>>. Acesso em: 16 jan 2016.

GHOSHA, S.; GOWDAA, R. R.; JAGANA, R.; CHAKRABORTY, D. Gallium and indium complexes containing the bis(imino)phenoxide ligand: synthesis, structural characterization and polymerization studies. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 44, p.10410-10422, 2015. DOI: 10.1039/C5DT00811E. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2015/dt/c5dt00811e>>. Acesso em: 16 jan 2016.

GHOSH, S.; CHAKRABORTY, D.; RAMKUMAR, V. Imino(phenoxide) compounds of magnesium: synthesis, structural characterization, and polymerization studies. **Journal of polymer science**, [S.l.], v. 53, p.1474–1491, 2015. DOI: 10.1002/pola.27579. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.27579/full>>. Acesso em: 16 jan 2016.

GO, M. J., LEE, J. M., LEE, K. M., OH, C. H., PARK, K. H., KIM, S. H., KIM, M., PARK, H., PARK, M. H., KIM, Y., LEE, J. Titanium complexes containing bidentate benzotriazole ligands as catalysts for the ring opening polymerization of lactide. **Polyhedron**, [S.l.], v. 67, p. 286–294. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.09.017>>. Acesso em: 16 jan 2016.

GOLCU, A.; TUMER, M.; DEMIRELLI, H.; WHEATLEY, R. A.; Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, **Inorganica Chimica Acta**, [S.l.], v. 358, p. 1785-1797, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.026>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

HARRISON, J.; PATTANAWONG, S.; FORSYTHE, J.S.; GROSS, K.A.; NISBET, D.R.; BEH, H.; SCOTT, T.F.; TROUNSON, A.O.; MOLLARD, R.; Colonization and maintenance of murine embryonic stem cells on poly(α -hydroxy esters), **Biomaterials**, [S.l.], v. 25, p. 4963-4970, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.054>>. Acesso em: 29 abril 2014.

HASAN, M. R.; HOSSAIN, M. A.; SALAM, M. A.; UDDIN, M. N.; Nickel complexes of Schiff bases derived from mono/diketone with anthranilic acid: Synthesis, characterization and microbial evaluation, **Journal of Taibah University for Science**, [S.l.], v. 10, p. 766-773, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.11.007>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], 82, 270. 1985. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.448799>>. Acesso em: 29 abril 2014.

HAYES, C. E.; SARAZIN, Y.; KATZ, M. J.; CARPENTIER, J.; LEZNOFF, D. B. Diamido-ether actinide complexes as initiators for lactide ring-opening polymerization. **Organometallics**, [S.l.], v. 32, p. 1183-1192. 2013. DOI: 10.1021/om300993r. Disponível em: <<http://pubs-acsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om300993r>>. Acesso em: 29 abril 2014.

HONRADO, M., GARCÉS, A., LARA-SÁNCHEZ, A., RODRÍGUEZ, A. M. Chiral N,N,O-scorpionate zinc alkyls as effective and stereoselective initiators for the living ROP of lactides. **Organometallics**, [S.l.], v. 31, p. 4191-4202, 2012. DOI: 10.1021/om300146n. Disponível em: <<http://pubs-acsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om300146n>>. Acesso em: 29 abril 2014.

HONRADO, M.; OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; SÁNCHEZ-BARBA, L.F.; GARCÉS, A.; LARA-SÁNCHEZ, A.; MARTÍNEZ-FERRER, J.; SOBRINO, S.; RODRÍGUEZ, A. M.; New racemic and single enantiopure hybrid scorpionate/cyclopentadienyl magnesium and zinc initiators for the stereoselective ROP of lactides. **Organometallics**, [S.l.], v. 34, p. 3196. 2015. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00248. Disponível em: <<http://pubs-acsc.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/acs.organomet.5b00248>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

HUANG, S.; GUILD, B.; NEETHIRAJAN, S.; THERRIEN, P.; LIM, L. T.; WARRINER, K.; Antimicrobial coatings for controlling *Listeria monocytogenes* based on polylactide modified with titanium dioxide and illuminated with UV-A, **Food Control**, [S.I.], p. 1-5, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.08.030>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

IDAGE, B. B.; IDAGE, S. B.; KASEGAONKAR, A. S.; JADHAV, R. V. Ring opening polymerization of dilactide using salen complex as catalyst. **Materials Science and Engineering**, [S.I.], v.168, p. 193–198. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.037>>. Acesso em: 29 abril 2014.

IULIO, C. D.; MIDDLETON, M.; KOCIOK-KÖHN, G.; JONES, M. D.; JOHNSON, A. L. Synthesis and Characterization of Zinc Ketoiminate and Zinc Alkoxide-/Phenoxide-Ketoiminate Complexes, **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S.I.], v. 9, p. 1541-1554, 2013. DOI: 10.1002/ejic.201201114. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201201114/full>>. Acesso em: 29 abril 2014.

IWASA, N.; FUJIKI, M.; NOMURA, K. Ring-opening polymerization of various cyclic esters by Al complex catalysts containing a series of phenoxy-imine ligands: effect of the imino substituents for the catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis**, [S.I.], v. 292, p. 67–75. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.009>>. Acesso em: 29 abril 2014.

KAMBER, N. E.; JEONG, W.; WAYMOUTH, R. M. Organocatalytic ring-opening polymerization. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 107, p. 5813-5840. 2007. DOI: 10.1021/cr068415b. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1021/cr068415b?src=recsys>>. Acesso em: 29 abril 2014.

KANNO, T.; OYAMA, H. T.; USUGI, S. Effects of molecular weight and catalyst on stereoblock formation *via* solid state polycondensation of poly(lactic acid). **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 54, p. 62–70. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.006>>. Acesso em:

KHOSRAVI, I.; HOSSEINI, F.; KHORSHIDIFARD, M.; SAHIHI, M.; RUDBARI, H. A.; Synthesis, characterization, crystal structure and HSA binding of two new N,O,O-donor Schiff-base ligands derived from dihydroxybenzaldehyde and *tert*-butylamine, **Journal of Molecular Structure**, [S.I.], v. 1119, p. 373-384, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.094>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

KLATT, T.; MARKIEWICZ, J. T.; SÄMANN, C.; KNOCHEL, P. Strategies to prepare and use functionalized organometallic reagents. **Journal of Organic Chemistry**, [S.l.], v. 79, p. 4253–4269. 2014. DOI: 10.1021/jo500297r. Disponível em: <<http://pubs-acrs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/jo500297r>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

KLEIN, D. **Química Orgânica**. Segunda edição, vols. 1 e 2, Rio de Janeiro: LTC, 2016.

KONG, W., CHAI, Z., WANG, Z. Synthesis of N,N,O-chelate zinc and aluminum complexes and their catalysis in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and rac-lactide. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 43(38), p.14470-80, 2014. DOI: 10.1039/C4DT01364F. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlepdf/2014/DT/C4DT01364F>>. Acesso em: 29 maio 2015.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química geral e reações químicas**. Vols. 01 e 02. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

KOVACIC, J. E. The C=N stretching frequency in the infrared spectra of Schiff's base complexes-I. Copper complexes of salicylidene anilines. **Spectrochimica Acta**, [S.l.], v. 23A, p.183-187 1967. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80219-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80219-8)>. Acesso em: 12 fev. 2017.

KOZLOVSKIY, R.; SHVETS V.; KUZNETSOV, A.; Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid, **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], p. 1-7, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.092>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

KWON, K. S., NAYAB, S., LEE, H., JEONG, J. H. Synthesis and structural characterisation of zinc complexes bearing furanylmethyl and thiophenylmethyl derivatives of (*R,R*)-1,2-diaminocyclohexanes for stereoselective polymerization of poly(*rac*-lactide). **Polyhedron**, [S.l.], v. 77, p. 32–38. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.055>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

LEE, E. J.; LEE, K. M.; JANG, J.; KIM, E.; CHUNG, J. S.; DO, Y.; YOON, S. C.; PARK, S. Y.; Characteristics of silica-supported tin(II) methoxide catalysts for ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 385, p. 68-72, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.01.008>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

LI, S.; Hydrolytic Degradation Characteristics of Aliphatic Polyesters Derived from Lactic and Glycolic Acids, **Biomaterials**, [S.l.], p. 342-353, 1998. DOI: 10.1007/BF00701077. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/226309222_Structure-property_relationships_in_the_case_of_the_degradation_of_massive_polyhydroxy_acids_in_aqueous_media_-_Part_3_Influence_of_the_morphology_of_poly\(l-lactic_acid\)](https://www.researchgate.net/publication/226309222_Structure-property_relationships_in_the_case_of_the_degradation_of_massive_polyhydroxy_acids_in_aqueous_media_-_Part_3_Influence_of_the_morphology_of_poly(l-lactic_acid))>. Acesso em: 25 jun. 2014.

LI, W.; COOPER, J. A. Jr.; MAUCK, R. L.; TUAN, R. S.; Fabrication and characterization of six electrospun poly(α -hydroxyester)-based fibrous scaffolds for tissue engineering applications, **Acta Biomaterialia**, [S.l.], v. 2, p. 377-385, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.02.005>>. Acesso em: 25 jun. 2014.

LIAN, B.; THOMAS, C. M.; CASAGRANDE, O. L. Jr.; LEHMANN, C. W.; ROISNEL, T.; CARPENTIER, J.; Aluminum and Zinc Complexes Based on an Amino-Bis(pyrazolyl) Ligand: Synthesis, Structures, and Use in MMA and Lactide Polymerization, **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 328-340, 2007. DOI: 10.1021/ic061749z. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ic061749z>>. Acesso em: 25 jun. 2014.

LLOYD, A. W.; Interfacial bioengineering to enhance surface biocompatibility, **Medical Device Technology**, [S.l.], v. 13, p. 18-21, 2002. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11921776>>. Acesso em: 25 jun. 2014.

LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M.; Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications, **Procedia Engineering**, [S.l.], v. 42, p. 1402-1413, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>>. Acesso em: 25 jun. 2014.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J.; Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, **Biomaterials**, [S.l.], v. 21, p. 2335-2346, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00101-0)>. Acesso em: 12 março 2014.

MISSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

MILLER, L. Z.; SHATRUK, M.; MCQUADE, D. T. Alkali metal oxides trapped by diethylzinc. **Chemical Communications**, [S.l.], v. 50, p. 8937-8940, 2014. DOI: 10.1039/C4CC02929A. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/articlehtml/2014/cc/c4cc02929a>>. Acesso em: 29 jun. 2015.

MLYNIC, A.; EKIERT, M.; MORAWSKA-CHOCHOL, A.; UHL, T.; Influence of density and environmental factors on decomposition kinetics of amorphous polylactide – Reactive molecular dynamics studies, **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, [S.l.], v. 67, p. 54-61, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2016.04.010>>. Acesso em: 16 fev. 2017.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G.; Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview, **Macromolecular Materials Engineering**, [S.l.], v. 276/277, p. 1-24, 2000. Disponível em: <<http://docshare02.docshare.tips/files/13570/135703034.pdf>>. Acesso em: 12 março 2014.

MORGON, N. H.; COUTINHO, N. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Part B, 6^a ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2009

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T.; Biodegradable polymers as biomaterials, **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 32, p. 762-798, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>>. Acesso em: 12 março 2014.

NAZIR H.; YILDIZ, M.; YILMAZ, H.; TAHIR, M.N.; ÜLKÜ, D.; Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of *N*-(2-pyridil)-2-oxo-1 naphthylidenemethylamine, **Journal of Molecular Structure**, [S.l.], v. 524, p. 241-250, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00393-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00393-8)>. Acesso em: 12 março 2014.

NUMATA, K.; SRIVASTAVA, R. K.; FINNE-WISTRAND, A.; ALBERTSSON, A.; DOI, Y.; ABE, H. Branched poly(lactide) synthesized by enzymatic polymerization: effects of molecular branches and stereochemistry on enzymatic degradation and alkaline hydrolysis. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 8, p. 3115-3125, 2007. DOI: 10.1021/bm700537x. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/bm700537x>>. Acesso em: 12 março 2014.

OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, E.; KASPERSKA, P.; KOTER, I.; Effect of poly(ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation, **Reactive and Functional Polymers**, [S.l.], v. 103, p. 99-107, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.026>>. Acesso em:

OLIVEIRA, A. L. C., Catalisadores Metálicos para Reações de Polimerização de Lactídeos. In: VISCONTE, L. L. (Coord. ed.). **Seminário de Doutorado 2014**. Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 2014.

OLIVEIRA, L. F. **Síntese de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) através de policondensação catalisada por resina de troca iônica contendo óxido de estanho como co-catalisador**. 2008. 25f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 2008.

OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. C.; DIAS, MARCOS L., BITZER, RODRIGO S.; NASCIMENTO, MARCO A. C; MARQUES, M. F. V.; CROCIANIC, L. Synthesis and Application of Bimetallic Zinc(II) Phenoxy-Imine Complexes as Initiators for Production of Lactide Polymers. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 00, n. 00, p.1-9, 2017. DOI: 10.21577/0103-5053.20170131. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170131>. Acesso em: 10 jun. 2017.

OLIVEIRA, M. S. N.; **Síntese e Caracterização de Complexos Envolvendo Poliaminas e os Íons Metálicos Zinco (II), Níquel (II) e Paládio (II)**. 2010. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Rio de Janeiro, 2010.

OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; SÁNCHEZ-BARBA, L. F.; TEJEDA, J.; HONRADO, M.; GARCÉS, A.; LARA-SÁNCHEZ, A.; RODRÍGUEZ, A. M. Chiral *N,N,O*-scorpionate zinc alkyls as effective and stereoselective initiators for the living ROP of lactides. **Organometallics**, [S.l.], v. 31, p. 4191–4202. 2012. DOI: 10.1021/om300146n. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om300146n>>. Acesso em: 12 março 2014.

PAPPALARDO, D.; ANNUNZIATA, L.; PELLECCIA, C. Living ring-opening homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and *L*- and *D,L*-lactides by dimethyl(salicylaldiminato)aluminum compounds. **Macromolecules**, [S.l.], v. 42, p. 6056–6062. 2009. DOI: 10.1021/ma9010439. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ma9010439>>. Acesso em: 12 março 2014.

PEGO, A. P.; POOT, A. A.; GRIJPMMA, D. W.; FEIJEN, Physical properties of high molecular weight 1,3-trimethylene carbonate and D,L-lactide copolymers. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [S.l.], v. 14, n. 9, 767-773, 2003. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1025084304766>>. Acesso em: 12 março 2014.

PIROMJITPONG, P.; RATANAPANEE, P.; THUMRONGPATANARAKS, W.; KONGSAEREE, P.; PHOMPRAI, K. Synthesis of cyclic polylactide catalysed by bis(salicylaldiminato)tin(II) complexes. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 41, p. 12704–12710. 2012. DOI: 10.1039/C2DT31678A. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2012/dt/c2dt31678a>>. Acesso em: 12 março 2014.

POSTIGO, L.; MAESTRE, M. D. C.; MOSQUERA, M. E. G.; CUENCA, T.; JIMÉNEZ, G. Aminoarenethiolate aluminum complexes: synthesis, characterization, and use in L-lactide polymerization. **Organometallics**, [S.l.], v.32, p. 2618–2624. 2013. DOI: 10.1021/om400111f. Disponível em: <<http://pubs-acs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om400111f>>. Acesso em: 12 março 2014.

REZAYEE, N. M.; GERLING, K. A.; RHEINGOLD, A. L.; FRITSCH, J. M. Synthesis and structures of tridentate ketoiminate zinc complexes bearing trifluoromethyl substituents that act as L-lactide ring opening polymerization initiators. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 42, p. 5573–5586. 2013. DOI: 10.1039/C3DT32314E. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/-/content/articlehtml/2013/dt/c3dt32314e>>. Acesso em: 12 março 2014.

RUDIN, A. CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**. 3ª edição, Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SAHA, T. K.; MANDAL, M.; CHAKRABORTY, D.; RAMKUMAR, V.; Imino phenoxide complexes of group 4 metals: synthesis, structural characterization and polymerization studies, **The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique**, [S.l.], 2013. DOI: 10.1039/C3NJ40916C. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/-/content/articlehtml/2013/nj/c3nj40916c>>. Acesso em: 12 março 2014.

SAHA, T. K.; RAJASHEKHAR, B.; GOWDA, R. R.; RAMKUMAR, V.; CHAKRABORTY, D.; Bis(imino)phenoxide complexes of zirconium: synthesis, structural characterization and solvent-free ring-opening polymerization of cyclic esters and lactides, **The Royal Society of Chemistry**, [S.l.], v. 39, p. 5091-5093, 2010. DOI: 10.1039/C002875D. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2010/dt/c002875d>>. Acesso em: 12 março 2014.

SAHA, T. K.; MANDAL, M.; THUNGA, M.; CHAKRABORTY, D.; RAMKUMAR, V. Imino phenoxide complexes of niobium and tantalum as catalysts for the polymerization of lactides, ϵ -caprolactone and ethylene. **Dalton Transactions**, [S.I.], v. 42, p. 10304–10314, 2013. DOI: 10.1039/C3DT50752A. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/-/content/articlehtml/2013/dt/c3dt50752a>>. Acesso em: 12 março 2014.

SAHA, T. K.; RAJASHEKHAR, B.; CHAKRABORTY, D. Alkoxides of group 4 metals containing the bis(imino)phenoxide ligand: synthesis, structural characterization and polymerization studies. **Royal Society of Chemistry Advances**, [S.I.], 2, p.307–318, 2012. DOI: 10.1039/C1RA00543J. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/-/content/articlehtml/2012/ra/c1ra00543j>>. Acesso em: 12 março 2014.

SCHRÖDINGER; **JAGUAR**, Version 7.9, LLC, New York, NY, 2011. 1 CD-ROM.

SHIT, S.; SASMAL, A.; DHAL, P.; RIZZOLI, C.; MITRA, S.; Syntheses, structural variations and fluorescence studies of two dinuclear zinc(II) complexes of a Schiff base ligand with an extended carboxylate side arm, **Journal of Molecular Structure**, [S.I.], v. 1108, p. 475-481, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.007>>. Acesso em: 13 março 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; **Química Inorgânica**, 4ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, C. M.; SILVA, D. I. L.; MODOLO, L. V.; ALVES, R. B.; RESENDE, M. A.; MARTINS, C. V. B.; FÁTIMA, Â.; Schiff bases: a short review of their antimicrobial activities, **Journal of Advanced Research**, [S.I.], v. 2, p. 1-8, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.05.004>>. Acesso em: 12 março 2014.

SILVINO, A. C.; CORREA; P. S.; DIAS, M. L.; Polylactide/clay nanocomposites: a fresh look into the In situ polymerization process. **Journal Applied Polymer Science**, [S.I.], v.131, p. 1217-1224, 2014. DOI: 10.1002/app.35120. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.35120/full>>. Acesso em:

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994;

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC., 2012;

SIMIC, V.; SPASSKY, N.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide Using Rare-Earth μ -Oxo Isopropoxides as Initiator Systems, **Macromolecules**, [S.I.], v. 30, p. 7338-7340, 1997. DOI: 10.1021/ma970615p. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1021/ma970615p>>. Acesso em: 12 março 2014.

SITOMPUL, J. P.; SIMANGUNSONG, R.F.; ASRIZAL, A. A.; ALISYAHBANA, H.; LEE H. W.; RASRENDRA, C. B.; Catalytic Conversion of Empty Fruit Bunch of Palm Oil for Producing Lactic Acid, **Procedia Chemistry**, [S.I.], v. 9, p. 88-93, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.011>>. Acesso em:

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**, 10ª Ed., v. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SUGANUMA, K.; HORIUCHI, K.; MATSUDA, H.; CHENG, H. N.; AOKI, A.; ASAKURA, T. Stereoregularity of Poly(lactic acid) and their Model Compounds as studied by NMR and Quantum Chemical Calculations. **Macromolecules**, [S.I.], v. 44, p. 9247, 2011. DOI: 10.1021/ma2018777. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ma2018777>>. Acesso em: 12 março 2014.

SUGANUMA, K.; HORIUCHI, K.; MATSUDA, H.; CHENG, H. N.; AOKI, A.; ASAKURA, T. NMR analysis and chemical shift calculations of poly(lactic acid) dimer model compounds with different tacticities. **Polymer Journal**, [S.I.], v. 44, p. 838, 2012. Disponível em: <<https://search-proquest.ez29.capes.proxy.ufrj.br/docview/1031171804?pq-origsite=gscholar>>. Acesso em: 12 março 2014.

SUGANUMA, K.; MATSUDA, H.; CHENG, H. N.; IWAI, M.; NONOKAWA, R.; ASAKURA, T. NMR analysis and tacticity determination of poly(lactic acid) in C₅D₅N. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 38, p. 35-39, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.018>>. Acesso em:

SUKMANA, I.; Bioactive polymer scaffold for fabrication of vascularized engineering tissue, **Journal of Artificial Organs**, [S.I.], v. 15, p. 215-224, 2012. DOI: 10.1007/s10047-012-0644-6. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22527978>>. Acesso em: 12 março 2014.

SOUZA, D.H.S.; BORGES, S. V.; DIAS, M. L.; ANDRADE, C.T. Structural evaluation and thermal properties of poly(lactic acid) and different synthetic mica nanocomposites. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 33, p. 555. 2012. DOI: 10.1002/pc.22177. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.22177/full>>. Acesso em: 12 março 2014.

THOMAS, C., PERUCH, F., DEFFIEUX, A., MILET, A., DESVERGNE, J., BIBAL, B. Phenols and tertiary amines: an amazingly simple hydrogen- bonding organocatalytic system promoting ring opening polymerization. **Advanced Synthesis Catalysis**, [S.l.], v. 353, p. 1049 – 1054. 2011. DOI: 10.1002/adsc.201100013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201100013/full>>. Acesso em: 12 março 2014.

ULERY, B. D.; NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T.; Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.l.], v. 49, p. 832-864, 2012. DOI: 10.1002/polb.22259. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.22259/full>>. Acesso em: 12 março 2014.

VILLANOVA, J. C. O, ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, [S.l.], v.20, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/aop_pol_0497.pdf>. Acesso em: 12 março 2014.

WHEATON, C. A., HAYES, P. G., IRELAND, B. J. Complexes of Mg, Ca and Zn as homogeneous catalysts for lactide polymerization. **Dalton Transactions**, [S.l.], p. 4832–4846. 2009. DOI: 10.1039/B819107G. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2009/dt/b819107g>>. Acesso em: 12 março 2014.

WILLIAMS, C. K., BROOKS, N. R., HILLMYER, M. A., TOLMAN, W. B. Metalloenzyme inspired zinc catalyst for the polymerization of lactide. **Chemistry Communication**, [S.l.], p. 2132–2133. 2002. DOI: 10.1039/B206437E. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlelanding/2002/cc/b206437e/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 12 março 2014.

WOLFF, S. K., GRIMWOOD, D. J., MCKINNON, J. J., TURNER, M. J., JAYATILAKA, D. E SPACKMAN, M. A. **Crystal Explorer, version 3.1**, University of Western Australia, Crawley. 2012.

WU, J., HUANG, B., HSUEH, M., LAI, S., LIN, C. Ring-opening polymerization of lactide initiated by magnesium and zinc alkoxides. **Polymer**, [S.l.], v. 46, p. 9784–9792. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.009>>. Acesso em: 12 março 2014.

XAVIER, M. V.; MACEDO, M. F.; BENATTI, A. C. B.; JARDINI, A. L.; RODRIGUES, A. A.; LOPES, M.S.; LAMBERT, C.S.; FILHO, R.M.; KHARMANDAYAN, P.; PLLA Synthesis and Nanofibers production: Viability by Human Mesenchymal Stem Cell from Adipose Tissue, **Procedia CIRP - Conference on Composite Materials Parts Manufacturing**, [S.l.], v. 49, p. 213-221, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.11.019>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

XIE, H.; MOU, Z.; LIU, B.; LI, P.; RONG, W.; LI, S.; CUI, D. Phosphinimino-amino magnesium complexes: synthesis and catalysis of heteroselective ROP of rac-Lactide. **Organometallics**, [S.l.], v. 33, p. 722–730. 2014. DOI: 10.1021/om401056s. Disponível em: <<http://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/om401056s>>. Acesso em: 29 jun. 2015.

XU, X.; PAN, X.; TANG, S.; L. V, X.; LI, L.; WU, J.; ZHAO, X.; Synthesis and characterization of bisphenol sodium complexes: an efficient catalyst for the ring-opening polymerization of L-lactide, **Inorganic Chemistry Communications**, [S.l.], v. 29, p. 89-93, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.12.029>>. Acesso em: 12 março 2014.

YAGIHARA, T.; MATSUMURA, S. Enzymatic synthesis and chemical recycling of novel polyester-type thermoplastic elastomers. **Polymers**, [S.l.], v. 4, p. 1259-1277, 2012. DOI: 10.3390/polym4021259. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/4/2/1259/htm>>. Acesso em: 12 março 2014.

YAO, L.; WANG, L.; PAN, X.; TANG, N.; WUA, J. Synthesis, characterization and catalytic activity of salen–(sodium)₂ and (salen)₂–lanthanum–sodium complexes. **Inorganica Chimica Acta**, [S.l.], v. 373, p. 219–225. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.04.025>>. Acesso em: 12 março 2014.

YAO, W.; XUE Y.; LIU T.; GAO A.; WANG Y. Zinc Complexes Supported by N,N-Dimethylaniline-arylamido Ligands: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties for Ring-opening Polymerization of L-Lactide. **Chemical Research in Chinese Universities**, [S.l.], v. 30(1), p.87-90, 2014. DOI: 10.1007/s40242-014-3183-2. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40242-014-3183-2>>. Acesso em: 26 jun. 2017.

YAZDANPANA, A.; TAHMASBI, M.; AMOABEDINY, G.; NOURMOHAMMADI, J.; MOZTARZADEH, F.; MOZAFARI, M.; Fabrication and characterization of electrospun poly-L-lactide/gelatin graded tubular scaffolds: Toward a new design for performance enhancement in vascular tissue engineering, **Progress in Natural Science: Materials International**, [S.l.], v. 25, p. 405-413, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.009>>. Acesso em: 26 jun. 2017.

YU, Nicole Y. C.; SCHINDELER, A.; LITTLE, D. G.; RUYS, A. J.; Review Biodegradable Poly(a-hydroxy acid) Polymer Scaffolds for Bone Tissue Engineering, **Journal Of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, [S.l.], v. 93B, n° 1, p. 285 – 295, 2010. DOI: 10.1002/jbm.b.31588. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.b.31588/full>>. Acesso em: 12 março 2014.

ZAMANOVA, M. K.; GLOTOVA, V. N.; IZHENBINA, T.N.; KRUTAS, D.S.; NOVIKOV, V.T.; Simultaneous HPLC-UV determination of lactic acid, glycolic acid, glycolide, lactide and ethyl acetate in monomers for producing biodegradable polymers, **Procedia Chemistry**, [S.l.], v. 10, p. 244-251, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.041>>. Acesso em: Acesso em: 12 jun. 2015.

ZHANG, C.; WANG, Z. Aluminum and zinc complexes supported by functionalized phenolate ligands: synthesis, characterization and catalysis in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and rac-lactide. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 693, p. 3151–3158. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.07.002>>. Acesso em: 12 março 2014.

ZHANG, Y.; GAO, A.; ZHANG, Y.; XU, Z.; YAO, W.; Aluminum complexes with benzoxazolphenolate ligands: Synthesis, characterization and catalytic properties for ring-opening polymerization of cyclic esters, **Polyhedron**, [S.l.], v. 112, p. 27-33, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.042>>. Acesso em: 26 jun. 2017.

ZHONG, Z.; ANKONÉ, M. J. K.; DIJKSTRA, P. J.; BIRG, C.; WESTERHAUSEN, M.; FEIJEN, J.; Calcium methoxide initiated ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide, **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 46, p. 51-57, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s002890170088>>. Acesso em: 12 março 2014.

APÊNDICE A – TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. C.; DIAS, MARCOS L., BITZER, RODRIGO S.; NASCIMENTO, MARCO A. C; MARQUES, M. F. V.; CROCIANIC, L. Synthesis and Application of Bimetallic Zinc(II) Phenoxy-Imine Complexes as Initiators for Production of Lactide Polymers. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S.I.], v. 00, n. 00, p.1-9, 2017. DOI: 10.21577/0103-5053.20170131. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170131>. Acesso em: 10 jun. 2017.

OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. CUNHA; DIAS, M. L. Application of mono and bimetallic zinc phenoxy-imine complexes as initiator for PLLA production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NATURAL POLYMERS AND BIOMATERIALS, 5., 2017, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: [S.I.], 2017. Apresentação pôster.

OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. CUNHA; DIAS, M. L.; BITZER, RODRIGO S.; NASCIMENTO, MARCO A. C; GRAFOVA I.; GRAFOV, A. Synthesis and application of magnesium and zinc complexes with imino(phenoxy) ligands in L-lactide polymerization. In: IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS, 46., 2016, Istanbul. **Anais...** Istanbul: [S.I.], 2016. Apresentação pôster.

FREDERICO, L. C. B.; OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. CUNHA; DIAS, M. L. Síntese e aplicação de complexos fenóxi-imínicos bimetálicos de zinco(II) como iniciadores para produção de PLLA. In: SEMANA DE INTEGRAÇÃO ACADÊMICA, 7., 2016, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: [S.I.], 2016. Apresentação pôster.

OLIVEIRA, A. L. C.; FERREIRA, L. CUNHA; DIAS, M. L. Síntese e aplicação de complexos fenóxi-imínicos de zinco como iniciadores para polimerização de lactídeo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais...** Natal: [S.I.], 2015. Apresentação pôster.

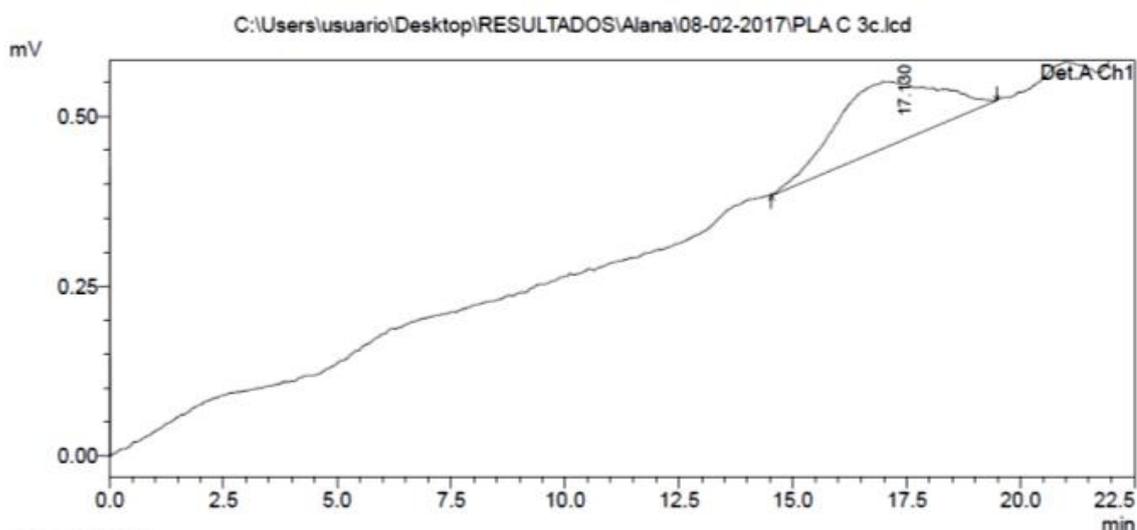
**ANEXO A – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR PARA OS PLLAS
OBTIDOS POR GPC, EM CLOROFÓRMIO.**

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C3, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\08-02-2017\PLA C 3c.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA C3c
 Sample ID : PLA C3c
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA C 3c.lcd
 Method File Name : cloroformio 25-01-17 r.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 09/02/2017 14:41:06
 Data Processed : 09/02/2017 15:03:40

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14.542	14.542	96559	384
Top	17.130	17.130	15071	93
End	19.475	19.475	4779	524

Area : 15191

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	14269	Weight Average Molecular Weight(Mw)	18886
Weight Average Molecular Weight(Mw)	18886	Z Average Molecular Weight(Mz)	25967
Z Average Molecular Weight(Mz)	25967	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	35627
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	35627	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.32358
Mw/Mn	1.32358	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.37495
Mz/Mw	1.37495	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

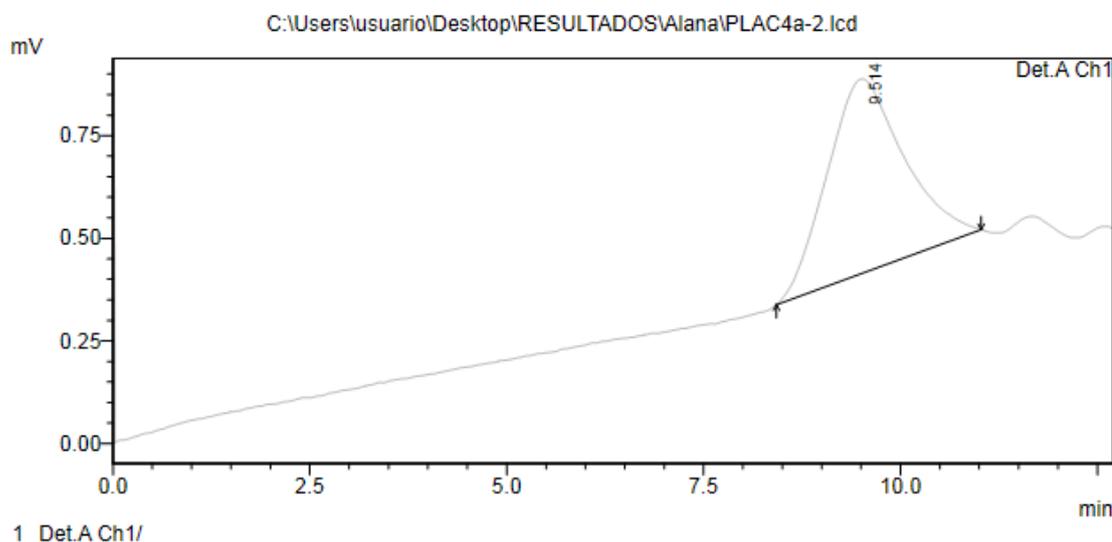
Number Average Molecular Weight(Mn) 14269

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C4, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC4a-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC4a-2
 Sample ID : PLAC4a-2
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC4a-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 12:28:02
 Data Processed : 21/03/2016 12:40:48

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	8.425	8.425	154274	338
Top	9.514	9.514	25767	473
End	11.025	11.025	2227	521

Area : 32290
 Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	17357	Number Average Molecular Weight(Mn)	17357
Weight Average Molecular Weight(Mw)	28973	Weight Average Molecular Weight(Mw)	28973
Z Average Molecular Weight(Mz)	43179	Z Average Molecular Weight(Mz)	43179
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	58383	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	58383
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	1.66928	Mw/Mn	1.66928
Mv/Mn	0.00000	Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.49028	Mz/Mw	1.49028
Intrinsic Viscosity	1.00000	Intrinsic Viscosity	1.00000
%	100.0000	%	100.0000

Detector A Ch1

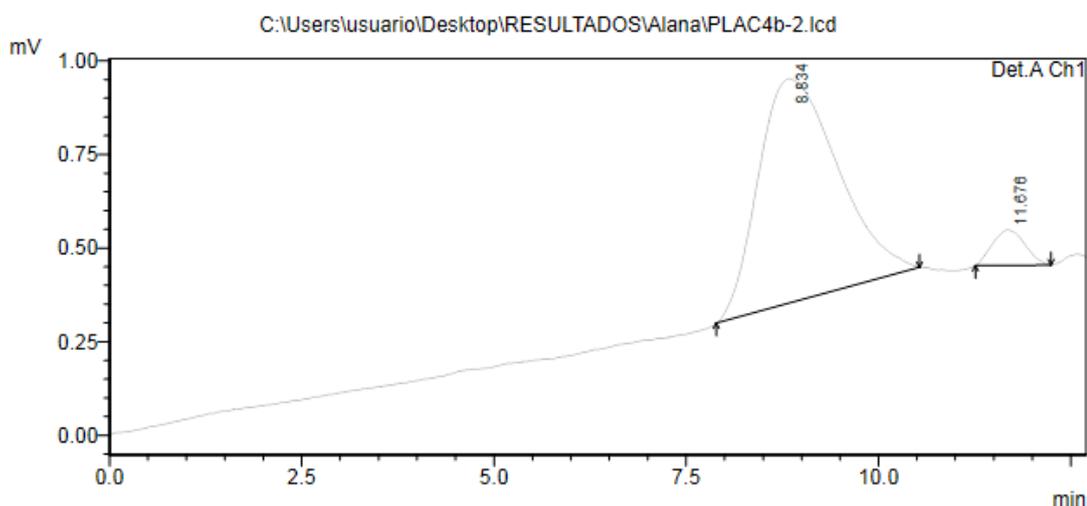
[Average Molecular Weight(Total)]

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C4, na razão
[LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC4b-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC4b-2
 Sample ID : PLAC4b-2
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC4b-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 13:22:18
 Data Processed : 21/03/2016 13:35:04

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	7.892	7.892	466604	300
Top	8.834	8.834	74705	599
End	10.533	10.533	5360	449

Area : 43021

Area% : 93.9303

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	42336
Weight Average Molecular Weight(Mw)	75318
Z Average Molecular Weight(Mz)	118634
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	165507
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	1.77903
Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.57511
Intrinsic Viscosity	1.00000
%	93.9303

Peak#2 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Area : 2780

Area% : 6.0697

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	452
Weight Average Molecular Weight(Mw)	557
Z Average Molecular Weight(Mz)	662
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	760
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	1.23161
Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.19012
Intrinsic Viscosity	1.00000
%	6.0697

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

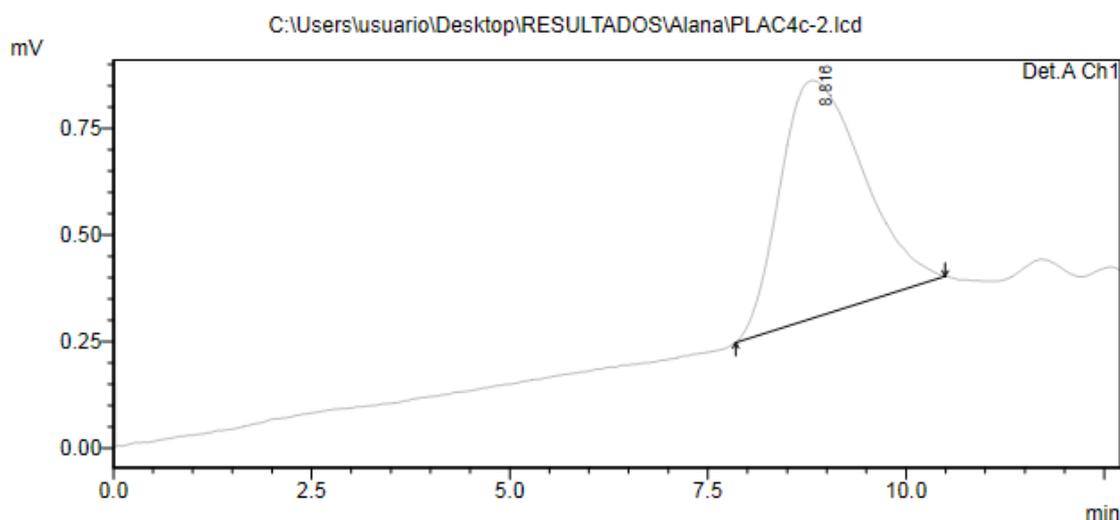
Number Average Molecular Weight(Mn)	6390
Weight Average Molecular Weight(Mw)	70780
Z Average Molecular Weight(Mz)	118577
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	165507
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	11.07634
Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.67530
Intrinsic Viscosity	1.00000
%	100.0000

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C4, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC4c-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC4c-2
 Sample ID : PLAC4c-2
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC4c-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 13:47:05
 Data Processed : 21/03/2016 13:59:52

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/

GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	7.850	7.850	513669	247
Top	8.816	8.816	77028	558
End	10.492	10.492	5743	402

Area : 40534
 Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	43796	Weight Average Molecular Weight(Mw)	78786
Weight Average Molecular Weight(Mw)	78786	Z Average Molecular Weight(Mz)	126110
Z Average Molecular Weight(Mz)	126110	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	178354
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	178354	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.79895
Mw/Mn	1.79895	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.60066
Mz/Mw	1.60066	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

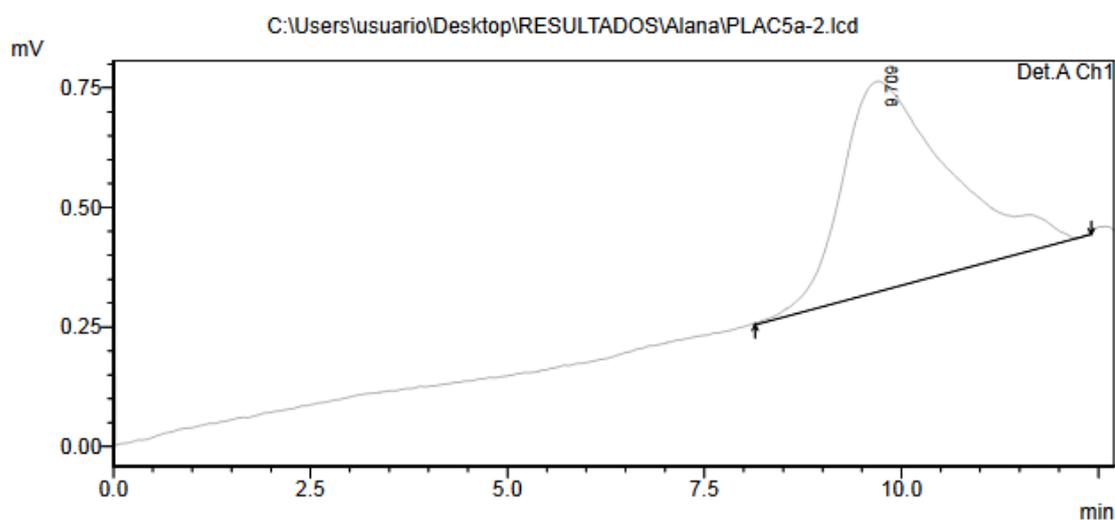
Number Average Molecular Weight(Mn) 43796

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C5, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC5a-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC5a-2
 Sample ID : PLAC5a-2
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC5a-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 14:10:12
 Data Processed : 21/03/2016 14:23:00

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	8.142	8.142	270400	255
Top	9.709	9.709	19239	438
End	12.408	12.408	67	444

Area : 41441

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	3875	Weight Average Molecular Weight(Mw)	18144
Weight Average Molecular Weight(Mw)	18144	Z Average Molecular Weight(Mz)	38958
Z Average Molecular Weight(Mz)	38958	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	74628
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	74628	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	4.68268
Mw/Mn	4.68268	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	2.14724
Mz/Mw	2.14724	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

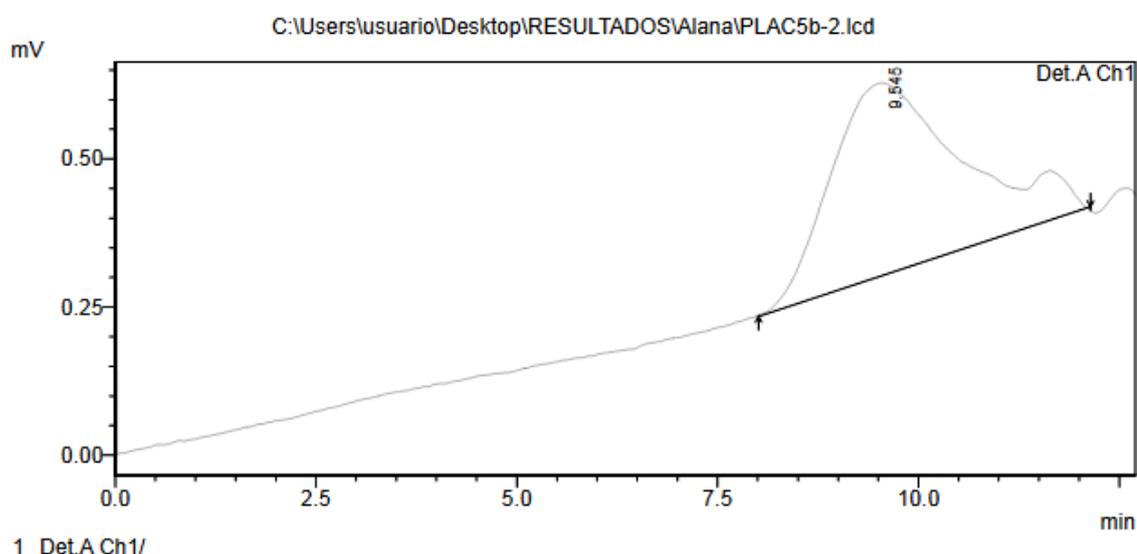
Number Average Molecular Weight(Mn) 3875

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C5, na razão
[LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC5b-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC5b-2
 Sample ID : PLAC5b-2
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC5b-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 14:37:25
 Data Processed : 21/03/2016 14:50:10

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	8.008	8.008	359409	234
Top	9.545	9.545	24575	324
End	12.142	12.142	153	420

Area : 36510

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	4415	Number Average Molecular Weight(Mn)	4415
Weight Average Molecular Weight(Mw)	28603	Weight Average Molecular Weight(Mw)	28603
Z Average Molecular Weight(Mz)	65796	Z Average Molecular Weight(Mz)	65796
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	109478	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	109478
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	6.47904	Mw/Mn	6.47904
Mv/Mn	0.00000	Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	2.30031	Mz/Mw	2.30031
Intrinsic Viscosity	1.00000	Intrinsic Viscosity	1.00000
%	100.0000	%	100.0000

Detector A Ch1

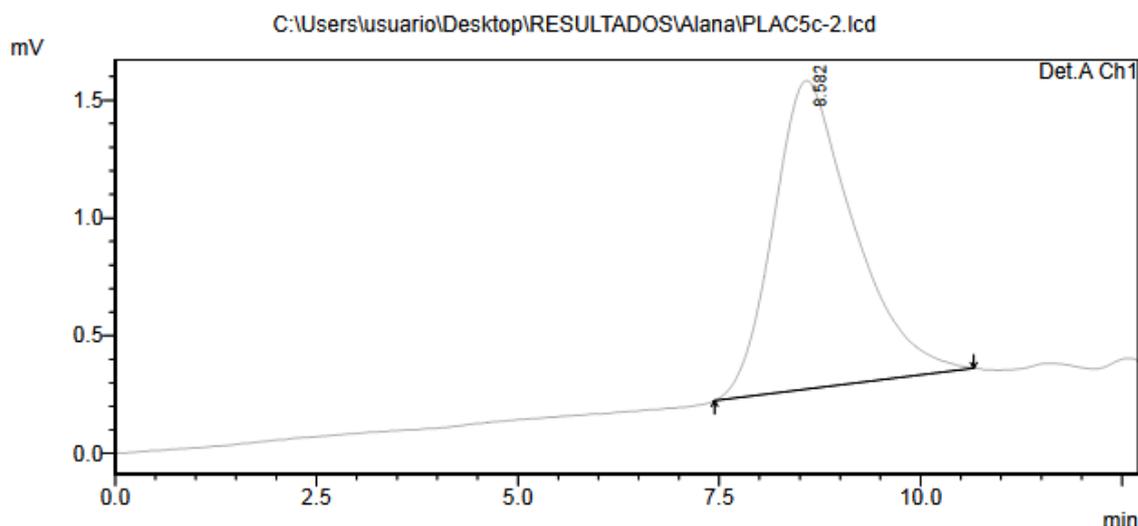
[Average Molecular Weight(Total)]

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C5, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC5c-2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC5c-2
 Sample ID : PLAC5c-2
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC5c-2.lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 15:08:44
 Data Processed : 21/03/2016 15:21:30

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/

GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)
 [Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	7.442	7.442	1439479	224
Top	8.582	8.582	115524	1309
End	10.658	10.658	4338	362

Area : 91179
 Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	60440	Weight Average Molecular Weight(Mw)	129946
Weight Average Molecular Weight(Mw)	129946	Z Average Molecular Weight(Mz)	244799
Z Average Molecular Weight(Mz)	244799	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	409076
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	409076	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	2.14999
Mw/Mn	2.14999	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.88385
Mz/Mw	1.88385	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

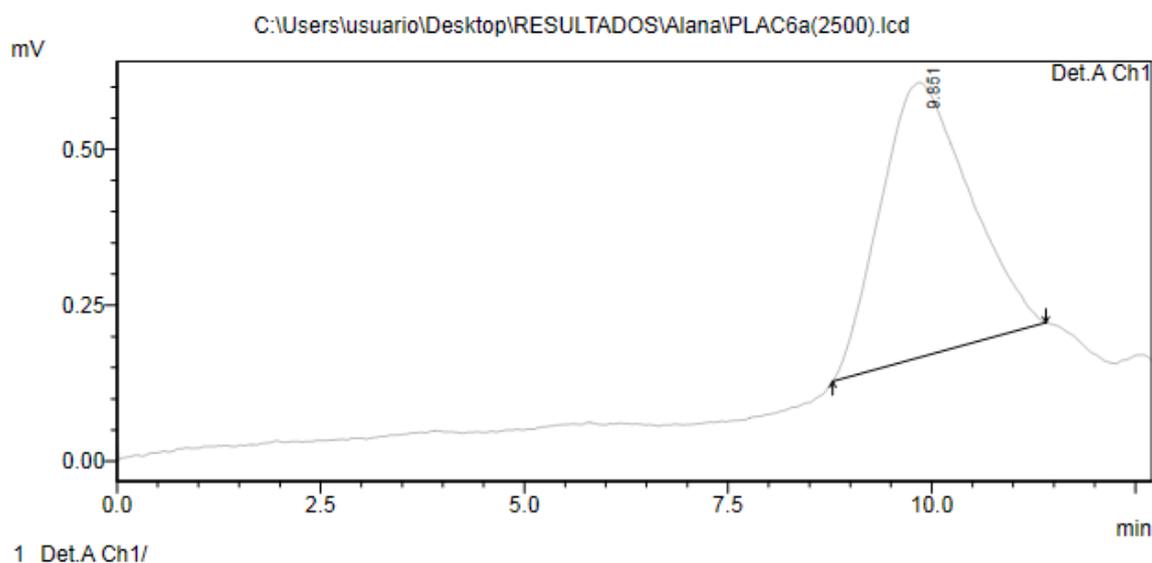
Number Average Molecular Weight(Mn)	60440
-------------------------------------	-------

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C6, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC6a(2500).lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC6a(2500)
 Sample ID : PLAC6a(2500)
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC6a(2500).lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 11:28:54
 Data Processed : 21/03/2016 11:41:41

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	8.783	8.783	81385	128
Top	9.851	9.851	15574	440
End	11.400	11.400	1027	222

Area : 33464

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	9333	Weight Average Molecular Weight(Mw)	16954
Weight Average Molecular Weight(Mw)	16954	Z Average Molecular Weight(Mz)	25821
Z Average Molecular Weight(Mz)	25821	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	34294
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	34294	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.81649
Mw/Mn	1.81649	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.52298
Mz/Mw	1.52298	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

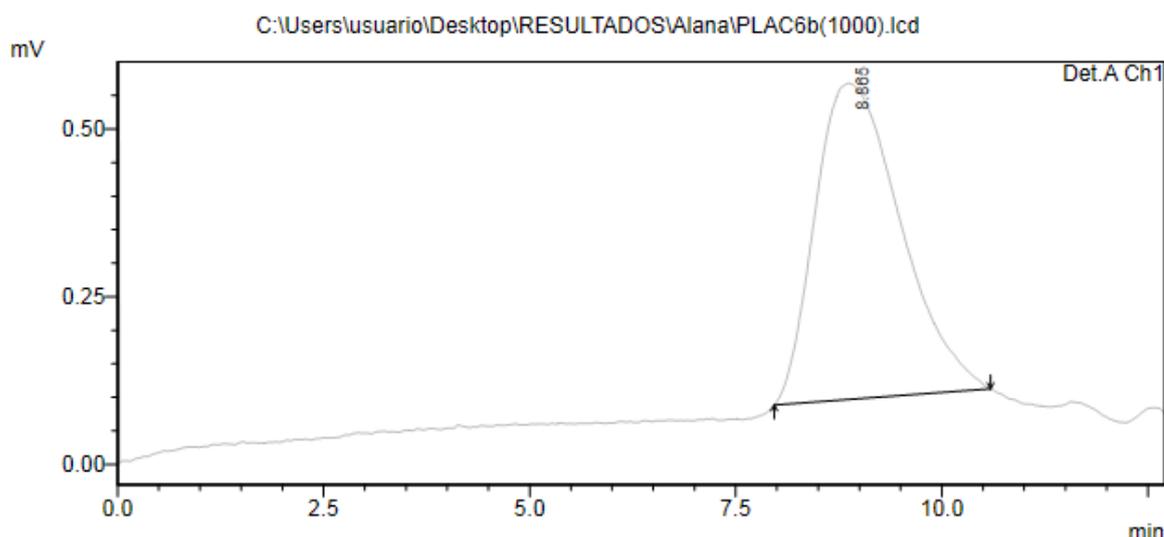
Number Average Molecular Weight(Mn) 9333

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C6, na razão
[LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

Acquired by : C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC6b(1000).lcd
Admin
Sample Name : PLAC6b(1000)
Sample ID : PLAC6b(1000)
Vail # :
Injection Volume : 20 uL
Data File Name : PLAC6b(1000).lcd
Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
Batch File Name :
Report File Name : Default.lcr
Data Acquired : 21/03/2016 11:06:17
Data Processed : 21/03/2016 11:19:02

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	7.967	7.967	393999	88
Top	8.865	8.865	71012	472
End	10.592	10.592	4861	113

Area : 33969

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	40215	Weight Average Molecular Weight(Mw)	70940
Weight Average Molecular Weight(Mw)	70940	Z Average Molecular Weight(Mz)	109614
Z Average Molecular Weight(Mz)	109614	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	149489
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	149489	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.76401
Mw/Mn	1.76401	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.54516
Mz/Mw	1.54516	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

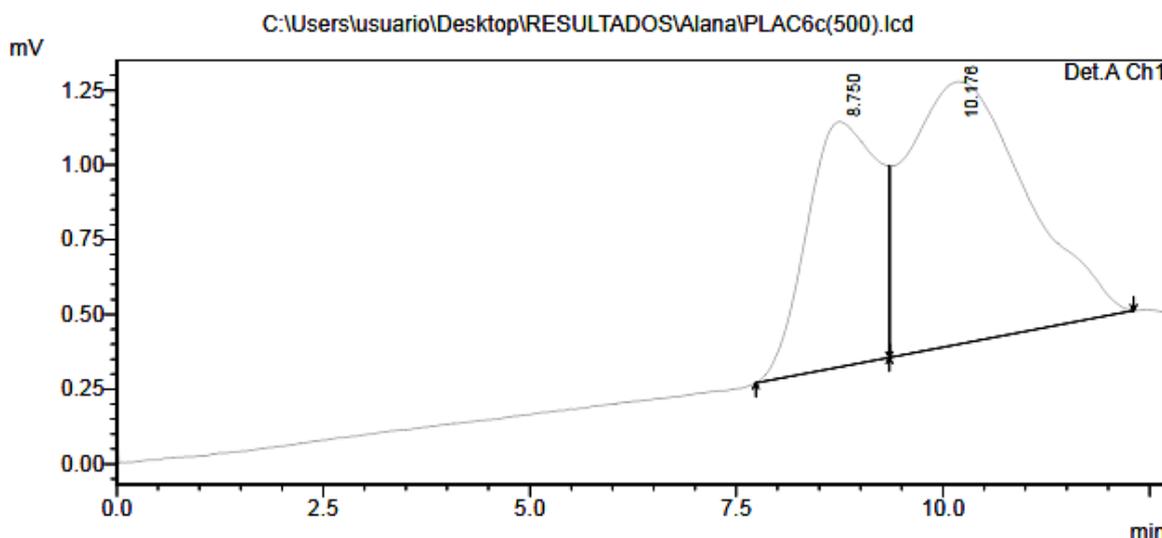
Number Average Molecular Weight(Mn)	40215
-------------------------------------	-------

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C6, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLAC6c(500).lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC6c(500)
 Sample ID : PLAC6c(500)
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC6c(500).lcd
 Method File Name : metodo 03-03-2016.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/03/2016 12:05:02
 Data Processed : 21/03/2016 12:17:50

<Chromatogram>



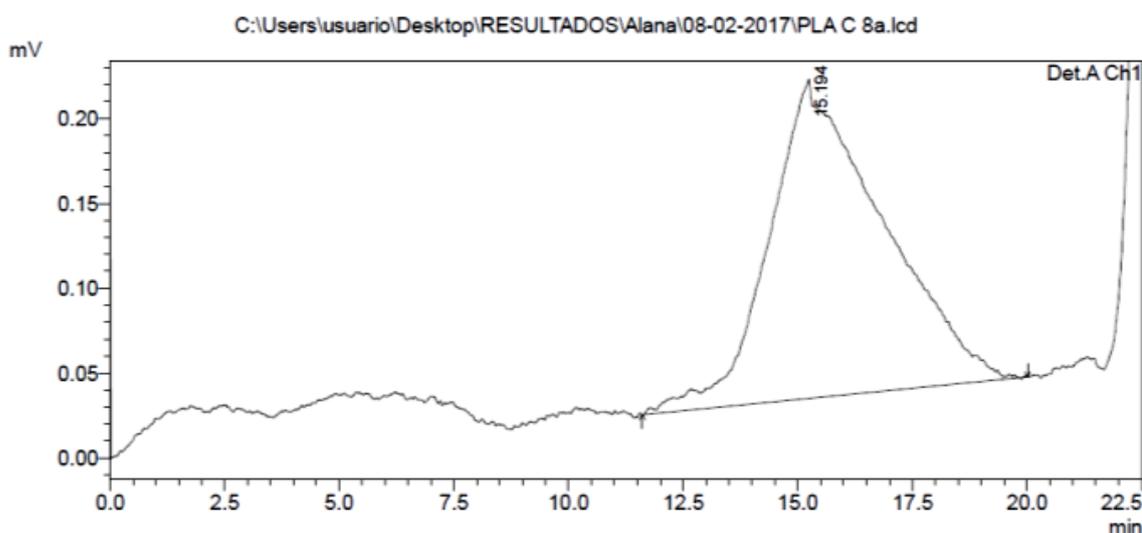
1 Det.A Ch1/					Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
1 Det.A Ch1/					Start	9.350	9.350	32980	356
Peak#1 (Detector A Ch1)					Top	10.176	10.176	9495	878
[Peak Information]					End	12.308	12.308	92	513
Title					Area : 88294				
Start					Area% : 64.2105				
Top									
End									
Area : 49213					[Average Molecular Weight]				
Area% : 35.7895					Number Average Molecular Weight(Mn)				
					Weight Average Molecular Weight(Mw)				
					Z Average Molecular Weight(Mz)				
					Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)				
					Viscosity Average Molecular Weight(Mv)				
[Average Molecular Weight]					Mw/Mn				
Number Average Molecular Weight(Mn)					Mv/Mn				
Weight Average Molecular Weight(Mw)					Mz/Mw				
Z Average Molecular Weight(Mz)					Intrinsic Viscosity				
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)					%				
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)					Detector A Ch1				
Mw/Mn					[Average Molecular Weight(Total)]				
Mv/Mn					Number Average Molecular Weight(Mn)				
Mz/Mw					Weight Average Molecular Weight(Mw)				
Intrinsic Viscosity					Z Average Molecular Weight(Mz)				
%					Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)				
					Viscosity Average Molecular Weight(Mv)				
					Mw/Mn				
					Mv/Mn				
					Mz/Mw				
					Intrinsic Viscosity				
					%				
Peak#2 (Detector A Ch1)									
[Peak Information]									
Title									
Time(min)									
Elution Volume(mL)									
Molecular Weight									
Height									

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C8, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\08-02-2017\PLA C 8a.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA C 8a
 Sample ID : PLA C 8a
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA C 8a.lcd
 Method File Name : cloroformio 25-01-17 r.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/02/2017 12:40:44
 Data Processed : 13/02/2017 13:03:17

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	11.608	11.608	14178747	25
Top	15.194	15.194	52108	181
End	20.008	20.008	3431	48

Area : 32223

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	25362	Weight Average Molecular Weight(Mw)	107386
Weight Average Molecular Weight(Mw)	107386	Z Average Molecular Weight(Mz)	2310813
Z Average Molecular Weight(Mz)	2310813	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	6659036
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	6659036	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	4.23407
Mw/Mn	4.23407	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	21.51867
Mz/Mw	21.51867	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

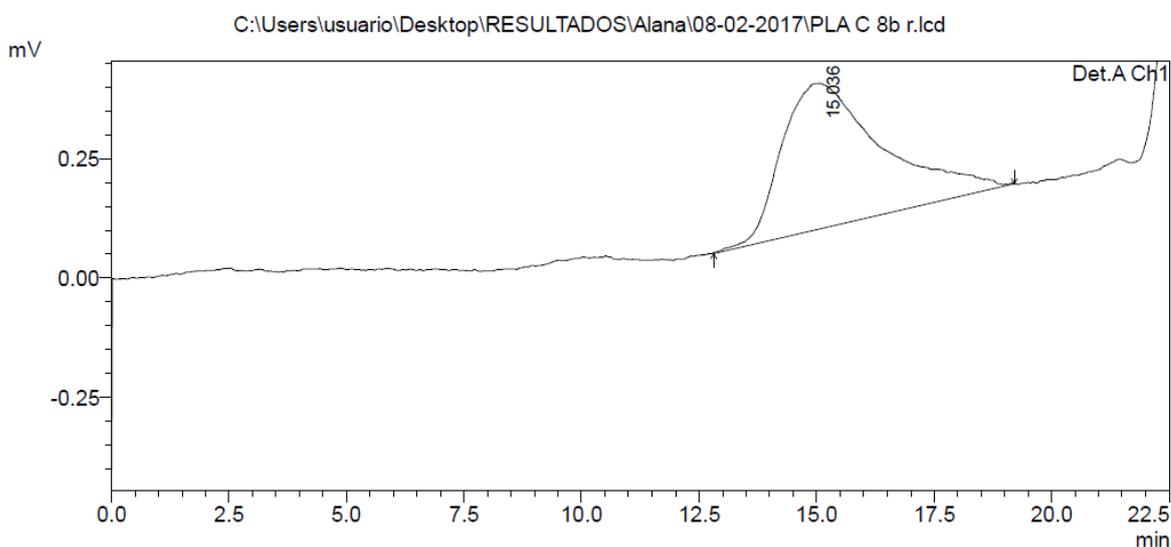
Number Average Molecular Weight(Mn) 25362

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C8, na razão
[LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\08-02-2017\PLA C 8b r.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA C 8b r
 Sample ID : PLA C 8b r
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA C 8b r.lcd
 Method File Name : cloroformio 25-01-17 r.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/02/2017 14:44:11
 Data Processed : 13/02/2017 15:06:46

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	12.808	12.808	1093541	52
Top	15.036	15.036	59789	306
End	19.208	19.208	5544	198

Area : 45207

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	30837	Weight Average Molecular Weight(Mw)	61261
Weight Average Molecular Weight(Mw)	61261	Z Average Molecular Weight(Mz)	123558
Z Average Molecular Weight(Mz)	123558	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	268670
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	268670	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.98661
Mw/Mn	1.98661	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	2.01692
Mz/Mw	2.01692	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

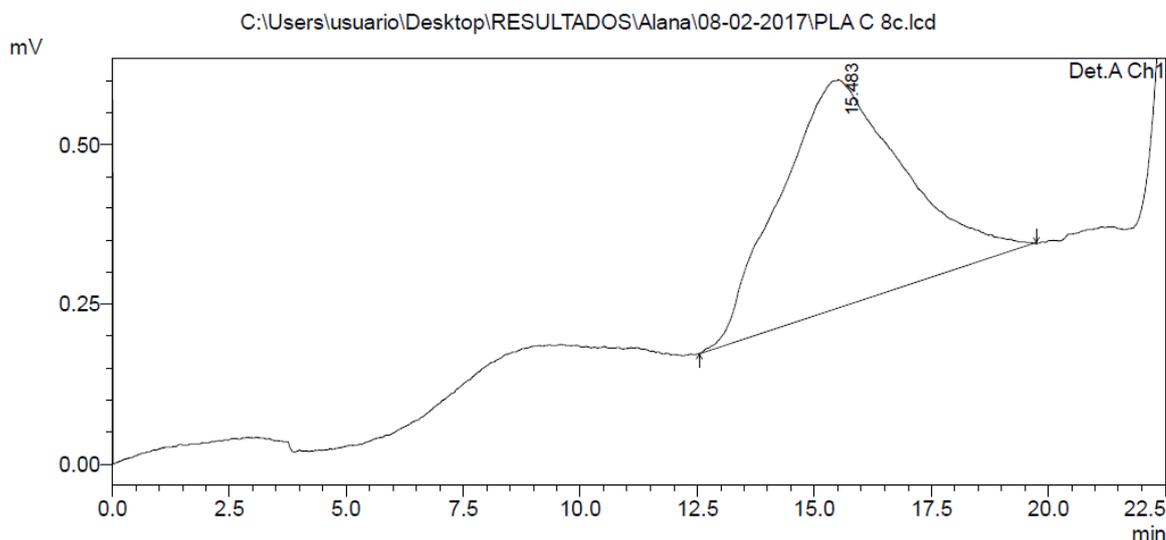
Number Average Molecular Weight(Mn) 30837

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C8, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA C8c
 Sample ID : PLA C8c
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA C 8c.lcd
 Method File Name : cloroformio 25-01-17 r.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 09/02/2017 12:39:20
 Data Processed : 09/02/2017 13:01:54

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/

GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	12.542	12.542	1800577	172
Top	15.483	15.483	41240	356
End	19.742	19.742	4075	346

Area : 65569

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	27233	Weight Average Molecular Weight(Mw)	72225
Weight Average Molecular Weight(Mw)	72225	Z Average Molecular Weight(Mz)	223196
Z Average Molecular Weight(Mz)	223196	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	498386
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	498386	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	2.65210
Mw/Mn	2.65210	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	3.09030
Mz/Mw	3.09030	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

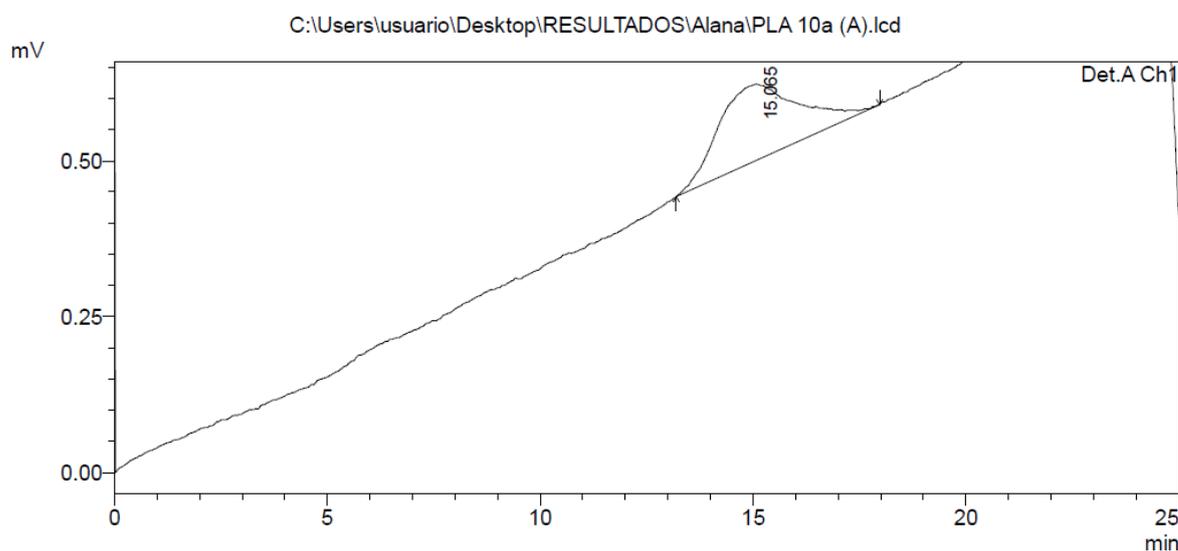
Number Average Molecular Weight(Mn)	27233
-------------------------------------	-------

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C10, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLA 10a (A).lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA 10a (A)
 Sample ID : PLA 10a (A)
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA 10a (A).lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/09/2016 10:06:39
 Data Processed : 21/09/2016 10:31:42

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.200	13.200	649376	443
Top	15.065	15.065	71117	123
End	17.967	17.967	8323	590

Area : 15979

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	50116	Weight Average Molecular Weight(Mw)	92252
Weight Average Molecular Weight(Mw)	92252	Z Average Molecular Weight(Mz)	157221
Z Average Molecular Weight(Mz)	157221	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	234578
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	234578	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.84077
Mw/Mn	1.84077	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.70425
Mz/Mw	1.70425	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

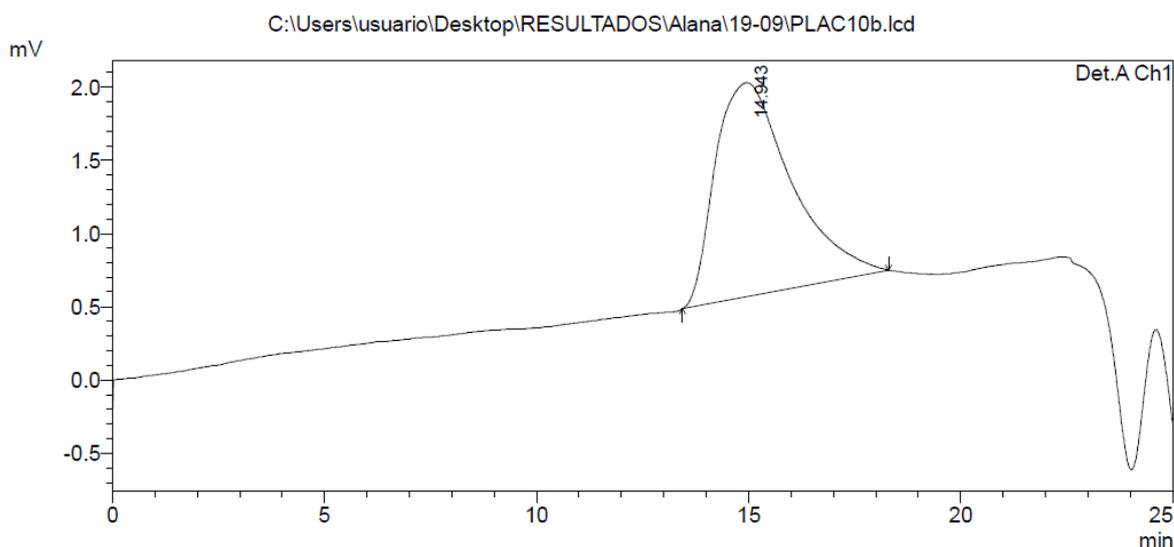
Number Average Molecular Weight(Mn) 50116

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C10, na razão
[LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\19-09\PLAC10b.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC10b
 Sample ID : PLAC10b
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC10b.lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/09/2016 17:47:57
 Data Processed : 20/09/2016 18:13:01

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.442	13.442	461017	486
Top	14.943	14.943	80002	1461
End	18.300	18.300	6778	750

Area : 181847

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	46022	Weight Average Molecular Weight(Mw)	82027
Weight Average Molecular Weight(Mw)	82027	Z Average Molecular Weight(Mz)	126192
Z Average Molecular Weight(Mz)	126192	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	168972
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	168972	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.78234
Mw/Mn	1.78234	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.53841
Mz/Mw	1.53841	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

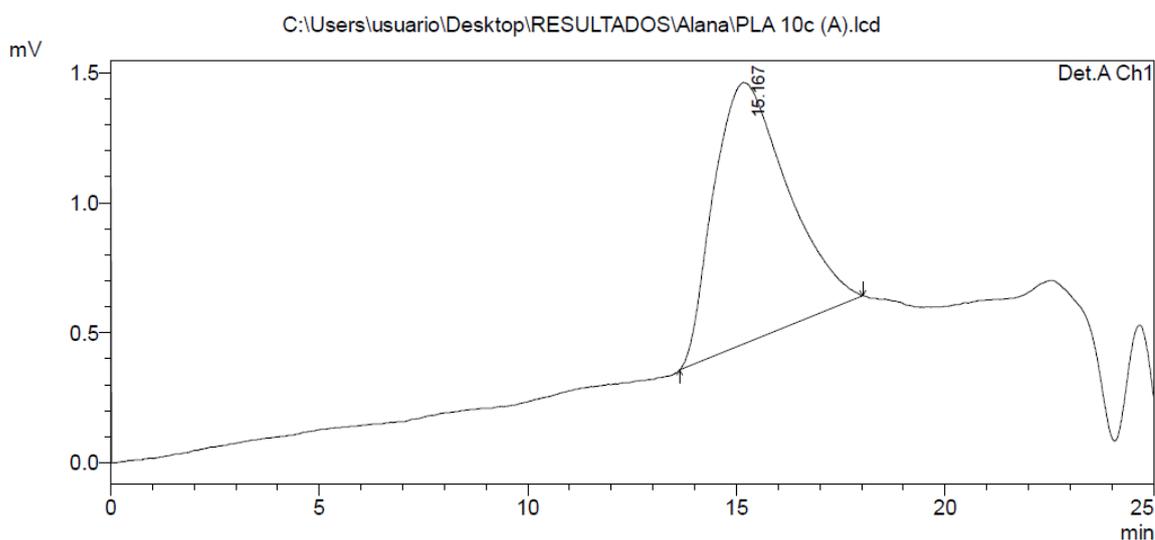
Number Average Molecular Weight(Mn)	46022
-------------------------------------	-------

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C10, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\PLA 10c (A).lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLA 10c (A)
 Sample ID : PLA 10c (A)
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLA 10c (A).lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/09/2016 09:26:50
 Data Processed : 21/09/2016 09:51:55

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.633	13.633	355985	357
Top	15.167	15.167	64602	1006
End	18.033	18.033	7987	643

Area : 123689
 Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	40845	Number Average Molecular Weight(Mn)	40845
Weight Average Molecular Weight(Mw)	66652	Weight Average Molecular Weight(Mw)	66652
Z Average Molecular Weight(Mz)	100218	Z Average Molecular Weight(Mz)	100218
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	134454	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	134454
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	1.63180	Mw/Mn	1.63180
Mv/Mn	0.00000	Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.50361	Mz/Mw	1.50361
Intrinsic Viscosity	1.00000	Intrinsic Viscosity	1.00000
%	100.0000	%	100.0000

Detector A Ch1

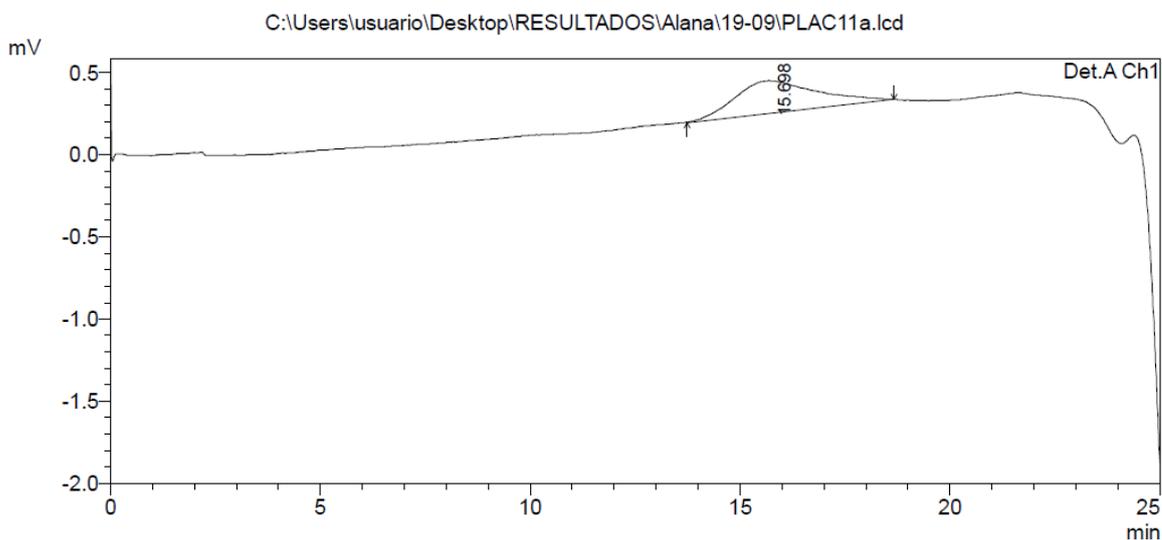
[Average Molecular Weight(Total)]

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C11, na razão
[LLA/Zn] = 2500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\19-09\PLAC11a.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC11a
 Sample ID : PLAC11a
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC11a.lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 19/09/2016 17:38:24
 Data Processed : 19/09/2016 18:03:28

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.742	13.742	309114	195
Top	15.698	15.698	40500	198
End	18.675	18.675	5379	338

Area : 26697

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	26050	Weight Average Molecular Weight(Mw)	45228
Weight Average Molecular Weight(Mw)	45228	Z Average Molecular Weight(Mz)	74509
Z Average Molecular Weight(Mz)	74509	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	110565
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	110565	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	1.73616
Mw/Mn	1.73616	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.64742
Mz/Mw	1.64742	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

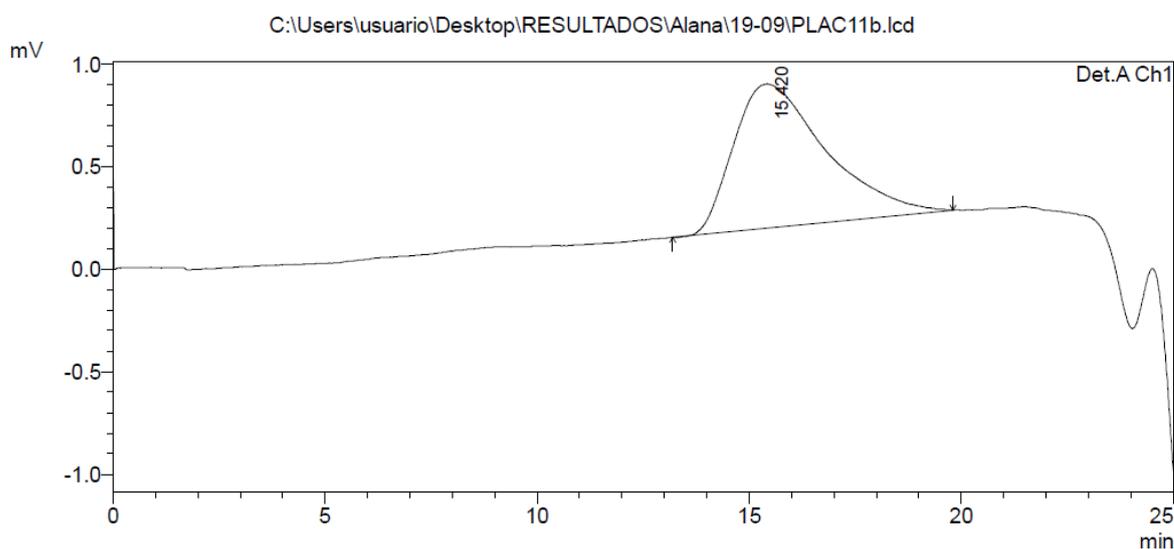
Number Average Molecular Weight(Mn) 26050

Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C11, na razão [LLA/Zn] = 1000, por GPC, em clorofórmio.

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\19-09\PLAC11b.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC11b
 Sample ID : PLAC11b
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC11b.lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 19/09/2016 18:55:42
 Data Processed : 19/09/2016 19:20:47

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.200	13.200	649376	155
Top	15.420	15.420	51400	704
End	19.800	19.800	2595	288

Area : 106125

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	24750	Weight Average Molecular Weight(Mw)	50058
Weight Average Molecular Weight(Mw)	50058	Z Average Molecular Weight(Mz)	85150
Z Average Molecular Weight(Mz)	85150	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	123161
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	123161	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Mw/Mn	2.02253
Mw/Mn	2.02253	Mv/Mn	0.00000
Mv/Mn	0.00000	Mz/Mw	1.70102
Mz/Mw	1.70102	Intrinsic Viscosity	1.00000
Intrinsic Viscosity	1.00000	%	100.0000
%	100.0000		

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]

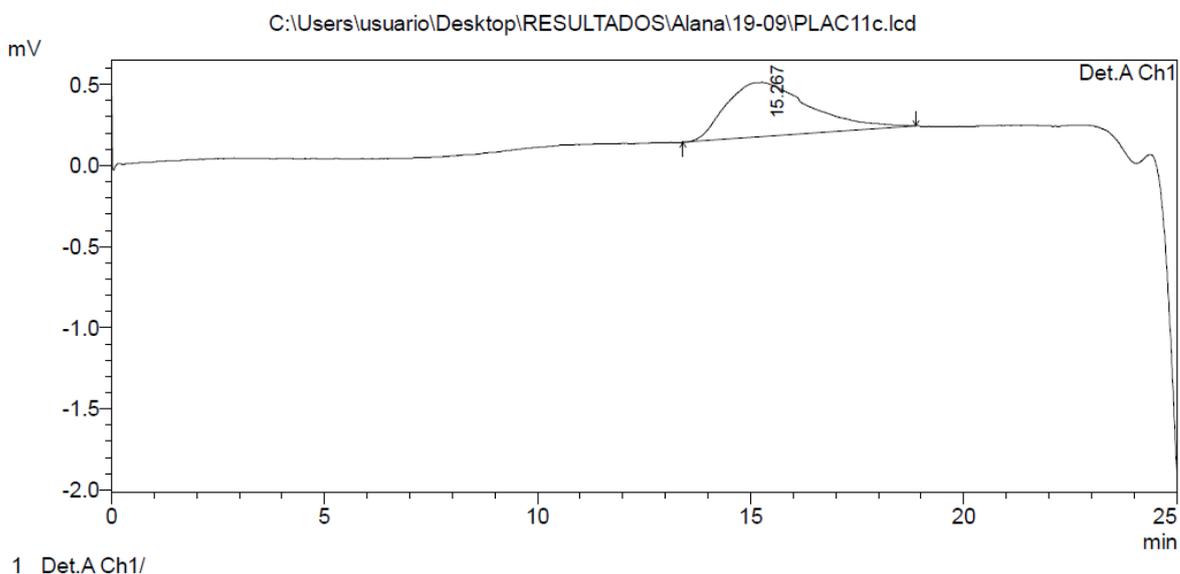
Number Average Molecular Weight(Mn) 24750

**Curva de distribuição de massa molar para o PLLA obtido com C11, na razão
[LLA/Zn] = 500, por GPC, em clorofórmio.**

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\Users\usuario\Desktop\RESULTADOS\Alana\19-09\PLAC11c.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : PLAC11c
 Sample ID : PLAC11c
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : PLAC11c.lcd
 Method File Name : metodo cloroformio 05-07-16.lcm
 Batch File Name :
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 19/09/2016 18:16:48
 Data Processed : 19/09/2016 18:41:52

<Chromatogram>



GPC Results

Peak#:1 (Detector A Ch1)

[Peak Information]

Title	Time(min)	Elution Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	13.417	13.417	477232	143
Top	15.267	15.267	58960	336
End	18.883	18.883	4724	245

Area : 45756

Area% : 100.0000

[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	35039	Number Average Molecular Weight(Mn)	35039
Weight Average Molecular Weight(Mw)	65193	Weight Average Molecular Weight(Mw)	65193
Z Average Molecular Weight(Mz)	105477	Z Average Molecular Weight(Mz)	105477
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	147433	Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	147433
Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0	Viscosity Average Molecular Weight(Mv)	0
Mw/Mn	1.86058	Mw/Mn	1.86058
Mv/Mn	0.00000	Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.61792	Mz/Mw	1.61792
Intrinsic Viscosity	1.00000	Intrinsic Viscosity	1.00000
%	100.0000	%	100.0000

Detector A Ch1

[Average Molecular Weight(Total)]