



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALCÓXIDOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM  
TITÂNIO E FERRO COMO INICIADORES DA POLIMERIZAÇÃO DA  
 $\epsilon$ -CAPROLACTONA

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em Química – Área de Concentração: Química Inorgânica. Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal Do Paraná-UFPR

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Gioppo Nunes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaísa Fernandes Soares

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA/JULHO  
2015

SIDDHARTHA OM KUMAR GIESE

ALCÓXIDOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM  
TITÂNIO E FERRO COMO INICIADORES DA POLIMERIZAÇÃO DA  
 $\epsilon$ -CAPROLACTONA

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em Química – Área de Concentração: Química Inorgânica. Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal Do Paraná-UFPR

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Gioppo Nunes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaísa Fernandes Soares

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA/JULHO  
2015

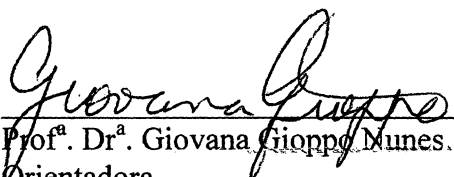
TERMO DE APROVAÇÃO

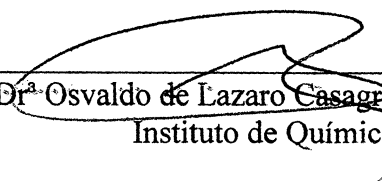
**ALCOXIDOS HOMO E HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM  
TITÂNIO E FERRO COMO INICIADORES DA POLIMERIZAÇÃO DA  
 $\epsilon$ -CAPROLACTONA**

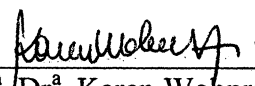
por

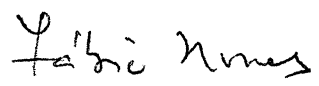
**SIDDHARTHA OM KUMAR GIESE**

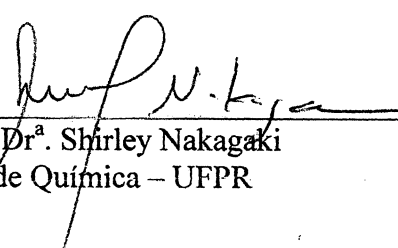
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Giovana Gioppo Nunes.  
Orientadora  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof.<sup>o</sup>. Dr.<sup>o</sup>. Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior  
Instituto de Química – UERGS

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Karen Wohnrath  
Dep. de Química – UEPG

  
Prof. Dr. Fábio Souza Nunes  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de julho de 2015.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes, por ter me conduzido com muita dedicação, paciência, carinho e amizade desde o início deste trabalho.

Às minhas co-orientadoras, Prof. Dr. Jaísa Fernandes Soares e Prof. Dr. Sônia Zawadzki, pelo auxílio na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá pela colaboração e apoio sempre que necessário.

Aos Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa e Prof. Shirley Nakagaki pelas sugestões durante a minha qualificação.

Ao Dr. André Rüdiger e ao Dr. David Huges pelo auxílio nas análises de difratometria de monocristal.

Ao Prof. Dr. Andersson Barison, Dr. André Rüdiger e Msc. Alan Diego da Conceição Santos pelo auxílio nas análises de RMN de  $^1\text{H}$ .

Ao Dr. Arion Zandoná Filho e Msc. Thiago Alexandre da Silva pelo auxílio nas análises de cromatografia por exclusão de tamanho.

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro pelo treinamento no equipamento de ressonância paramagnética eletrônica.

Ao hialotécnico Paulo de Andrade pelo auxílio na confecção e conserto das vidrarias.

Ao Msc. Cristiano Egevardt pelo apoio e parceria durante a realização deste trabalho.

À Msc. Karine Priscila Naidek pelo auxílio e parceria durante a elaboração do material gráfico.

A minha família, Osmar João Giese, Rebecca Oliveira Pereira Giese e Guilherme Avycena Pereira Giese, pela amizade e sempre estarem dispostos a me ajudar nos momentos em que precisei.

À todos os colegas de Grupo do Laboratório de Química Inorgânica Aplicada: Kahoana Postal, Maurício Portioli Franco; Juliana Misina; Caprici Matzembacher Fernandes.

À todos os colegas de Grupo do Laboratório de Bioinorgânica: Kátia Cristina Molgero Westrup; Lucas Emanuel Do Nascimento Aquino; Danilo Stingen; Beatriz Valenca; Carla Krupczak; Guilherme Augusto Barbosa, Thaianie Gregório.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação Araucária e ao CNPq pelo financiamento.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, muito obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho, uma classe ainda inexplorada de alcóxidos polinucleares contendo titânio e ferro foi avaliada na polimerização por abertura de anel de ésteres cíclicos. A atividade de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**),  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{FeCl}(\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9)]$  (**II**) e  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**III**) para a polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon\text{-CL}$ ) foi investigada em solução com tolueno e em massa em várias temperaturas, proporção monômero/iniciador e tempos de reação. As PCL obtidas foram caracterizadas por FTIR, Raman, RMN de  $^1\text{H}$ , CED, GPC e RPE. Os compostos **I** e **II** foram ativos para as polimerizações conduzidas em solução e em massa, enquanto que o composto **III** foi ativo em massa e o **IB** foi avaliado apenas em solução. Os polímeros foram isolados em bons rendimentos e as massas molares relativas determinadas variaram entre 3400 a 16700  $\text{g mol}^{-1}$  e os PDI de 1,4 a 2,7. O mecanismo de coordenação-inserção foi confirmado pela análise do grupo terminal por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ . Os estudos cinéticos indicaram que a taxa de polimerização é de primeira ordem em relação ao consumo do monômero para todos os iniciadores. O composto **IB** mostrou ser mais ativo em condições brandas de reação do que os demais. A atividade catalítica de **I** e **II** foram comparadas com as encontradas para outros complexos de titânio(IV) e ferro(II). As reações de polimerização com **I** necessitaram de ativação térmica, provavelmente relacionada à quebra do cátion  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$  para permitir a coordenação do monômero aos centros metálicos. Por outro lado, os resultados com **II**, sugeriram que a estrutura trinuclear  $\{\text{FeTi}_2\}$  é a principal responsável pela polimerização via abertura de anel nas condições ótimas. A baixa atividade do grupo cloro terminal presente em **II** provavelmente ajudou a impedir a competição entre os dois centros metálicos pelo monômero. O efeito do volume do grupo alquílico sobre a estrutura trinuclear de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**) foi avaliado por reações de alcóólise. A estratégia consiste em misturar o alcóxido em quantidades estequiométricas com o outro álcool. Os produtos cristalinos foram analisados por análise elementar, IV, RPE e difratometria de raios X. As reações com metanol produziram produtos insolúveis em todos os solventes testados. Neste trabalho, os produtos das reações com neopentanol foram caracterizados como  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  (**IC**) e  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$  (**ID**), e para as reações com cicloexanol o único produto isolado foi caracterizado como  $[\text{Ti}(\text{OCY})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  (**IE**).

Palavras-chave: poli( $\epsilon$ -caprolactona), alcóxido, ferro, titânio, polinucleares, estudo cinético.

## ABSTRACT

In this work, an unexplored class of polynuclear alkoxides containing titanium and iron were evaluated to the ring opening polymerization of cyclic esters. The activity of  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**),  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{FeCl}(\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9)]$  (**II**) and  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**III**) towards polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) were investigated in toluene solution and in bulk at various temperatures, monomer/initiator molar ratio and reaction times. PCL obtained were characterized by FTIR, Raman,  $^1\text{H}$  NMR, CED, GPC and EPR. Compounds **I** and **II** were active for solution and bulk polymerization, while compound **III** was active only in bulk and **IB** was evaluated only in solution. Polymers were obtained in good yields with molecular weights ranging from 3400 to 16700  $\text{g mol}^{-1}$  and PDI values varying from 1.4 to 2.7. Compound **IB** showed to be the most active in mild conditions. Based on the  $^1\text{H}$  NMR end-group analysis of polymers, a coordination–insertion mechanism was suggested for all initiators. Kinetic studies indicated that the polymerization rate is first order with respect to monomer concentration for all initiators. The catalytic properties of **I** and **II** were compared to those found for other titanium(IV) and iron(II) complexes. The polymerization reactions with **I** require thermal activation, which probably involves the breakage of the  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$  cation to allow coordination of the monomers to the metal centers. For the other side, results with **II**, suggest that the trinuclear  $\text{FeTi}_2$  structure is the main responsible for the ROP at the optimized conditions. The poor reactivity of the terminal chloride ligand present in **II** has probably helped in avoiding competition between the two different metal ions for the monomer. The effect of alkoxide bulk to keep the trinuclear structure of  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**) was evaluated by the alcohol interchange. This approach, consist in a simple mixture of an alkoxide with a stoichiometric amount of the other alcohol. The crystalline products were analysed by elementary analysis, FTIR, EPR and X-ray diffractometry. Reaction with methanol produced a insoluble product in common solvents. In this work, the products from reaction with neopentanol  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  (**IC**) and  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$  (**ID**) and for reaction with cyclohexanol  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  (**IE**) were completely characterized.

Key words: poly( $\epsilon$ -caprolactone), alkoxide, iron, titanium, polynuclear, kinetic study

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reação de polimerização dos monômeros $\epsilon$ -caprolactona, lactídeo e glicolídeo...	28
Figura 2. Mecanismo de oxidação da ciclohexanona à $\epsilon$ -caprolactona empregando peróxidos orgânicos. Adaptado de Redshaw e colaboradores. <sup>12</sup>	30
Figura 3. Esquema sintético para obtenção do monômero $\epsilon$ -caprolactona a partir de fontes renováveis. Adaptado de Redshaw e colaboradores <sup>24</sup>	30
Figura 4. a) Empacotamento cristalino da poli( $\epsilon$ -caprolactona) vista ao longo do eixo $a$ <sup>26</sup> e b) regiões cristalinas e amorfas definidas pela orientação das cadeias poliméricas de PCL. <sup>5</sup>	32
Figura 5. Estruturas obtidas a partir da PCL: (a,b) nanoesferas, (c,d) nanofibras, (e,f) espumas, (g,h,i) tecidos. Adaptado de Woodruff e colaboradores <sup>5</sup>	32
Figura 6. Proposta para a espécie ativa na etapa de iniciação da polimerização de lactonas por ROP. Neste esquema a iniciação é promovida pelo sistema octanoato de [Sn(Oct) <sub>2</sub> ]/álcool. Adaptado de Williams e colaboradores <sup>30</sup>	34
Figura 7. Mecanismo de coordenação-insersão assistido por alcóxidos de titânio(IV) evidenciando as etapas de coordenação e propagação do monômero. Adaptado de Williams e colaboradores <sup>30</sup>	35
Figura 8. a) Reação de transesterificação intramolecular e formação do macrociclo e b) reação de transesterificação intermolecular. Adaptado de Labet e colaboradores <sup>27</sup>	37
Figura 9. Representação ORTEP dos complexos [Yb( $\eta^5$ : $\eta^1$ -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]. O complexo produziu PCL de $M_n = 15100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e PDI de 1,08 em apenas 30 s de reação	38
<b>Figura 10.</b> Diagrama ORTEP de [(TiCl) <sub>2</sub> ( $\mu$ -1,2-O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )( $\mu$ -{( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> SiMeO) <sub>2</sub> ( $\mu$ -O))}]]. Este complexo inativo para a ROP, não possui alcóxidos. Reproduzido de Postigo e colaboradores <sup>43</sup>	39
Figura 11. Representação estrutural de alcóxidos homonucleares empregados como iniciadores da polimerização da $\epsilon$ -caprolactona. a) [Ti(OPr <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> ], b) [Ti(OPh) <sub>4</sub> ] e c) [Ti(adamantoxo) <sub>2</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>47; 48</sup>	41
Figura 12. (a) Estruturas dos alcóxidos de titânio(IV) na ordem Ti(OR) <sub>4</sub> , $M_n$ em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI). Os valores do dispersidade relativa da massa molar (PDI) foram colocados entre parênteses: (a) [Ti(OPr <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> ], 12900 (2,42); (b) [Ti(OBu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> ], 18500 (3,13); (c) [Ti(OBu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> ], 15700 (3,20); (d) [Ti(2-Etilexóido) <sub>4</sub> ], 15100 (3,63). Adaptado de Meelua e colaboradores <sup>49</sup>	41
Figura 13. Fórmula estrutural para o complexo de titânio(IV) com ligante aminodiol.	43
Figura 14. a) Binuclear de titânio(IV) coordenado ao ligante 2,2'-tio-bis(4-metil-6-t-butilpenóxido)(TBP) e b) complexo titanocênico zwitteriônico {( $\eta^5$ - <sup>i</sup> PrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )[ $\eta^5$ -1,3- <sup>i</sup> PrC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]Ti} <sub>2</sub> .	43
<b>Figura 15.</b> a) Fórmula estrutural para o complexo [Ti <sub>4</sub> (MeC(CH <sub>2</sub> - $\mu_3$ -O)(CH <sub>2</sub> - $\mu$ -O) <sub>2</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>10</sub> ] e b) representação ORTEP para o complexo [Ti <sub>4</sub> (TOEED)(OPri) <sub>12</sub> ]. Estes complexos produziram polilactídeos com $M_n$ de 7200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI de 1,22) e $M_n$ de 10800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI de 1,49), respectivamente. Reproduzido de Kim e colaboradores e Chuck e colaboradores. <sup>55; 56</sup>	44
Figura 16. (a) Estrutura genérica de alcóxidos trinucleares de titânio(IV) onde $L_3 = \text{O}$ ou $\text{Cl}$ , $L_2 = \text{CHO}_2$ , $\text{MeCO}_2$ , $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2$ e $\text{OR} = \text{alcóxido}$ (b) Representação ORTEP do alcóxido [Ti <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -O)(O <sub>2</sub> CMe)(ONep) <sub>8</sub> ]. Reproduzido de Boyle e colaboradores <sup>59</sup>	45
Figura 17. Representação ORTEP para o alcóxido [Fe( $\mu_5$ -O)(OEt) <sub>13</sub> ]. Adaptado de O'Keefe e colaboradores <sup>61</sup>	46



<b>Figura 18.</b> a) Representação ORTEP para o complexo $[\text{Fe}_2(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ e b) Complexo de ferro(III) com o quelante TMDA, onde TMDA = N,N'-bis(trimetisilil)benzamidato. Adaptado de O'Keefe e colaboradores <sup>62</sup> .	47
Figura 19. Representação ORTEP dos alcóxidos $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPri})_8]$ (III). Reproduzido de Reis e colaboradores <sup>64</sup> .	48
Figura 20. Representação ORTEP para o complexo $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-O-3-But-5-MeC}_6\text{H}_2)_2\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\}(\text{OPr}^i)_2][\text{Na}(\text{THF})_2]$ . Adaptado de Chen e colaboradores <sup>66</sup> .	49
Figura 21. Representação do complexo heterometálico de ferro/sódio com ligante 2,6-diisopropilfenóxido. Adaptado de McGuidennes e colaboradores <sup>67</sup> .	49
Figura 22. Representação ORTEP dos alcóxidos $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II). <sup>75</sup>	51
Figura 23. Representação ORTEP do alcóxido $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I). <sup>63</sup>	52
Figura 24. Ilustração da (a) Linha de vácuo / gás inerte e (b) glove box Modelo VAC/NEXUS 2000, utilizadas neste trabalho.	63
<b>Figura 25.</b> Fluxograma da reação do $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) com neopentanol.	68
Figura 26. Fluxograma da reação de polimerização da $\epsilon$ -CL em solução.	70
<b>Figura 27.</b> Fluxograma da reação de polimerização da $\epsilon$ -CL em massa.	71
Figura 28. Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do monômero $\epsilon$ -CL (vermelho) e do polímero PCL (azul).	73
Figura 29.a) Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (600 MHz) da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e b) destaque do aparecimento do sinal do grupo terminal em 5,01 ppm.	75
Figura 30. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) em $\text{CDCl}_3$ da poli( $\epsilon$ -caprolactona) obtida com o produto IB.	76
Figura 31. Cromatograma típico para as amostras obtidas neste trabalho, evidenciando a banda da PCL (maior intensidade) e resíduo de monômero (menor intensidade). A figura apresenta um cromatograma de um ensaio que não teve 100% de conversão do monômero a polímero.	77
Figura 32. Curva cromatográfica genérica com as respectivas posições dos valores de $M_n$ e $M_w$ . Reproduzido de Lucas e colaboradores <sup>86</sup> .	78
Figura 33. Equilíbrio entre as formas $A_3$ e $A_4$ para o $[\text{Al}(\text{OR})_3]$ . A estrutura das diferentes formas foi proposta por RMN de $^1\text{H}$ . Adaptado de Kowalski e colaboradores. <sup>88</sup>	81
Figura 34. Fórmulas estruturais dos iniciadores $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I), $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (IB) e $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II) <sup>63,83</sup> .	82
Figura 35. Fórmula estrutural do iniciador III.	83
<b>Figura 36.</b> Estrutura genérica de alcóxidos trinucleares de titânio(IV) onde $L_3 = \text{O}$ ou $\text{Cl}$ , $L_2 = \text{CHO}_2$ , $\text{MeCO}_2$ , $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2$ e $\text{OR} = \text{-OPr}^i$ , $\text{-ONep}$ . <sup>59</sup>	84
Figura 37. Espectros comparativos na região do infravermelho para o alcóxido I (vermelho) e o produto IA (preto), em emulsão com óleo mineral (bandas destacadas com *) obtidos em KBr.	86
Figura 38. Espectro de RPE para o produto IA em solução de tolueno a 77 K.	87
Figura 39. Espectro na região do infravermelho registrado para os cristais incolores (produto IB) em emulsão com óleo mineral (bandas marcadas com *).	89
Figura 40. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o produto IB (vermelho), $[\text{Ti}(\text{ONep})_4]_2$ (preto) e $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) (azul). As bandas marcadas com asterísco correspondem a absorções do óleo mineral.	90

<b>Figura 41.</b> Representação ORTEP de da estrutura molecular de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]\cdot\text{tolueno}$ ( <b>IB</b> ), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados apenas com átomos não-hidrogenóides e englobam 50% de probabilidade de deslocamento. ....	92
<b>Figura 42.</b> Ilustração do empacotamento cristalino do produto <b>IB</b> . a) representação da unidade básica $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ e b) estrutura com a presença dos ligantes neopentóxidos. ....	96
Figura 43. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) para o neopentanol em $\text{CDCl}_3$ , retirado do banco de dados SDBS. ....	98
Figura 44. Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (600 MHz) registrados para o produto <b>IB</b> em tolueno- $d_8$ ( $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à 303 (abaixo), 273 e 243 K (acima). ....	99
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) resgistrado para o complexo $[\text{Ti}_2(\text{m-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ em $\text{CDCl}_3$ a) a 298K. Adaptado de Boyle e colaboradores <sup>85</sup> .....	100
Figura 46. Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de <b>IC</b> e <b>ID</b> em emulsão com óleo mineral. As bandas marcadas com asterísco correspondem às absorções do óleo mineral. ....	102
Figura 47. Representação estrutural do composto $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$ ( <b>IC</b> ). Adaptado de Cotton e colaboradores. <sup>99</sup> .....	103
Figura 48. Representação ORTEP do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$ ( <b>IID</b> ). Elipsoides térmicas com 40% de propabilidade. ....	104
<b>Figura 49.</b> Empacotamento cristalino do produto <b>ID</b> . a) representação da unidade básica $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{FeCl}_4]$ e b) estrutura com a presença dos ligantes THF. ....	107
Figura 50. Mecanismo de esterificação intramolecular, levando a formação da ponte $\mu_3\text{-O}$ . Adaptado de Stenous e colaboradores <sup>107</sup> .....	109
Figura 51. Espectro de infravermelho do produto <b>IE</b> isolado em THF:hexano(1:2) (azul) em comparação com o alcóxido <b>I</b> (preto) e o produto <b>IE</b> isolados do tolueno (vermelho). ....	112
Figura 52. Representação ORTEP da estrutura de $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ ( <b>IE</b> ) como esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a englobar 50% da densidade de probabilidade eletrônica. ....	114
Figura 53. Empacotamento cristlino para o produto <b>IE</b> . ....	116
Figura 54. Espectros de RPE registrados para <b>IE</b> em solução com THF a 77 K. ....	118
Figura 55. Espectro de EPR e possíveis espécies formadas a partir da interação de $\text{FeCl}_3$ e $[\text{FeCl}_4]^-$ com solventes coordenates e líquidos iônicos. Adaptado de Stosser e colaboradores <sup>115</sup> .....	118
Figura 56. Fluxograma representativo dos principais produtos obtidos através das reações de modificação estrutural de <b>I</b> com álcoois. ....	120
Figura 57. Variação da massa molar e do rendimento em função do tempo ( $\varepsilon\text{-CL}/\text{I} = 500$ a $30^\circ\text{C}$ ). Os valores de PDI encontram-se entre parêntese. ....	123
<b>Figura 58.</b> Resultado do planejamento fatorial $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios <b>Is1</b> a <b>Is10</b> , $\varepsilon\text{-CL}/\text{I}$ de 500) para a polimerização da $\varepsilon\text{-CL}$ em solução empregando o iniciador <b>I</b> . ....	124
Figura 59. Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) para os ensaios de polimerização da $\varepsilon\text{-CL}$ em massa, empregando o iniciador <b>I</b> . Os valores de PDI encontram-se entre parêntese. ....	125
<b>Figura 60.</b> Variação da massa molar e rendimento em função da temperatura para a proporção $\varepsilon\text{-CL}/\text{I}$ igual a 1000. ....	128

<b>Figura 61.</b> Esquema da estrutura do cátion $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ mostrando 6 cadeias de PCL crescendo a partir dos isopropóxidos terminais.....	134
<b>Figura 62.</b> Comparação entre as massa molares relativas ( $M_n$ (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores I e IB quando submetidos as mesmas condições de reação de $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 30°C. Os valores de massa molar foram graficados em função dos diferentes tempos de reação e os valres de PDI estão entre parenteses. ....	137
<b>Figura 63.</b> Resultado do planejamento fatorial $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios IBs1 a IBs10, $\epsilon$ -CL/IB de 500) para a polimerização da $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador IB. ....	138
<b>Figura 64.</b> Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da e-CL em massa, empregando o iniciador IB. Os valores de PDI encontram-se entre parêntese. ....	139
<b>Figura 65.</b> Diagramas ORTEP evidenciando a similaridade das estuturas do cátion $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6]^+$ (I) (esquerda) e $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (IB) (direita). .	140
<b>Figura 66.</b> Comparação entre as massa molares relativas ( $M_n$ (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores I e IB para a variação $\epsilon$ -CL/iniciador de 250 a 3000 em reaões que duraram 8 h. No sistema com o Iniciador IB os experimentos foram realizados 60 °C e no sistema com os Iniciador I a 90 °C.....	141
<b>Figura 67.</b> Resultado do planejamento fatorial $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios IIs de 60 a 110°C, $\epsilon$ -CL/II de 500) para a polimerização da $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador II.....	143
<b>Figura 68.</b> Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (h), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador II. ....	145
<b>Figura 69.</b> Cromatogramas das amostras obtidas com as adições sucessivas de monômero. a) mistura inicial b) 1° adição, c) 2° adição e d) 3° adição. Resultados para o iniciador II a esquerda e para o inicator I a direita. ....	147
<b>Figura 70.</b> a) Polimerização da $\epsilon$ -CL iniciada por II comparando as PCL obtidas pelos dois métodos avaliados. Os valores de PDI foram colocados entre parênteses) ; b) Comparação entre as PCL obtidas pelo método da adição sucessiva com empregando os iniciadores I e II.....	148
<b>Figura 71.</b> Análise calorimétrica por CED de II. A amostra foi submetida à uma rampa de aquecimento, partindo-se da temperatura ambiente até 120 °C, sendo utilizado 5 min de isoterma ao inverter a rampa de aquecimento para resfriamento, empregando taxa aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, sob $\text{N}_{2(g)}$ como gás carreador.....	150
<b>Figura 72.</b> Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da $\epsilon$ -CL em massa, empregando o iniciador II. ....	151
<b>Figura 73.</b> Representação das estruturas de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (II), $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ (I), $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$ e $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ .....	153
<b>Figura 74.</b> Comparação entre as massas molares relativas ( $M_n$ (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores II e I quando submetidos as mesmas condições de reação de a) $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 30°C, b) $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 90°C. Comparação entre as massa molares relativas ( $M_n$ (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores II e I para a variação $\epsilon$ -CL/iniciador de 250 a 3000 em reações que duraram 8 h a 90°C. Os valores de PDI estão entre parenteses. ....	154
<b>Figura 75.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) registrados em $\text{CDCl}_3$ para a $\epsilon$ -CL .....	159

<b>Figura 76.</b> Espectro representativo de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) registrados em $\text{CDCl}_3$ para poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	160
<b>Figura 77.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (600 MHz) registrados em $\text{CDCl}_3$ para a poli( $\epsilon$ -caprolactona) obtida com o alcóxido $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ ( <b>IB</b> ). .....	161
<b>Figura 78.</b> Representação dos sinais monitorados no RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz). O sinal em 2,64 ppm ( $\text{CH}_2$ ) da $\epsilon$ -caprolactona e o sinal em 2,31 ppm ( $\text{CH}_2$ ) do polímero .....	162
<b>Figura 79.</b> a) Gráfico de $-\ln(1-\alpha_c)$ vs. tempo $\epsilon\text{-CL/I} = 500$ e b) Gráfico de $\ln(k)$ vs $1/T$ obtidos com os dados cinéticos do iniciador <b>I</b> .....	163
<b>Figura 80.</b> a) Gráfico de $-\ln(1-\alpha_c)$ vs. tempo $\epsilon\text{-CL/IB} = 500$ e b) Gráfico de $\ln(k)$ vs $1/T$ obtidos com os dados cinéticos do iniciador <b>IB</b> .....	163
<b>Figura 81.</b> a) Gráfico de $-\ln(1-\alpha_c)$ vs tempo $\epsilon\text{-CL/I} = 500$ e b) Gráfico de $\ln(k)$ vs $1/T$ obtidos com os dados cinéticos do iniciador <b>II</b> .....	164
<b>Figura 82.</b> a) Gráfico de $-\ln(1-\alpha_c)$ vs. tempo $\epsilon\text{-CL/Ti(OPr}^i)_4 = 250$ e b) Gráfico de $\ln(k)$ vs $1/T$ obtidos com os dados cinéticos do iniciador $\text{Ti(OPr}^i)_4$ . .....	164
<b>Figura 83.</b> Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) para os ensaios de polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ em massa, empregando o iniciador <b>III</b> .....	168
<b>Figura 84.</b> Resultado do planejamento fatorial $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios <b>III</b> m1 ao <b>III</b> m9, $\epsilon\text{-CL/III}$ de 500) para a polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ em massa empregando o iniciador <b>III</b> . .....	169
<b>Figura 85.</b> Espectros comparativos na região do infravermelho entre o monômero $\epsilon$ -caprolactona e a poli( $\epsilon$ -caprolactona). .....	175
<b>Figura 86.</b> Espectros Raman comparativos do monômero $\epsilon$ -caprolactona com a poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	176
<b>Figura 87.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (200 MHz) da poli( $\epsilon$ -caprolactona) em $\text{CDCl}_3$ . .....	177
<b>Figura 88.</b> Difratoogramas de raios X de pó para a poli( $\epsilon$ -caprolactona). .....	178
<b>Figura 89.</b> a) Curva típica de CED para as poli( $\epsilon$ -caprolactonas) e b) curva da $T_g$ para as PCL. ....	180
<b>Figura 90.</b> Espectros de RPE registrados para as PCL a 77 K. (a) lavagem da PCL obtida com o alcóxido <b>I</b> ; (b) lavagem da PCL obtida com o alcóxido <b>II</b> ; (c) lavagem da PCL obtida com o alcóxido <b>III</b> .....	181
<b>Figura 91.</b> Imagem da microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com 20 $\mu\text{m}$ de diâmetro obtidas com as PCL sintetizadas neste trabalho. ....	182
<b>Figura 92.</b> Dados do tratamento estatístico para a polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ assistida por $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ ( <b>I</b> ). Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita).....	202
<b>Figura 93.</b> Dados do tratamento estatístico para a polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ assistida por $[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$ ( <b>IB</b> ). Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita).....	202
<b>Figura 94.</b> Dados do tratamento estatístico para a polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ assistida por $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ . Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita).....	203
<b>Figura 95.</b> Dados do tratamento estatístico para a polimerização da $\epsilon\text{-CL}$ assistida por $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ ( <b>III</b> ). Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita).....	203

J

**Figura 96.** a) Gráfico de conversão, b)  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e c) Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$  na proporção  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 500.....204

**Figura 97.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$  na proporção  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 750 a) b) e c) e  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 1000 d) e) e f).....205

**Figura 98.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}(\text{OPr}^i)_9\}]$  (**II**) na proporção  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 500 a) b) e c) e  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 1000 d) e) e f).....207

**Figura 99.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  e  $[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$  (**IB**) na proporção  $\varepsilon\text{-CL}/[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  de 250 a) b) e c) e  $\varepsilon\text{-CL/IB}$  de 500 d) e) e f).....209



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA ( $T_g$ ), TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_m$ ) E TEMPO DE DEGRADAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS <sup>6</sup> .....	31
TABELA 2. ATIVIDADE DO INICIADOR FRENTE À POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA OBSERVADA PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES METAL/LIGANTE. ADAPTADO DE REDSHAW E COLABORADORES <sup>12</sup> .....	36
Tabela 3. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DO rac-LACTÍDEO COM O INICIADOR $[\text{FeCl}_2\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (I) e $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (II) A 130 °C POR 1H. OS DADOS FORAM SELECIONADOS DA REFERÊNCIA <sup>76</sup> E TRATADOS PARA GERAR $N_n$ .....	52
TABELA 4. RELAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES EMPREGADOS NESTE TRABALHO.....	60
TABELA 6. ESTRUTURAS MOLECULARES DOS ÁLCOOIS EMPREGADOS NA REAÇÃO DE ALCÓOLISE DO INICIADOR I.....	83
Tabela 7. ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I), $[\text{Ti}(\text{ONep})_4]$ <sub>2</sub> E PRODUTO IB. VALORES EXPRESSOS EM $\text{CM}^{-1}$ .....	90
TABELA 8. DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO IB $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ -TOLUENO. ....	93
TABELA 9. DISTÂNCIA (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (IB).....	94
Tabela 10. Comparação de comprimentos de ligação entre $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (IB), $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ (I) e $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6]$ .....	95
TABELA 11. RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DE IB EM % (m/m) .....	97
TABELA 12. ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$ , PRODUTOS IC e ID e THF PURO. VALORES EXPRESSOS EM $\text{CM}^{-1}$ .....	102
TABELA 13. DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO ID $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$ .....	105
<b>TABELA 14.</b> DISTÂNCIA (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$ (ID).....	106
TABELA 15. ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I), CICLOEXANOL E PRODUTO IE. VALORES EXPRESSOS EM $\text{CM}^{-1}$ .....	113
TABELA 16. DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO IE - $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ .....	115
<b>TABELA 17.</b> DISTÂNCIAS (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ (IE).....	116
TABELA 18. TEORES CALCULADOS PARA O PRODUTO IE - $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ EM % (m/m) .....	117
TABELA 19. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO COM $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) .....	122
TABELA 20. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM MASSA COM $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I).....	127

TABELA 21. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM MASSA EMPREGANDO OS INICIADORES $[N(CH_3)_4][FeCl_4]$ , $Ti(OPr^i)_4$ E $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) .....	130
TABELA 22. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO EMPREGANDO O INICIADOR $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6]$ (IB) .....	136
TABELA 23. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO COM $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) .....	142
TABELA 24. TESTE DE VIABILIDADE DOS GRUPOS ALCÓXIDOS PARA O $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) COM $\epsilon$ -CL/II IGUAL A 500 A 90 °C POR 8 h .....	146
TABELA 25. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA COM $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) .....	149
TABELA 26. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM MASSA COM $Ti(OPr^i)_4$ .....	155
TABELA 27. POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EMPREGANDO OS COMPLEXOS <i>trans</i> - $[FeCl_2(Pr^iOH)_4]$ $[Fe_4Cl_8(THF)_6]$ e $[Ti(OPr^i)_4]$ .....	156
TABELA 28. CONSTANTES DE VELOCIDADE ( $K_p$ ) PARA A ROP DA $\epsilon$ -CL EMPREGANDO $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I), $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6]$ (IB) $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II), E $Ti(OPr^i)_4$ PARA $\epsilon$ -CL/INICIADOR IGUAIS A 500, 500, 500 E 250, RESPECTIVAMENTE.....	165
TABELA 29. VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) PARA OS INICIADORES I, IB, II e $Ti(OPr^i)_4$ .....	165
TABELA 30. ENSAIOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM MASSA COM $[Fe_5Cl_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8]$ (III).....	167
TABELA 31. VALORES DAS ATIVIDADES CALCULADAS PARA OS INICIADORES I, IB E II PARA A ROP DA $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO A 90°C POR 8 h, NAS PROPORÇÕES $\epsilon$ -CL DE 250, 500, 1000, 2000 E 3000. ....	171
TABELA 32. ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS POLÍMEROS OBTIDOS NESTE TRABALHO.....	175
TABELA 33. ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS PARA AS VIBRAÇÕES OBSERVADAS NO ESPECTRO RAMAN DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA E DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO. VALORES EXPRESSOS EM $CM^{-1}$ . ....	176
Tabela 34. ANÁLISES DE CED DE ALGUMAS POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONAS) SELECIONADAS.....	179
Tabela 35. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO COM $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) .....	199
TABELA 36. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO EMPREGANDO O $[Ti_3(O)(Cl)(ONep)_9]$ - PRODUTO IB .....	200
TABELA 37. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO com $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) COM OS DESVIOS PADRÃO.....	200
TABELA 38. ENSAIOS SELECIONADOS PARA A POLIMERIZAÇÃO EM MASSA COM $[Fe_5Cl_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8]$ (III) .....	201
Tabela 39. DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O $[Ti_3(OPr^i)_{11}][FeCl_4]$ (I) PARA A PROPORÇÃO $\epsilon$ -CL/I de 500, 750 e 1000 .....	206
Tabela 40. DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O $[FeCl\{Ti(OPr^i)_9\}]$ (II) PARA A PROPORÇÃO $\epsilon$ -CL/II de 500 e 1000.....	207
TABELA 41. DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O $[Ti(OPr^i)_4]$ PARA A PROPORÇÃO $\epsilon$ -CL/ $[Ti(OPr^i)_4]$ DE 250 E $[Ti(O)(Cl)(ONep)_9]$ (IIB) PARA PROPORÇÃO $\epsilon$ -CL/IIB DE 500 ..	209





## LISTA DE ABREVIATURAS

- $\alpha_c$  = Grau de conversão do monômero  
 $\epsilon$ -CL =  $\epsilon$ -Caprolactona  
( $M_n$  (GPC)) = Massa molar numérica relativa média obtida por cromatografia por exclusão de tamanho  
CLAE-GPC = Cromatografia de alta eficiência com colunas por exclusão de tamanho  
CED = Calorimetria diferencial de varredura  
 $E_a$  = Energia de ativação  
FDA = *Food and Drug Administration* (Administração de medicamentos e alimentos)  
HOCy = Cicloexanol  
HOPr<sup>i</sup> = isopropanol  
HPLC = High pressure liquid chromatography (Cromatografia de alta eficiência)  
I = Iniciador  
IV = Espectroscopia de absorção na região do infravermelho  
MeOH = Metanol  
 $M_n$  = Massa molar numérica relativa média  
 $M_n$  (teor.) = Massa molar numérica relativa média teórica  
 $M_n$ (RMN <sup>1</sup>H) = Massa molar numérica média obtida dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H  
 $M_w$  = Massa molar ponderal média  
 $N_n$  = Número médio de cadeias poliméricas crescentes  
OBu<sup>t</sup> = *tert*-Butóxido  
OCy = Cicloexanóxido  
OEt = Etóxido  
OMe = Metóxido  
ONep = Neopentóxido  
OPr<sup>i</sup> = Isopropóxido  
OR = Alcóxido com cadeia alquílica  
ORTEP = Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (gráfico de elipsóides térmicas)  
PCL = Poli( $\epsilon$ -caprolactona)  
PDI = Dispersidade relativa da massa molar  
Ph = Fenil  
PLA = Poli(lactídeo)  
PLGA = Poli(co-lactídeo-glicolídeo)  
Pr = Propil  
PS = Poliestireno  
RMN de <sup>1</sup>H = Ressonância magnética nuclear de hidrogênio  
ROP = *Ring-Opening Polymerization* (polimerização por abertura de anel)  
RPE = Ressonância paramagnética eletrônica  
SHELXS = Programa para refinamento de estruturas obtidas por difração de raios X de monocristal  
 $T_g$  = Temperatura de transição vítrea  
THF = Tetraidrofurano

$T_m$  = Temperatura de fusão

TMS = Tetrametilsilano

(v/v) = relação volume / volume

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	25
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	27
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOCAMPATÍVEIS .....	27
2.2	OBTENÇÃO DO MONÔMERO $\epsilon$ -CAPROLACTONA E CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO PCL.....	29
2.3	POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA ASSISTIDA POR COMPLEXOS INICIADORES .....	33
2.4	ALCÓXIDOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS DE TITÂNIO E FERRO COMO INICIADORES DA POLIMERIZAÇÃO DE ÉSTERES CÍCLICOS .....	40
2.4.1.	SISTEMAS EMPREGANDO ALCÓXIDOS DE TITÂNIO HOMONUCLEARES .....	40
2.4.2.	SISTEMAS EMPREGANDO ALCÓXIDOS DE FERRO HOMONUCLEARES.....	45
2.5	ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS CONTENDO TITÂNIO E FERRO .....	48
3.	OBJETIVOS .....	54
3.1.	OBJETIVOS GERAIS .....	54
3.2	. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	54
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	56
4.1.	DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	56
4.1.1.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	56
4.1.2.	DOSAGENS DOS TEORES DE FERRO .....	56
4.1.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	56
4.1.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN .....	57
4.1.5	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	57
4.1.6	RESSONÂNCIA MANGÉTICA NUCLEAR (RMN DE $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$ ).....	57
4.1.7	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM COLUNAS DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (CLAE – GPC).....	58
4.1.8	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CED).....	58
4.1.9	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ .....	58
4.1.10	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL .....	59
4.2.	REAGENTES E SOLVENTES .....	60
4.2.1	PURIFICAÇÃO DO TOLUENO.....	60
4.2.2	PURIFICAÇÃO DO HEXANO .....	61
4.2.3	PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO (THF) .....	61

4.2.4 PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL (HOPr <sup>i</sup> ).....	61
4.2.5 PURIFICAÇÃO DO CICLOEXANOL (HOCy) .....	62
4.2.6 PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE POTÁSSIO (35 % EM ÓLEO MINERAL) ..	62
4.2.7 PURIFICAÇÃO DO TETRAISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO(IV).....	62
4.2.8 PURIFICAÇÃO DA E-CAPROLACTONA (ε-CL) .....	62
4.3. SÍNTESES.....	63
4.3.1. PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DESCRITOS NA LITERATURA.....	64
4.3.1.1. Preparação do isopropóxido de potássio (KOPr <sup>i</sup> ) <sup>74</sup> .....	64
4.3.1.2. Preparação de [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] (iniciador I) e [Fe <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (μ <sub>5</sub> -O)(μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ] (iniciador III) <sup>57</sup> .....	64
4.3.1.2. Preparação de [FeCl{Ti <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> }] (iniciador II) <sup>75</sup> .....	65
4.3.1.3 Preparação de [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] <sup>76</sup> .....	66
4.3.1.4 Preparação de [Ti(μ-ONep)(ONep) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>77</sup> .....	66
4.3.1.5 Preparação de [FeCl <sub>2</sub> (HOPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>69</sup> .....	67
4.3.2. REAÇÕES DE AICÓOLISE DE [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] (I) ...	67
4.3.2.1 Reação de [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ](I) com metanol .....	67
4.3.2.2. Reação de [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ](I) com neopentanol	67
4.3.2.3 Reação de [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] (I) com cicloexanol ..	68
4.3.2.4. Reação de [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] (I) com NaB(Ph) <sub>4</sub> .....	69
4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DA ε-CAPROLACTONA.....	69
4.4.1 POLIMERIZAÇÃO DA E-CAPROLACTONA EM SOLUÇÃO.....	69
4.4.2 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DA ε-CAPROLACTONA .....	70
4.4.3. PROCEDIMENTO PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS .....	71
4.5 PARÂMETROS UTILIZADOS PARA AVALIAR O DESEMPENHO DOS INICIADORES E AS POLI(ε-CAPROLACTONAS) OBTIDAS.....	72
4.5.1 CÁLCULO DO RENDIMENTO DE POLIMERIZAÇÃO .....	72
4.5.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR E DO PDI DAS PCL PREPARADAS .....	73
4.5.3.1 Determinação da massa molar numérica (M <sub>n</sub> (RMN <sup>1</sup> H)) das PCL preparadas empregando-se iniciadores contendo isopropóxidos como ligantes .....	74
4.5.3.2 Determinação das massas molares (M <sub>n</sub> (RMN <sup>1</sup> H)) das PCL preparadas empregando-se iniciadores contendo neopentóxidos como ligantes .....	75
4.5.3.3 Determinação da massa molar teórica M <sub>n</sub> (teor.).....	76

4.5.3.4 Determinação da massa molar numérica relativa ( $M_n$ (GPC)) e massa molar ponderal ( $M_w$ ) por GPC.....	77
4.5.3.5 Determinação da dispersidade relativa da massa molar (PDI).....	79
4.6. ESTIMATIVA DO NÚMERO DE ALCÓXIDOS ATIVOS ( $N_n$ ) .....	80
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	81
5.1 REAÇÕES DE $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) COM ÁLCOOIS.....	84
5.1.1. Reações de $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) com metanol.....	85
5.1.2 Reações de $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) com neopentanol..	87
5.1.2.1 Caracterização dos cristais incolores (Produto IB).....	88
5.1.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS INCOLORES (PRODUTO IC) E AMARELO-OURO (PRODUTO ID).....	101
5.1.3 REAÇÃO DE $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) COM CICLOEXANOL .....	111
5.1.3.1 Proposta da formação do complexo $[Ti(OCy)_3(THF)_3][FeCl_4]$ .....	119
5.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE AS REAÇÕES DE ALCÓLISE DE $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) .....	119
5.3 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EMPREGANDO OS ALCÓXIDOS $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I), $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) E $[Fe_5Cl_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8]$ (III).....	121
5.3.1 POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA INICIADA PELO ALCÓXIDO $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) .....	121
5.3.1.1 Ensaios de polimerização da $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador I .....	121
5.3.1.2 Ensaios de polimerização da $\epsilon$ -CL em massa empregando o iniciador I .....	126
5.3.1.3 Avaliação que os metais ferro(II) e titânio(IV) desempenham na atividade de $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) frente a ROP da $\epsilon$ -CL.....	129
5.3.1.4 Considerações sobre a polinuclearidade de I na polimerização da $\epsilon$ -CL .....	132
5.3.2 POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA EM SOLUÇÃO INICIADA PELO ALCÓXIDO $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6]$ (IB).....	135
5.3.3 Polimerização da $\epsilon$ -caprolactona iniciada pelo alcóxido $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ (II) .....	141
5.3.3.1 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO .....	142
5.3.3.2 Avaliação da atividade dos iniciadores I e II frente a adições sucessivas de monômero.....	146

5.3.3.3 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA .....	148
5.3.3.4 AVALIAÇÃO QUE OS METAIS FERRO(II) E TITÂNIO(IV) DESEMPENHAM NA ATIVIDADE DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II) FRENTE A ROP DA $\epsilon$ -CL.....	152
5.3.3.5 Considerações sobre a polinuclearidade de II na polimerização da $\epsilon$ -CL .....	157
5.4. CONFIRMAÇÃO DO MECANISMO DE COORDENAÇÃO-INSERÇÃO .....	158
5.5 ESTUDOS CINÉTICOS .....	161
5.6 ESTUDOS PRELIMINARES DA POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA EMPREGANDO INICIADOR $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ (III).....	166
5.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS .....	171
5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DOS ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA .....	174
5.8.1 Espectroscopias Vibracionais .....	174
5.8.2 Espectroscopia de ressonância magnética de $^{13}\text{C}$ (RMN de $^{13}\text{C}$ ).....	176
5.8.3 Difratomia de raios X de pó .....	178
5.8.4 Calorimetria diferencial exploratória (CED) .....	178
5.8.5 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	180
6. CONCLUSÃO .....	183
7. REFERÊNCIAS.....	186





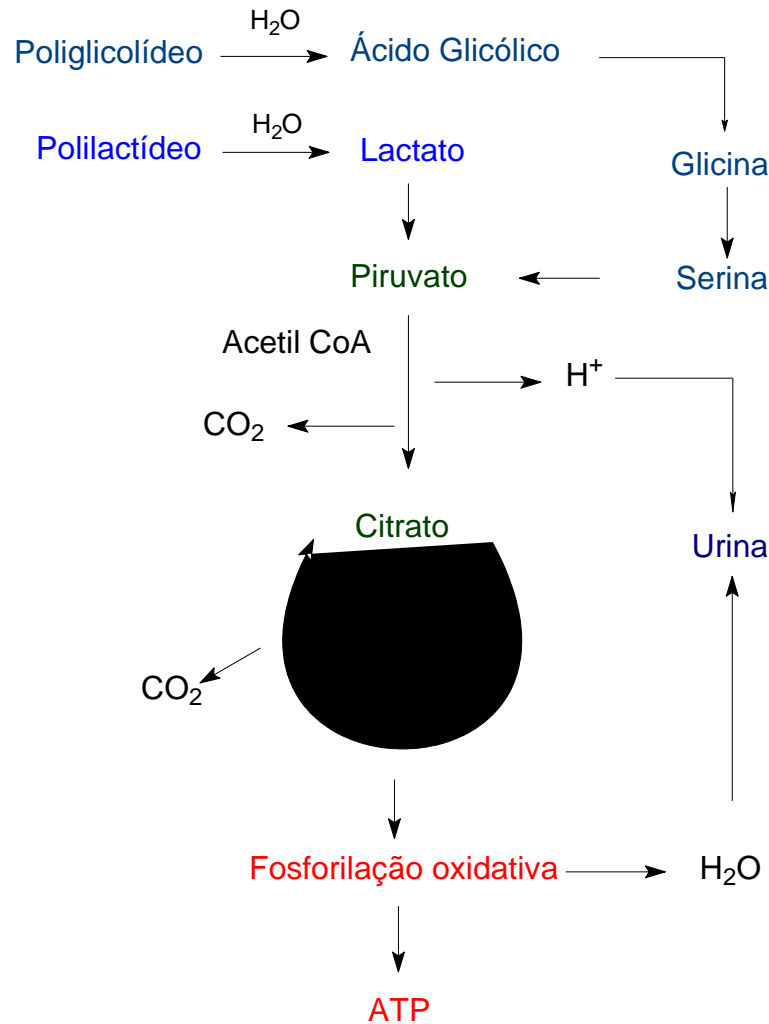
# 1 INTRODUÇÃO

A grande demanda da sociedade atual por matérias primas ecológicas e ao mesmo tempo economicamente viáveis, tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais poliméricos e o aprimoramento dos métodos de produção dos que já são comercialmente disponíveis.

Em 2012, a produção anual de polímeros chegou a 288 milhões de toneladas<sup>1</sup> e estima-se que continue crescendo com taxa aproximada de 5% ao ano,<sup>2; 3</sup> alcançando 400 milhões de toneladas em 2016. No Brasil, a produção de plásticos atingiu 6,4 milhões de toneladas em 2013, dos quais cerca de 20% são destinados à indústria de embalagens<sup>2</sup>.

Muitos destes polímeros sintéticos não entram de imediato em ciclos naturais de degradação por agentes físicos, químicos ou biológicos, gerando um grande acúmulo de lixo em nosso planeta<sup>3</sup>. Uma das abordagens para solucionar o problema é a implementação de políticas públicas de reciclagem, reutilização e destino<sup>3</sup>. No entanto, estas opções precisam levar em conta o alto custo muitas vezes associado a tais práticas. Sendo assim, a substituição de polímeros derivados do petróleo por materiais biodegradáveis torna-se uma opção atrativa para diminuir o volume de resíduos, principalmente no que diz respeito às sacolas plásticas, filmes para recobrimento de plantações e materiais descartáveis em geral<sup>2</sup>.

Entende-se por polímeros biodegradáveis aqueles que sofrem degradação resultante da ação primária de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural, sendo susceptíveis à hidrólise química ou enzimática a partir de grupos funcionais anidridos, ésteres, amidas, uretanas e carbonatos<sup>3</sup>. Exemplos destes polímeros são as poliamidas, as polifosfazonas e os poliésteres alifáticos<sup>3</sup>. O processo de biodegradação de poliésteres alifáticos, como por exemplo o poliglicólico (PGA) e polilactídeo (PLA), ocorre em duas fases:<sup>4</sup> na primeira ocorre a formação de fragmentos menores do polímero pela hidrólise das ligações éster, resultando na redução da massa molar, enquanto que, na segunda fase, os microrganismos metabolizam estes pequenos fragmentos via ciclo do ácido tricarbóxico (ciclo de Krebs), formando água e dióxido de carbônico, que são finalmente eliminados via respiração celular (Esquema 1)<sup>5</sup>.



**Esquema 1.** Exemplo de rota metabólica de biorreabsorção dos biopolímeros. Adaptado de Barbanti e colaboradores.<sup>6</sup>

Os polímeros biodegradáveis podem ser naturais como as proteínas, os polissacarídeos e os ácidos nucleicos ou sintéticos. Exemplos de polímeros biodegradáveis sintéticos são a policaprolactona, o polilactídeo e as poliamidas<sup>7; 8</sup>. Os polímeros sintéticos podem ser obtidos de fontes não renováveis (petróleo) e de fontes renováveis (materiais derivados da biomassa)<sup>9</sup>. Ambas as classes possuem diversas aplicações no mercado, no entanto, os polímeros biodegradáveis sintéticos apresentam vantagens de manipulação, moldagem e menor variação da massa molar entre os lotes<sup>10</sup>.

Nas últimas décadas os polímeros biodegradáveis vêm recebendo muita atenção devido ao potencial para o desenvolvimento de materiais que possam ser seguros ao ambiente e a saúde humana. Estes polímeros estão sendo empregados em aplicações que incluem a construção civil, adesivos, tintas, embalagens para

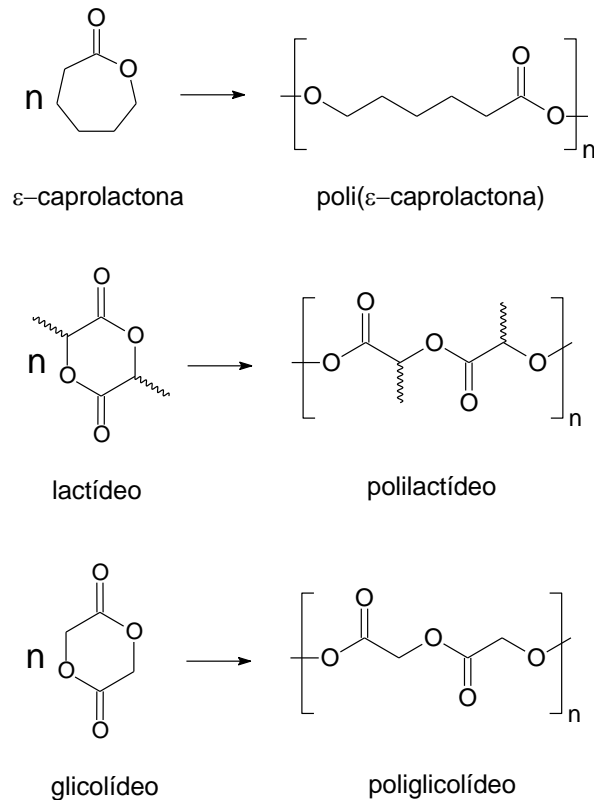
alimentos, sacolas de compostagem e mais recentemente, em aplicações medicinais<sup>11</sup>. Neste sentido, complexos baseados em metais de baixa toxicidade como zinco, cálcio, magnésio, titânio e ferro têm sido de grande enfoque<sup>12</sup>. Para melhor controlar as características desses polímeros, o emprego de compostos estruturalmente bem definidos e capazes de iniciar a reação de polimerização, bem como controlar o crescimento da cadeia polimérica se faz necessário.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOCAMPATÍVEIS**

Cada vez mais a biodegradabilidade de alguns polímeros passa a receber a atenção de pesquisadores de áreas relacionadas à medicina, pois é estritamente desejável que um material introduzido no organismo humano, por exemplo, desapareça após cumprir sua função<sup>5</sup>. Dentre as classes de polímeros biodegradáveis, os poliésteres sintéticos são de fácil obtenção e oferecem maiores vantagens frente aos demais em função das propriedades físicas, biológicas (bioabsortividade) e mecânicas de moldagem<sup>13; 14</sup>. Um polímero bioabsorvível é aquele que pode dissolver-se em fluídos corpóreos sem qualquer clivagem da cadeia macromolecular no hospedeiro<sup>6</sup>.

Os poliésteres geralmente empregados em aplicações biomédicas são o polilactídeo (PLA), o poliglicolídeo (PLG), a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e seus copolímeros. Estes polímeros são obtidos a partir da reação de polimerização dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona, lactídeo e glicolídeo (Figura 1), respectivamente.



**Figura 1.** Reação de polimerização dos monômeros  $\epsilon$ -caprolactona, lactídeo e glicolídeo.

As aplicações desses poliésteres na medicina variam desde o desenvolvimento de dispositivos para o encapsulamento de drogas para liberação controlada de fármacos até a confecção de implantes para a regeneração de células nervosas e ósseas (*tissue engineering*)<sup>15</sup>. No entanto, para que se obtenha sucesso neste tipo de procedimento é necessário que ocorra uma boa interação polímero-célula, ou seja, uma adesão celular efetiva no sítio de implantação. Esta é alcançada somente quando as propriedades físico-químicas (hidrofilicidade / hidrofobicidade e disposição de cargas elétricas) e mecânicas (dureza, elasticidade e resistência) são suficientemente semelhantes entre o polímero e as células<sup>16</sup>.

Entre os exemplos de aplicações bem sucedidas pode-se citar o contraceptivo implantável Capronor®<sup>17</sup> desenvolvido pelo Research Triangle Institute. O dispositivo possui o princípio ativo levonorgestrel incorporado em bastonetes de poli( $\epsilon$ -caprolactona) para implante sub-dermal em humanos. Um outro exemplo é o encapsulamento do Praziquantel em microcápsulas de polilactídeo<sup>18</sup>. O praziquantel ((*RS*)-2-(Ciclohexilcarbonil)-1,2,3,6,7,11b-hexahidro-4*H*-pirazino[2,1-*a*]isoquinolin-4-one) é um anti-helmíntico que age no trato gastrointestinal para expelir vermes causadores da esquistossomose, cisticercose, teníase e

fasciolíase<sup>19</sup>. A liberação do fármaco no local de ação visa resolver os problemas de solubilidade do princípio ativo e da baixa adesão das crianças ao tratamento, devido ao sabor amargo do medicamento tradicionalmente usado.

Comercialmente o polilactídeo tem sido utilizado na fabricação de parafusos, pinos, agulhas e fios de sutura pelas empresas Fixsorb® e Neofix®. O poliglicolídeo é utilizado na fabricação de malhas para suporte de crescimento celular, produzido pela Dexon™ e na fabricação de implantes prostéticos pela empresa Valtrac™. O co-polímero poli(glicolídeo- $\epsilon$ -caprolactona) (PGL-PCL) é utilizado na fabricação de fios de sutura, e comercializado sob o nome Monocryl pela empresa Ethicon® - Johnson & Johnson<sup>5</sup>.

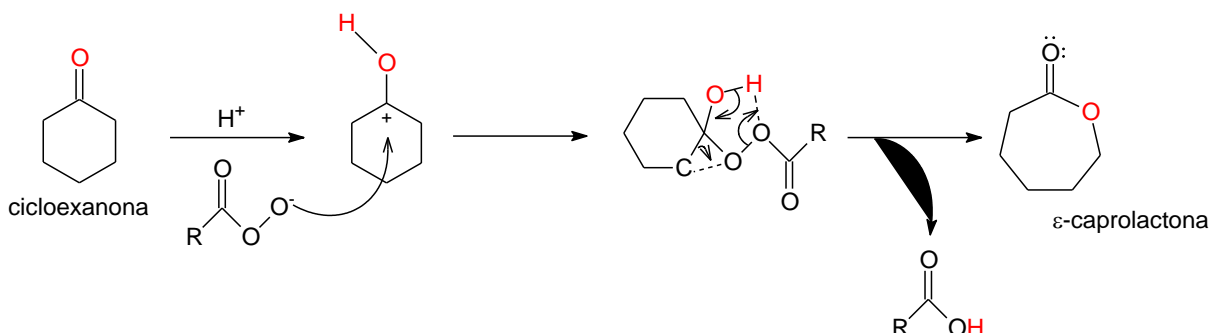
A gama de aplicações descoberta para estes polímeros e o desenvolvimento de novos biomateriais tem levado a uma intensa pesquisa em áreas relacionadas à medicina, como o desenvolvimento de suportes para crescimento celular<sup>20</sup>.

## **2.2 OBTENÇÃO DO MONÔMERO $\epsilon$ -CAPROLACTONA E CARACTERÍSTICAS DO POLÍMERO PCL**

A  $\epsilon$ -caprolactona,  $\epsilon$ -CL, é um éster cíclico formado por um anel de sete membros (Figura 2) e é um líquido incolor que possui pontos de fusão e de ebulição de -1 e 232 °C<sup>21</sup>. A  $\epsilon$ -CL é miscível na maioria dos solventes orgânicos e pode atuar como solvente para alguns compostos orgânicos sólidos, complexos metálicos e resinas líquidas. O composto é de grande produção industrial por ser precursor de lactamas e do polímero poli( $\epsilon$ -caprolactona).

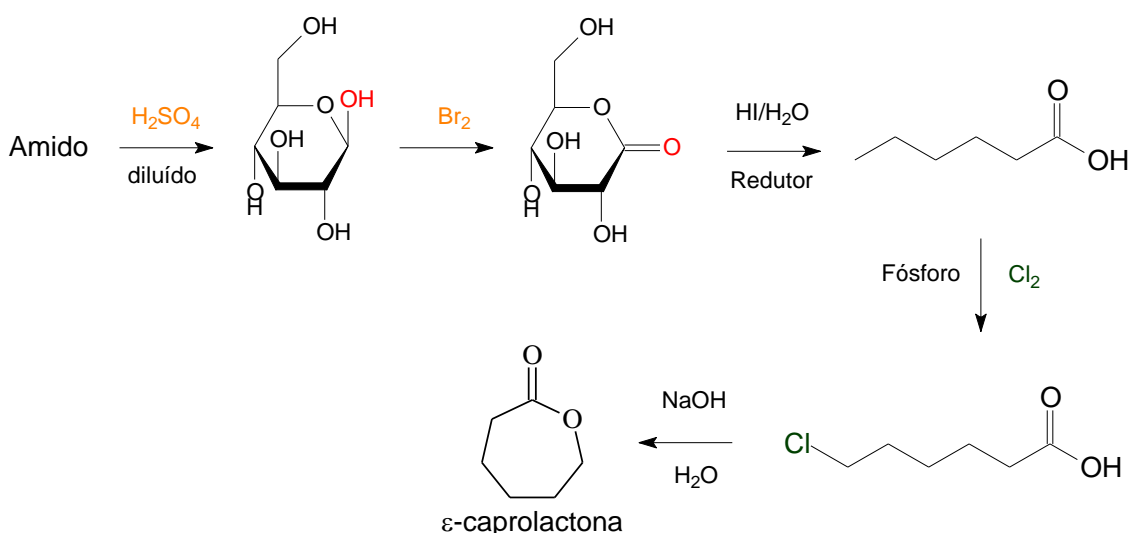
Este éster cíclico foi sintetizado pela primeira vez em 1934 por Van Natta e colaboradores por meio da esterificação intramolecular do ácido 6-hidroxicapróico<sup>22</sup>. Industrialmente a  $\epsilon$ -CL é sintetizada através do processo de oxidação Bayer-Villinger da cicloexanona, empregando peróxido de hidrogênio na presença de ácidos de Lewis fortes, ou peróxidos orgânicos, como o ácido *p*-nitrobenzóico<sup>23</sup>. A Figura 2 apresenta o mecanismo de oxidação da cicloexanona à  $\epsilon$ -caprolactona a partir de peróxidos orgânicos. A reação de oxidação da cicloexanona inicia-se pela protonação da carbonila da cetona, seguido de um ataque nucleofílico do peróxido

orgânico. Por meio de um rearranjo concertado, ocorre a expansão do anel pela inserção do heteroátomo oxigênio e liberação do ácido correspondente no meio de reação.



**Figura 2.** Mecanismo de oxidação da cicloexanona à ε-caprolactona empregando peróxidos orgânicos. Adaptado de Redshaw e colaboradores.<sup>12</sup>

Atualmente este monômero pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como o amido e a cana-de-açúcar, em processos de grande potencial industrial. O problema associado a tal produção é que as rotas sintéticas desenvolvidas ainda são complicadas e demandam de várias etapas de síntese, como exemplificado na Figura 3<sup>12</sup>.



**Figura 3.** Esquema sintético para obtenção do monômero ε-caprolactona a partir de fontes renováveis. Adaptado de Redshaw e colaboradores<sup>24</sup>.

Na rota de maior sucesso, a adição de ácido sulfúrico ao amido provoca a hidrólise da ligação glicosídica gerando glicose. A hidroxila na posição 1 da glicose é seletivamente oxidada por bromo, seguida da abertura do anel lactônico promovida

pela adição de HI na presença de um agente redutor. Então, uma reação do tipo Hell-Vorhard-Zelinski é utilizada na cloração do carbono  $\epsilon$  do ácido hexanóico, para finalmente, ocorrer a reação de lactonização em meio básico<sup>12;25</sup>.

A poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, é um polímero sintético semicristalino biocompatível, biorreabsorvível e biodegradável e pode ser obtido pela reação de polimerização por abertura de anel por uma grande variedade de métodos catalíticos (Figura 1). Este polímero apresenta uma boa solubilidade em solventes orgânicos como tolueno, diclorometano e clorofórmio e possui tempo de degradação superior a 2 anos<sup>18</sup>. Os principais produtores mundiais de PCL são a Perstorp (*CAPA®*), BASF (*TONE®*) e Daicel (*PLACCEL®*)<sup>12</sup>.

Apesar de ter sido considerada um biomaterial promissor, sendo inclusive aprovada pelo FDA (*Food and Drug Administration*) para aplicação em seres vivos, a PCL só passou a receber atenção especial dos pesquisadores após a descoberta de que suas propriedades elásticas e reológicas são mais adequadas à aplicação em engenharia de tecidos do que as apresentadas por outros polímeros biodegradáveis<sup>5</sup>. Dependendo da aplicação, a PCL torna-se o polímero de escolha devido a sua baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de suas propriedades mecânicas, que variam de acordo com a massa molar e a cristalinidade do polímero<sup>4</sup>.

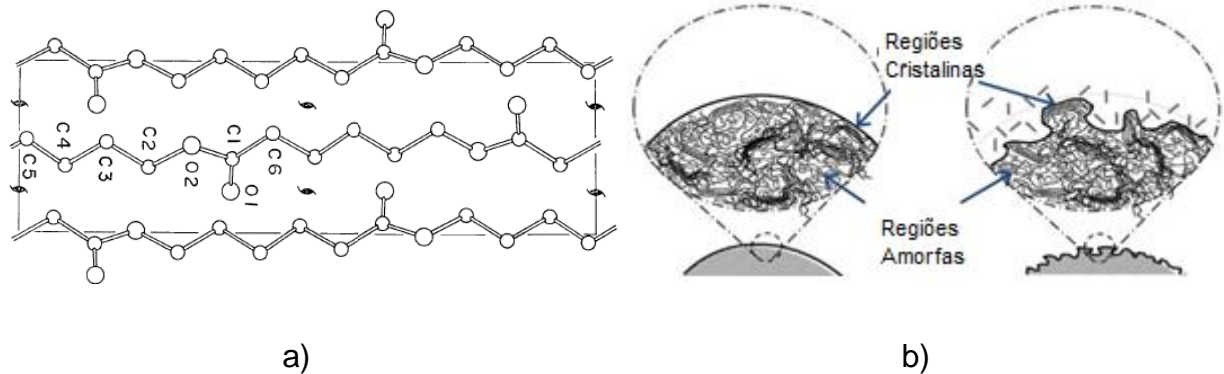
**TABELA 1.** TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA ( $T_g$ ), TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_m$ ) E TEMPO DE DEGRADAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS<sup>6</sup>

Polímero	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	Tempo de degradação / meses
Poli(glicolídeo)	35 – 40	225 – 230	6 – 12
Poli(L-lactídeo)	60 – 65	173 – 178	> 24
Poli(rac-lactídeo)	40 – 55	Não tem	12 a 16
Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	-65 – -60	58 – 63	24 - 36

\* Adaptado de Barbanti, SH e colaboradores, 2005.

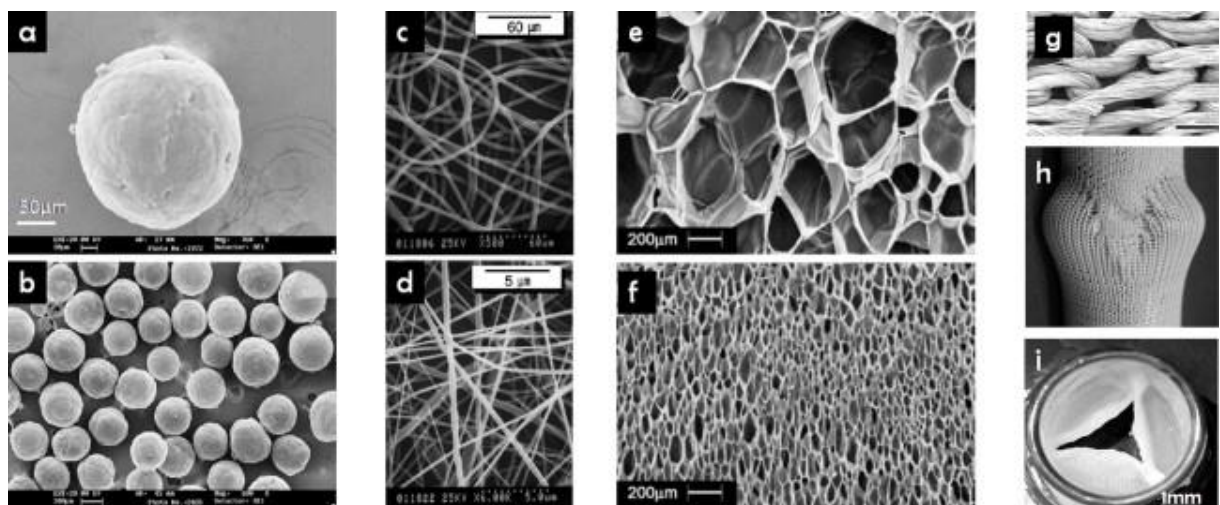
As propriedades da PCL dependem de inúmeros fatores como o tamanho das cadeias poliméricas, a presença de ramificações e o empacotamento das cadeias na matriz, gerando regiões amorfas e cristalinas em um mesmo polímero (Figuras 4a e 4b)<sup>5; 26</sup>. O mecanismo geral de biodegradação dos poliésteres envolve a difusão de moléculas de água, preferencialmente pelas regiões amorfas do material polimérico, para depois prosseguir para as regiões cristalinas<sup>6</sup>. Em outras palavras, a estrutura cristalina da PCL define a sua permeabilidade, dificultando a

degradação hidrolítica<sup>18</sup> em relação aos polímeros amorfos, como o poli(*rac*-lactídeo).



**Figura 4.** a) Empacotamento cristalino da poli( $\epsilon$ -caprolactona) vista ao longo do eixo  $a$ <sup>26</sup> e b) regiões cristalinas e amorfas definidas pela orientação das cadeias poliméricas de PCL.<sup>5</sup>

As PCL com massas molares mais baixas (entre 1000 e 6000 g·mol<sup>-1</sup>) apresentam uma elevada cristalinidade e usualmente são empregadas para o encapsulamento de fármacos e óleos essenciais (Figura 5a e 5b)<sup>5</sup>. Já as PCL com massas molares acima de 40000 g·mol<sup>-1</sup>, apresentam uma maior porção amorfa e são empregadas para obtenção de filmes, moldes e suportes para aplicações biomédicas. Os usos mais comuns destas PCL são na fabricação de fios para sutura, pinos, bastonetes, espumas e fibras (Figura 5c a 5i).



**Figura 5.** Estruturas obtidas a partir da PCL: (a,b) nanoesferas, (c,d) nanofibras, (e,f) espumas, (g,h,i) tecidos. Adaptado de Woodruff e colaboradores<sup>5</sup>.

Diante da variedade de aplicações que estão sendo desenvolvidas e que cada vez mais necessitam de polímeros com propriedades específicas, ainda se faz



necessário o desenvolvimento de iniciadores da reação de polimerização da  $\epsilon$ -CL que permitam modular o crescimento da cadeia em relação à distribuição de massa molar.

### 2.3 POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA ASSISTIDA POR COMPLEXOS INICIADORES

Tradicionalmente a PCL tem sido sintetizada por polimerização em massa e em solução. Sua obtenção pode ser feita a partir da policondensação do ácido 6-hidroxi-hexanóico ou por meio da polimerização por coordenação-inserção. Este último é apontado como o método mais eficiente para a preparação de polímeros de alta massa molar e baixa dispersidade relativa da massa molar<sup>27</sup>.

O mecanismo de coordenação-inserção emprega complexos baseados em metais que possam gerar sítios vagos para a coordenação do monômero<sup>12</sup>. Dependendo da escolha do iniciador, é possível produzir polímeros de massa molar baixa ou elevada e em alguns casos, os iniciadores podem promover uma polimerização viva ou aniônica que é funcionalmente capaz de continuar indefinidamente, desde que sejam mantidas as condições de reação (sem impurezas). A centro catalítico da espécie ativa não é extinto e incorpora mais monômeros a medida que este é introduzido no sistema, permitindo um controle fino da dispersidade relativa da massa molar (PDI)<sup>28</sup>. Como exemplo, o complexo  $[\text{Fe}(\text{bppyH}_2)\text{Cl}_2]$  (bppy = 2,6-di(1H-pirazol-3-il)piridina) foi capaz de gerar PCL com massas molares de  $15500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,18) até  $38900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,24), após 6 adições de monômero<sup>29</sup>.

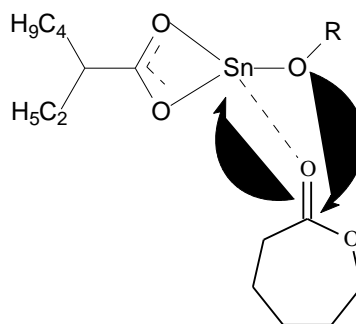
Vários mecanismos distintos tem sido relatados para a síntese da PCL iniciada pelos complexos metálicos incluindo polimerização catiônica, aniônica, ativação do monômero e coordenação-inserção, sendo este último o mais explorado<sup>27</sup>. O complexo mais empregado na síntese da PCL é o iniciador *bis*-(2-etilexanoato) de estanho(II),  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ , popularmente conhecido por octanoato de estanho(II). Este composto é de fácil manuseio e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. No entanto, o processo catalítico requer temperaturas elevadas, o que favorece a ocorrência de reações laterais de esterificação intra- e intermolecular,

resultando na alta dispersidade relativa da massa molar geralmente observada no produto final.

No mecanismo de polimerização mais aceito, inicialmente o  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  é convertido em alcóxido pela reação com álcoois de cadeia pequena (Equação 1).

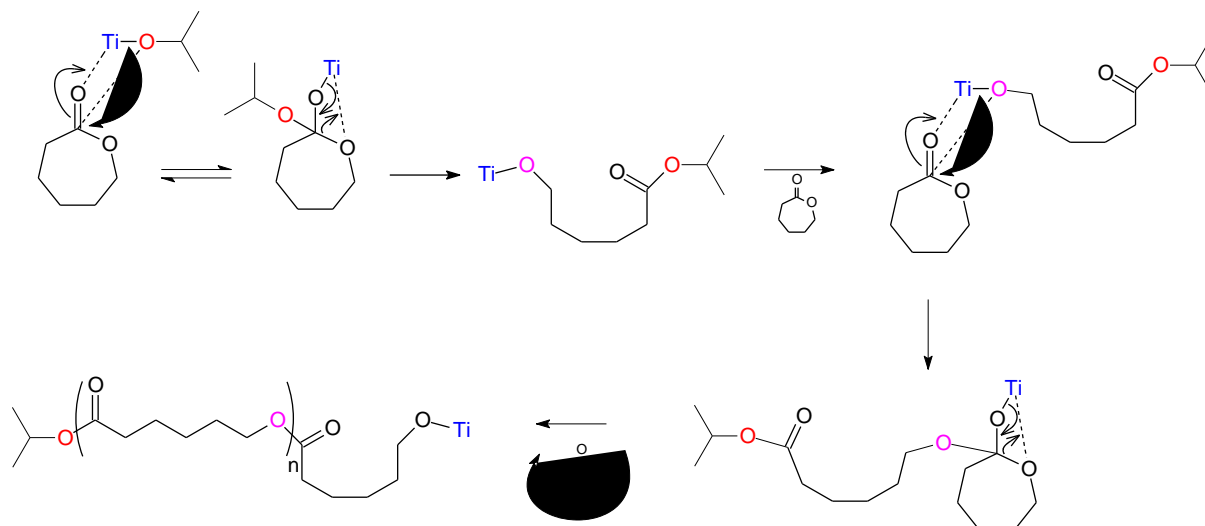


Estudos teóricos indicam que a polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization*, ROP) promovida pelo  $\text{ROSn}(\text{Oct})$  se inicia com a coordenação da  $\varepsilon\text{-CL}$  ao centro metálico, seguida da adição nucleofílica do grupo alcóxido ( $-\text{OR}$ ) à carbonila da  $\varepsilon\text{-CL}$  (Figura 6). A força motriz desta reação é liberação da energia relacionada à tensão do anel lactônico, que por sua vez, supera a entropia do processo de polimerização<sup>30</sup>.



**Figura 6.** Proposta para a espécie ativa na etapa de iniciação da polimerização de lactonas por ROP. Neste esquema a iniciação é promovida pelo sistema octanoato de  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ /álcool. Adaptado de Williams e colaboradores<sup>30</sup>.

Em uma segunda etapa ocorre a ruptura da ligação acil-oxigênio e a transferência do alcóxido para a cadeia aberta do monômero, formando um éster<sup>31</sup>. Desta forma, o grupo  $-\text{OR}$  do alcóxido passa a pertencer ao polímero como grupo terminal da cadeia polimérica<sup>31; 32; 33</sup>. A Figura 7 exemplifica o mecanismo descrito acima apresentando um complexo de titânio(IV) contendo um ligante isopropóxido como iniciador da reação de polimerização. A figura ressalta as etapas de iniciação e propagação, na qual o polímero ativo passa a se coordenar a novas moléculas do monômero, permitindo o crescimento da cadeia polimérica. Ao término da polimerização, uma hidrólise da ligação  $\text{Ti}-\text{O}$ , leva a formação do grupo hidroxila (não mostrado).



**Figura 7.** Mecanismo de coordenação-inserção assistido por alcóxidos de titânio(IV) evidenciando as etapas de coordenação e propagação do monômero. Adaptado de Willams e colaboradores<sup>30</sup>.

Os compostos que apresentam alta atividade catalítica frente a ROP são os metallocenos e complexos que contenham oxigênio como átomo doador, como alcóxidos metálicos ou compostos que são transformados em alcóxidos após a iniciação da polimerização, como fenolatos, tiofenolatos e amidetos<sup>34</sup>. Estes incluem complexos contendo estanho, magnésio, cálcio, zinco, alumínio, titânio, ferro e terras raras<sup>11</sup>.

Os complexos contendo cálcio se mostraram ativos para a polimerização da  $\epsilon$ -CL e do L-lactídeo. A formação de grupos isopropóxido *in situ* foi necessária para o composto  $[\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2]$  demonstrar um bom controle sobre a polimerização da L-lactídeo<sup>35</sup>. Já o metóxido de cálcio,  $[\text{Ca}(\text{OMe})_2]$  foi ativo em diversas condições de reação, sendo capaz de produzir PCL com massas molares de até  $22200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  com PDI de  $1,25$ <sup>35</sup>.

Por outro lado, os complexos de zinco demonstraram uma atividade mais baixa na polimerização de ésteres cíclicos, quando comparado aos outros compostos iniciadores contendo metais da primeira série de transição. Como exemplo, o complexo binuclear de zinco com ligantes metilamino-*N,N*-bis(2-metileno-4,6-di-*tert*-butilfenol), que produziu PCL com massas molares de até  $10800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de  $1,13$ <sup>36</sup>. Entretanto, o complexo  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt})\text{L}]$  ( $\text{L} = 2,6\text{-bis}\{N\text{-(2-dimetilaminoetil)-}N\text{-metil}\}\text{-4-metilfenol}$ ) teve a sua atividade catalítica melhorada, uma vez que o número de sítios ativos presentes na estrutura do composto foi restringida a apenas um grupo etóxido pelo efeito quelante. Desta forma, a polimerização do

*rac*-lactídeo produziu polímeros com elevada massa molar e valores de PDI muito estreito ( $\sim 1.1$ )<sup>37</sup>.

Os complexos contendo alumínio são amplamente utilizados na obtenção de polilactonas, pois oferecem um bom controle sobre o crescimento das cadeias poliméricas.<sup>27</sup> Duda e colaboradores estudaram a atividade dos compostos de alumínio de fórmula EtAlOR (onde R = metil e alil; Et = etil) na polimerização da  $\epsilon$ -CL. Nesses compostos, apenas os grupos alcóxidos foram capazes de iniciar a polimerização, enquanto os grupos alquílicos foram inativos frente a ROP<sup>38</sup>.

Assim, o metal presente no iniciador deve ser resistente a reações redox e inerte à abstração do hidrogênio  $\beta$  no crescimento da cadeia polimérica, caso contrário poderia levar ao término da reação e a perda de atividade catalítica. A TABELA 2 evidencia que a maioria dos metais atendem esta condição e que a atividade do metal pode ser modulada de acordo com tipo de ligante coordenado. As diferentes combinações possíveis podem aumentar ou diminuir a eficácia da polimerização da  $\epsilon$ -CL, pela modulação da acidez de Lewis associada ao metal<sup>11</sup>.

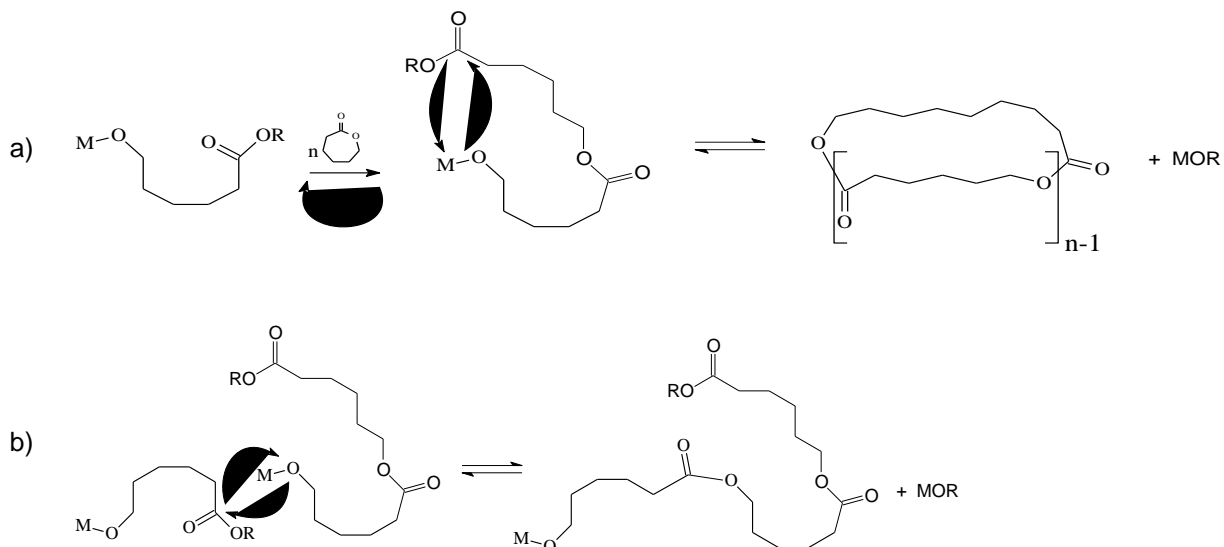
**TABELA 2.** ATIVIDADE DO INICIADOR FRENTE À POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CAPROLACTONA OBSERVADA PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES METAL/LIGANTE. ADAPTADO DE REDSHAW E COLABORADORES<sup>12</sup>

Metais alcalinos			aminobis(fenolato)	cetoiminato		
Lantanídeos				ciclopentadienila	Indenil	Alcóxidos
				bis(fenolatos)	Arlóxidos	
Grupo IV					Tiofenolatos	
				Ciclopentadienila		
			tiobis(fenolato)	Alcóxido/Arlóxido		
			Aminobis(fenolato)	bis(fenolato)	catecol	
Vanádio			Beta acetoiminato			
	Acac		aminopirrolil			
			Sulfatos/amidas			
Grupo VIII			Heteropoliácidos			
			Bis(fenolato)			
Estanho				Carbenos N-heterocíclicos		
			Calixarenos	haletos		
Atividade			Tri-isopropoxifenil		Salicilato	
					Carboxilato	
	Inativo	Baixo	Pobre	Moderado	Boa	Elevada

Atividades: baixo,  $\epsilon$ -CL/Iniciador  $\leq 100$ , TOF < 0,4 e  $M_n < 11400$  g·mol<sup>-1</sup>, pobre,  $\epsilon$ -CL/Iniciador  $\leq 100$ , 0,4 < TOF < 100 e  $M_n < 11400$  g·mol<sup>-1</sup>; moderado,  $\epsilon$ -CL/Iniciador = 500, 4 < TOF < 500 e  $11400$  g·mol<sup>-1</sup> <  $M_n < 57000$  g·mol<sup>-1</sup>; boa,  $\epsilon$ -CL/Iniciador = 1000, 42 < TOF < 5000 e  $114100$  g·mol<sup>-1</sup> <  $M_n < 570700$  g·mol<sup>-1</sup>; elevada,  $\epsilon$ -CL/Iniciador = 5000, TOF > 205 e  $11400$  g·mol<sup>-1</sup> e  $M_n > 57000$  g·mol<sup>-1</sup>. TOF = frequência de turnovers.

A ocorrência de reações laterais depende da composição e da estrutura do catalisador empregado. Por exemplo, catalisadores baseados em metais alcalinos

levam à ocorrência de um grande número de reações de transesterificação inter e/ou intramolecular durante a polimerização, enquanto que catalisadores contendo magnésio tendem a formar estruturas macrocíclicas<sup>27</sup>. Estas reações estão apresentadas na Figura 8.

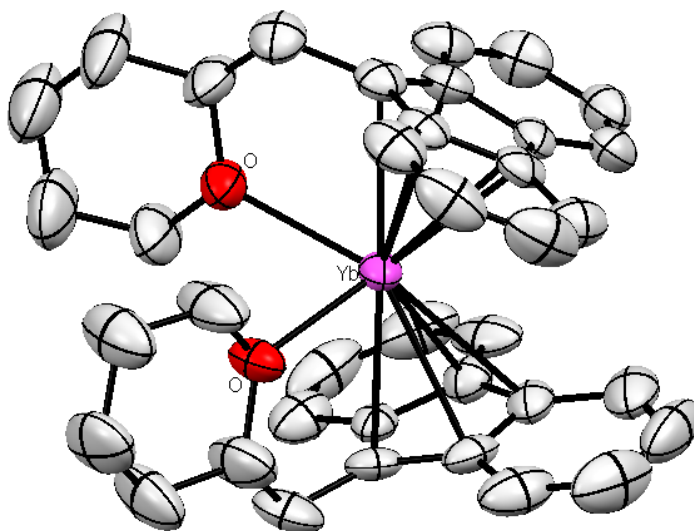


**Figura 8.** a) Reação de transesterificação intramolecular e formação do macrociclo e b) reação de transesterificação intermolecular. Adaptado de Labet e colaboradores<sup>27</sup>.

Na reação de transesterificação intramolecular, a extremidade da cadeia polimérica que possui o grupo éster, sofre um ataque nucleofílico da outra extremidade contendo o grupo terminal ativo M-O, levando à formação do macrociclo. Por um mecanismo análogo, é possível a ocorrência de reações de transesterificação intermolecular, na qual o grupo M-O causa um ataque nucleofílico no grupo éster de outra cadeia polimérica crescente (Figura 8b)<sup>27</sup>. As duas reações descritas podem ocorrer paralelamente e contribuem para o aumento dos valores de PDI (ver seção 4.5.3).

A baixa atividade demonstrada pelos alcóxidos de alumínio impulsionou o emprego de alcóxidos baseados em lantanídeos do tipo  $[Ln(OR)_3]$ , onde  $Ln = \text{ítrio(III)}$  e  $\text{lantânio(III)}$ <sup>39</sup>. Estes alcóxidos demonstraram atividade elevada frente a ROP de lactonas, sendo capazes de polimerizar o lactídeo à temperatura ambiente com rendimentos quantitativos em poucos minutos. Estudos mais detalhados sobre a o mecanismo envolvendo estes alcóxidos indicaram a formação de três cadeias poliméricas crescentes por centro metálico.

Alcóxidos de lantanídeos são geralmente muito ativos na polimerização da  $\epsilon$ -CL, produzindo polímeros com índices de dispersidade relativa da massa molar bastante estreitos (1,1 a 1,2). Wang e colaboradores relataram a obtenção de complexos de itérbio(II) e európio(II) coordenados a ligantes fluorenil (Figura 9). Estes compostos apresentaram boa atividade frente a ROP da  $\epsilon$ -CL em tolueno, alcançando conversões quantitativas (99%) em apenas 30 s de reação a 30°C e proporção  $\epsilon$ -CL/Iniciador igual a 500. Os polímeros isolados dessa reação apresentaram valores de PDI de 1,08, sugerindo um bom controle sobre o processo de polimerização<sup>40</sup>.



**Figura 9.** Representação ORTEP dos complexos  $[Yb(\eta^5:\eta^1-C_5H_9OCH_2C_{13}H_8)_2]$ . O complexo produziu PCL de  $M_n = 15100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,08 em apenas 30 s de reação.

Apesar dos compostos contendo metais reconhecidamente tóxicos, como lantanídeo, muitos estudos têm sido realizados com complexos contendo estanho, por serem aprovados pela FDA (Food and Drug Administration) para uso em humanos. No entanto, poucos estudos sobre os efeitos fisiológicos da liberação e



sendo que atualmente já existem alguns complexos iniciadores de polimerização à base de alcóxidos disponíveis comercialmente para obtenção de polímeros termoplásticos.

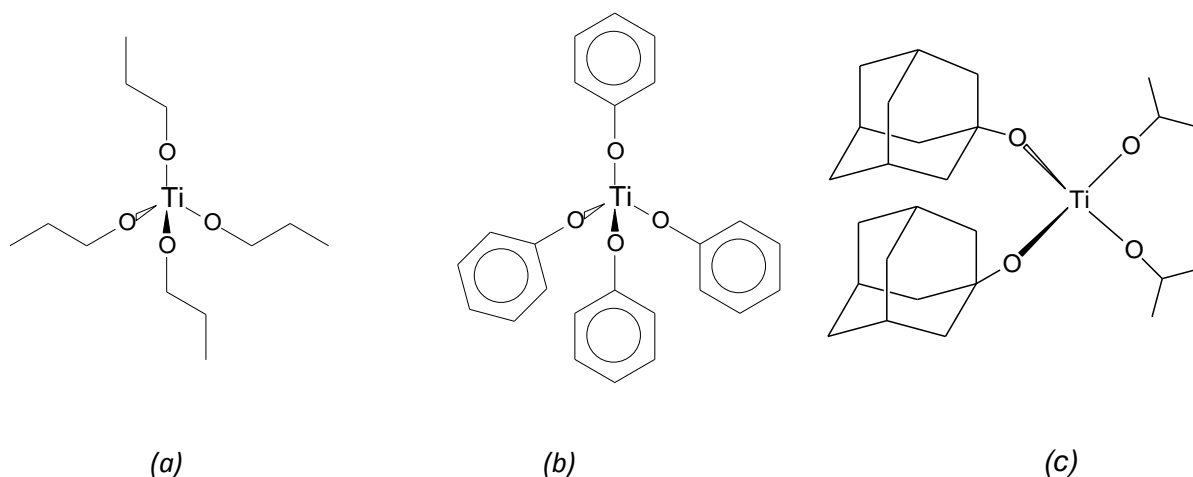
## 2.4 ALCÓXIDOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS DE TITÂNIO E FERRO COMO INICIADORES DA POLIMERIZAÇÃO DE ÉSTERES CÍCLICOS

A química de alcóxidos vem se tornando cada vez mais atrativa devido à sua grande variedade de aplicações, tanto na química de materiais quanto na química orgânica sintética. No campo tecnológico, os alcóxidos vêm sendo amplamente utilizados como precursores de óxidos homo- e heterometálicos de interesse industrial<sup>44</sup>. Através do processo sol-gel, por exemplo, podem ser obtidas cerâmicas, fibras, filmes finos e materiais híbridos com alta homogeneidade em nível molecular. Devido às suas propriedades ácido-base<sup>45</sup>, os alcóxidos também são utilizados para promover reações de oxidação de álcoois, alilação de aldeídos, reações de Diels-Alder e, principalmente, como catalisadores de reações enantiosseletivas<sup>46</sup> e da polimerização de lactonas por abertura de anel.

### 2.4.1. SISTEMAS EMPREGANDO ALCÓXIDOS DE TITÂNIO HOMONUCLEARES

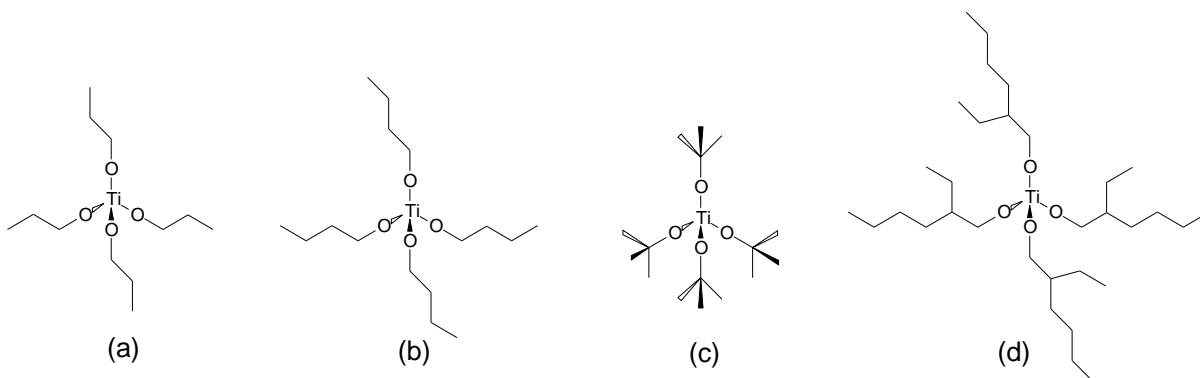
O uso de alcóxidos de titânio em reações de polimerização da  $\epsilon$ -CL ocorreu inicialmente pela tentativa de substituir os catalisadores metalocênicos por alcóxidos simples como  $[\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4]$  e  $[\text{Ti}(\text{OPh})_4]$ <sup>47</sup> (Figura 11). Estudos de polimerização em massa empregando estes alcóxidos mostraram que ambos foram capazes de produzir a PCL com massas molares ( $M_n$ ) de 12000 e 5800  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, sendo que o  $[\text{Ti}(\text{OPh})_4]$  apresentou uma cinética de reação mais lenta do que o ligante *n*-propóxido, devido a fatores estéreo. No entanto, em ambos os casos, foi registrado uma dispersidade relativa da massa molar consideravelmente elevada, o que sugere que a polimerização ocorreu de forma descontrolada.





**Figura 11.** Representação estrutural de alcóxidos homonucleares empregados como iniciadores da polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona. a)  $[Ti(OPr^n)_4]$ , b)  $[Ti(OPh)_4]$  e c)  $[Ti(adamantoxo)_2(OPr^j)_2]$ <sup>47; 48</sup>.

A variação do volume do alcóxido em complexos de titânio(IV) do tipo  $[Ti(OR)_4]$ , com R = *n*-propila, *n*-butila, *tert*-butila e 2-etilhexila, na polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa demonstra claramente que ainda serão necessários muitos estudos até que o efeito do volume do ligante seja bem compreendido (Figura 12).



**Figura 12.** (a) Estruturas dos alcóxidos de titânio(IV) na ordem  $Ti(OR)_4$ ,  $M_n$  em  $g \cdot mol^{-1}$  (PDI). Os valores do dispersidade relativa da massa molar (PDI) foram colocados entre parênteses: (a)  $[Ti(OPr^n)_4]$ , 12900 (2,42); (b)  $[Ti(OBu^n)_4]$ , 18500 (3,13); (c)  $[Ti(OBu^t)_4]$ , 15700 (3,20); (d)  $[Ti(2-Etilexóxico)_4]$ , 15100 (3,63). Adaptado de Meelua e colaboradores<sup>49</sup>.

Para a série de alcóxidos de titânio apresentada na Figura 12, a ordem de energia de ativação ( $E_a$ ) observada em  $kJ \cdot mol^{-1}$  foi *n*-propóxido (40-47) < *n*-butóxido  $\approx$  2-etilexóxico (51-67) < *tert*-butóxido (84-107)<sup>49</sup>. Embora nenhum estudo sobre a nuclearidade dos iniciadores tenha sido realizado, pode-se verificar que o grupo *tert*-butóxido, mais volumoso, causa um maior impedimento para a coordenação da

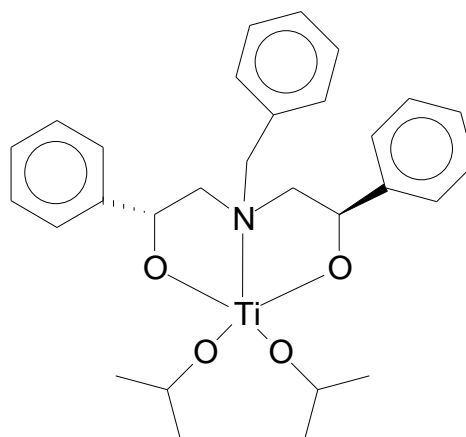
carbonila do monômero ao centro metálico do que o ligante linear correspondente e que 2-etilhexóxido, que apresenta um grupo (-CH<sub>2</sub>) espaçador. A obtenção de polímeros de massas molares maiores com o iniciador [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] sugere que o impedimento gerado pelos ligantes reduziu o número de alcóxidos ativos por complexo.

Em trabalhos subseqüentes, o emprego de complexos de titânio(IV) de fórmula geral [Ti(OR)<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] contendo alcóxidos mais volumosos como o adamantanoxo (Figura 11c), 1*R*,2*S*,5*R*-(-)-mentoxo e 1*S*-endo-(-)-borneoxo<sup>48</sup> na polimerização da ε-CL levaram à produção de polímeros de massa molar 10900, 8000 e 5700 g·mol<sup>-1</sup> e valores de PDI superiores a 2. Os resultados evidenciaram uma polimerização descontrolada, sugerindo que há um ajuste fino na relação entre o volume do ligante e as propriedades do polímero sintetizado<sup>48</sup>.

Apesar do titânio ser considerado um metal biocompatível, os ensaios iniciais de catálise não se mostraram muito promissores devido à elevada densidade de carga positiva sobre o centro metálico e as fortes ligações π-(Ti-OR). Recentemente, uma série de novos complexos tem mostrado uma atividade catalítica melhorada<sup>50</sup>. *Li* e colaboradores empregaram o composto [Ti(OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] na polimerização da ε-caprolactona em massa com proporção monômero/Iniciador de 50:0,7 (m/m) a 90 °C por 15 min, obtendo polímeros de massas molares mais elevadas (15100 g·mol<sup>-1</sup>)<sup>51</sup>.

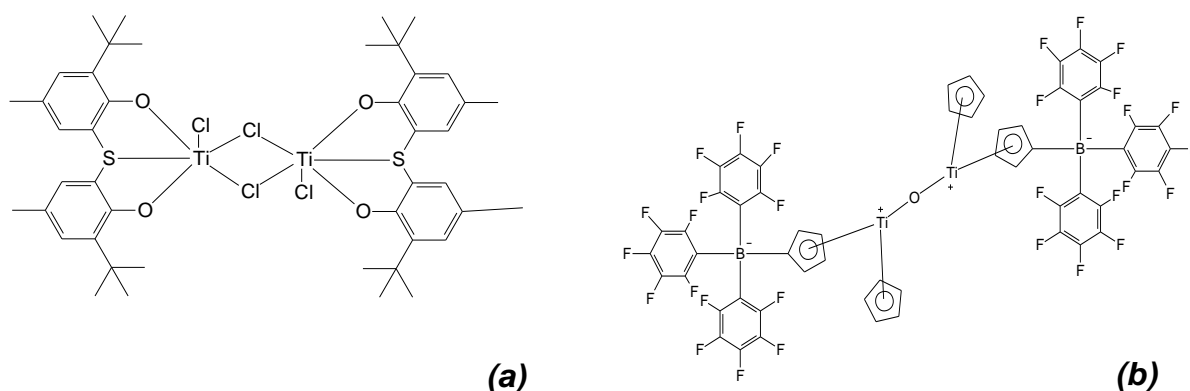
Uma abordagem que vem se mostrando promissora é o uso de ligantes quelantes bi, tri e tetradentados contendo nitrogênio e oxigênio como átomos doadores<sup>27</sup>. Os ligantes quelantes não participam diretamente no processo de polimerização, mas auxiliam: (i) a modular a atividade do centro metálico, (ii) restringir o número de cadeias poliméricas crescentes por centro metálico, (iii) minimizar a formação de agregados moleculares no meio de reação e (iv) limitar a ocorrência de reações laterais de transesterificação<sup>39</sup>.

Recentemente, Dakshinamoorthy e colaboradores empregaram um composto de titânio(IV) complexado com um ligante quelante aminodiol [LTi(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] (L = aminodiol) (Figura 13) na polimerização da ε-CL em solução. Neste caso, um bom controle sobre os valores de dispersidade relativa da massa molar (1,09 a 1,32) foi observado para todos os experimentos e as massas molares (M<sub>n</sub>) ficaram entre 8530 e 16990 g·mol<sup>-1</sup>.<sup>52</sup>



**Figura 13.** Fórmula estrutural para o complexo de titânio(IV) com ligante aminodiol.

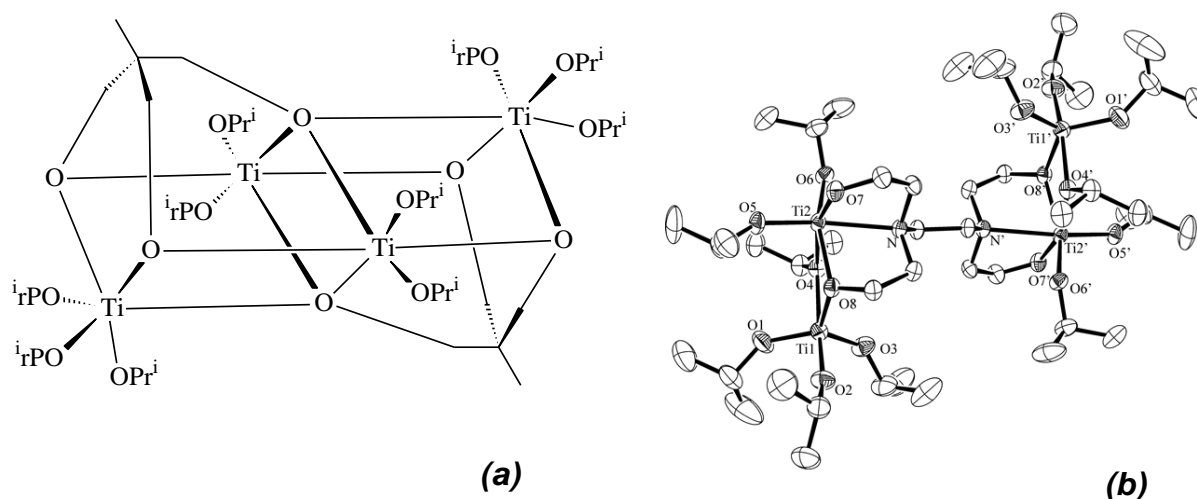
Resultados muito promissores foram relatados com o complexo binuclear de titânio(IV) contendo o ligante 2,2'-tio-bis(4-metil-6-t-butilpenóxido) e cloros terminais e em ponte. Este complexo foi capaz de produzir PCL com valores de  $M_n$  de  $72300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 2,38<sup>53</sup> (Figura 14a). Outro complexo que se mostrou bastante ativo é o zwitteriônico, o qual possui ligantes metalocênicos e um grupo oxo unindo o centros metálicos Figura 14b. Quando o complexo  $\{(\eta^5\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_4)[\eta^5\text{-}1,3\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Ti}\}_2$  foi aplicado à polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa, produziu PCL de massa molar  $216000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>54</sup>



**Figura 14.** a) Binuclear de titânio(IV) coordenado ao ligante 2,2'-tio-bis(4-metil-6-t-butilpenóxido)(TBP) e b) complexo titanocênico zwitteriônico  $\{(\eta^5\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_4)[\eta^5\text{-}1,3\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Ti}\}_2$ .

Alcóxidos de titânio polinucleares também vem apresentando bons resultados de polimerização. Alcóxidos tetraméricos como  $[\text{Ti}_4(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{-}\mu_3\text{-O})(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-O})_2)_2(\text{OPr}^i)_{10}]$ <sup>55</sup> e  $[\text{Ti}_4(\text{TOEED})(\text{OPr}^i)_{12}]$  (TOEED = N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietil)ethilenodiamina)<sup>56</sup> foram empregados na polimerização do *rac*-lactídeo em

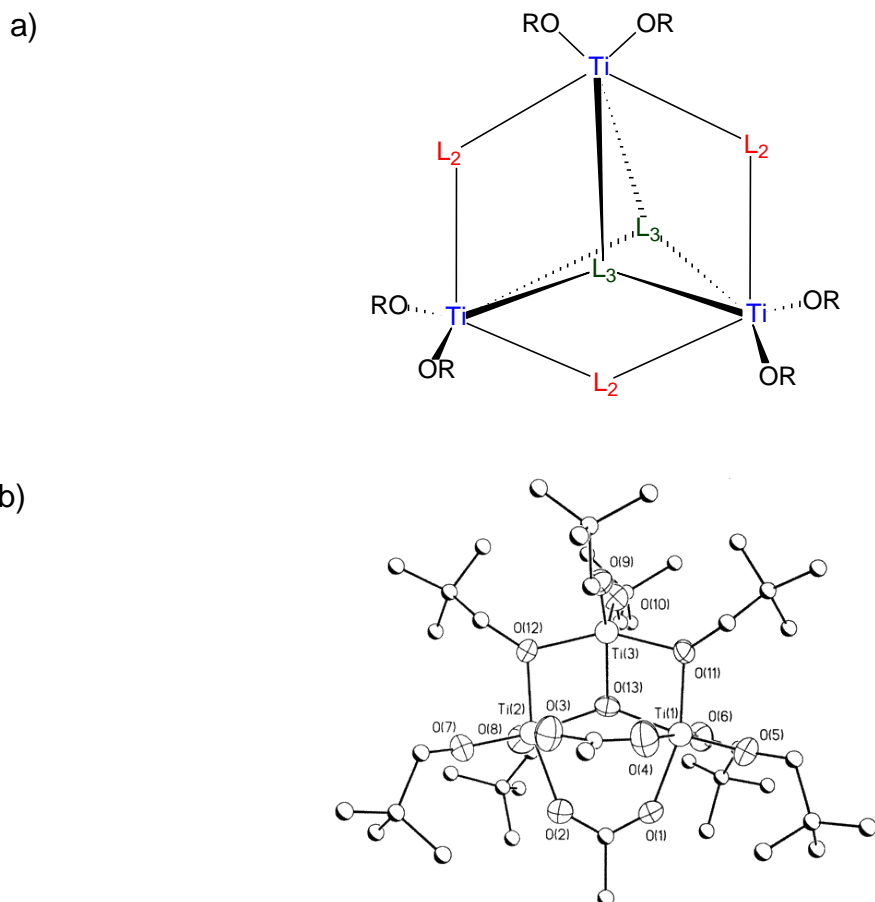
solução mostrando boa atividade e controle sobre o crescimento da cadeia polimérica (Figura 15). Este último, necessitou do emprego de álcool benzílico como co-iniciador do processo de polimerização. Alcóxidos polinucleares são interessantes pois sua estrutura complexa pode ajudar a prevenir a ocorrência de reações laterais, usualmente observadas nas polimerizações de lactonas<sup>55</sup>.



**Figura 15.** a) Fórmula estrutural para o complexo  $[Ti_4(MeC(CH_2-\mu_3-O)(CH_2-\mu-O)_2(OPr^i)_{10})]$  e b) representação ORTEP para o complexo  $[Ti_4(TOEED)(OPr^i)_{12}]$ . Estes complexos produziram polilactídeos com  $M_n$  de  $7200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,22) e  $M_n$  de  $10800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,49), respectivamente. Reproduzido de Kim e colaboradores e Chuck e colaboradores.<sup>55; 56</sup>

Neste trabalho, pretendemos avaliar a síntese e a reatividade de alcóxidos de titânio(IV) do tipo triângulo, cujo potencial catalítico para a reação de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona ainda se encontra inexplorado. Alguns exemplos destes compostos são os oxo-alcóxidos  $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6]$ <sup>57</sup> e  $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-OMe)(\mu_2-OPr^i)_3(OPr^i)_6]$ , este último obtido em pequena quantidade a partir da hidrólise do  $[Ti(OPr^i)_4]$  em isopropanol<sup>58</sup>.

Outros exemplos foram sintetizados a partir da reação entre o  $[Ti(\mu-ONep)(ONep)_3]_2$  e ácidos carboxílicos, levando a formação de complexos que apresentam a estrutura genérica  $[Ti_3(\mu_3-L_3)_2(\mu-L_2)_3(OR)_y]$ , sendo  $L_3 = O$  ou  $Cl$ ,  $L_2 = CHO_2$ ,  $MeCO_2$ ,  $Me_3CCH_2CO_2$  e  $OR =$  alcóxido com  $y = 6$  ou  $8$ <sup>59</sup> (Figura 16a). A Figura 16b apresenta um exemplo destes alcóxidos trinucleares.



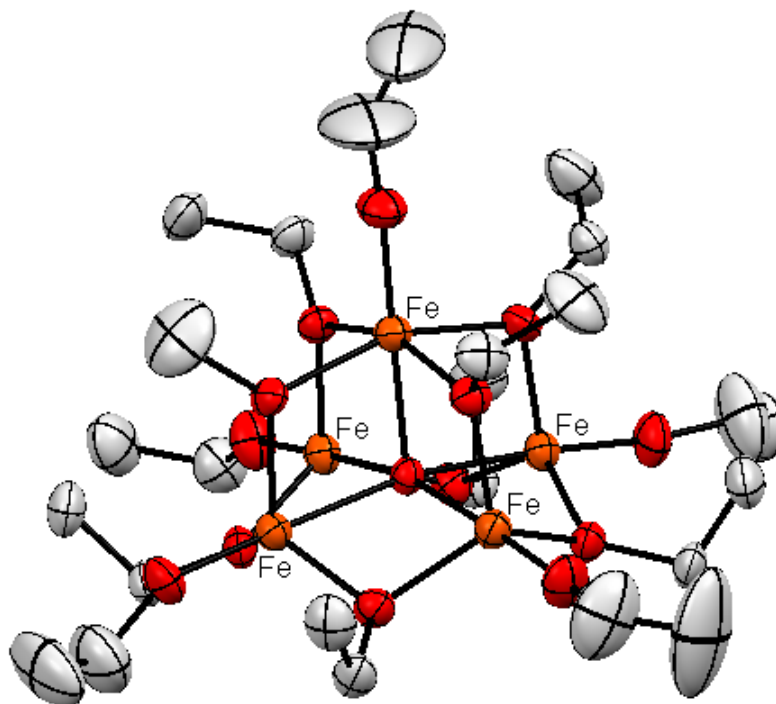
**Figura 16.**(a) Estrutura genérica de alcóxidos trinucleares de titânio(IV) onde  $L_3 = O$  ou  $Cl$ ,  $L_2 = CHO_2$ ,  $MeCO_2$ ,  $Me_3CCH_2CO_2$  e  $OR =$  alcóxido (b) Representação ORTEP do alcóxido  $[Ti_3(\mu_3-O)(O_2CMe)(ONep)_8]$ . Reproduzido de Boyle e colaboradores<sup>59</sup>.

## 2.4.2. SISTEMAS EMPREGANDO ALCÓXIDOS DE FERRO HOMONUCLEARES

A busca por iniciadores estruturalmente bem caracterizados que promovam a polimerização de ésteres cíclicos por ROP e que sejam baseados em metais de baixa toxicidade e baixo custo tem levado a um crescente interesse pelos compostos de ferro. Para este propósito, óxidos, porfirinas e sais simples de ferro como os carboxilatos já foram testados<sup>60</sup>. Para estas classes de compostos, temperaturas acima de 120 °C e longos períodos de reação foram necessários para que alguma atividade fosse observada.

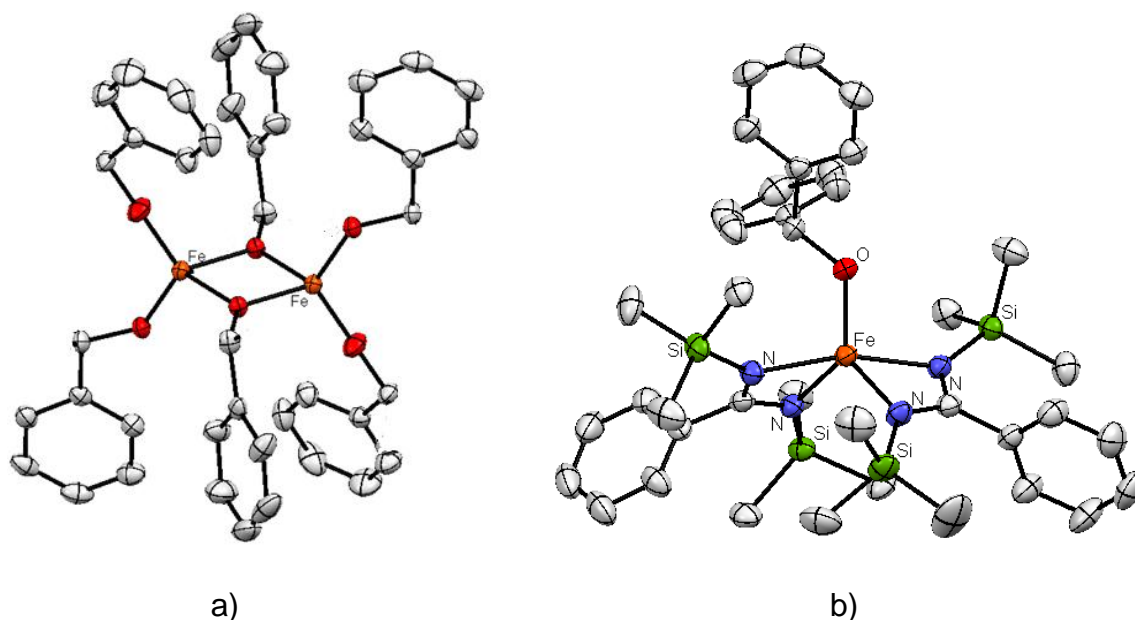
Por outro lado, o oxoalcóxido de ferro(III) com arcabouço de pirâmide de base quadrada  $[Fe_5(\mu_5-O)(\mu-OEt)_8(OEt)_5]$  mostrou-se eficiente na polimerização de lactídeos a 70 °C gerando polímeros de baixa polidispersidade (1,1 a 1,2)<sup>61</sup> (Figura 17). Outro sistema que se mostrou promissor para a polimerização da

$\epsilon$ -caprolactona utiliza haletos de ferro(II/III) como catalisadores na presença de álcoois benzílico, etanol e isopropanol<sup>60</sup>.



**Figura 17.** Representação ORTEP para o alcóxido [Fe( $\mu_5$ -O)(OEt)<sub>13</sub>]. Adaptado de O'Keefe e colaboradores<sup>61</sup>.

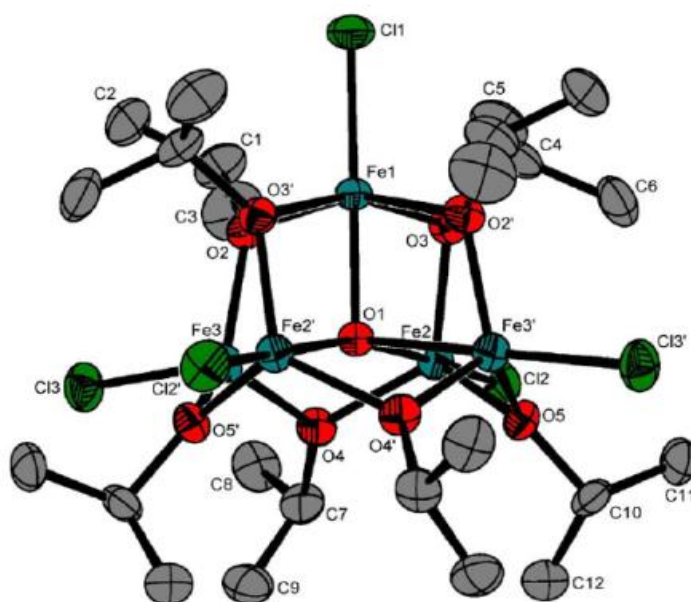
O emprego de complexos de ferro(III) com ligantes mais volumosos, como o ligante benzóxico na polimerização da  $\epsilon$ -CL em tolueno, gerou PCL com massa molar de 30900 g·mol<sup>-1</sup> e PDI de 1,20 em pouco mais de 1 h. No mesmo artigo, o autor também descreve a obtenção de complexos de ferro(III) com o ligante quelante N,N'-bis(trimetisilil)benzamidato (Figura 18). No entanto, quando este complexo, foi utilizado na polimerização da  $\epsilon$ -CL, em condições similares ao complexo com benzóxico, foram obtidos polímeros polidispersos<sup>62</sup>.



**Figura 18.** a) Representação ORTEP para o complexo  $[\text{Fe}_2(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  e b) Complexo de ferro(III) com o quelante TMDA, onde TMDA = N,N'-bis(trimetisilil)benzamido. Adaptado de O'Keefe e colaboradores<sup>62</sup>.

Atividades moderadas ou baixas foram observadas quando complexos de ferro(II) com ligantes mais volumosos como carbenos e calixarenos foram utilizados para promover a polimerização da  $\epsilon$ -CL<sup>12</sup>. Para estes sistemas a faixa de dispersidade relativa da massa molar variou de 1,9 a 3,1, aumentando à medida que PCL com massas molares menores foram isoladas.

Os dados apresentados acima sugerem que, em sistemas contendo ferro, complexos com nuclearidade mais alta e com ligantes menos volumosos (como cloro e alcóxidos alifáticos) têm rendido faixas de dispersidade relativa da massa molar mais estreitas e de melhor atividade catalítica. Desta forma, o complexo homometálico de ferro(III)  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]^{63}$  (Figura 19) foi selecionado para ser avaliado como iniciador da reação de polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$ , por apresentar um arcabouço metálico similar ao apresentado pelo alcóxido apresentado na Figura 17.



**Figura 19.** Representação ORTEP dos alcóxidos  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (III). Reproduzido de Reis e colaboradores<sup>64</sup>.

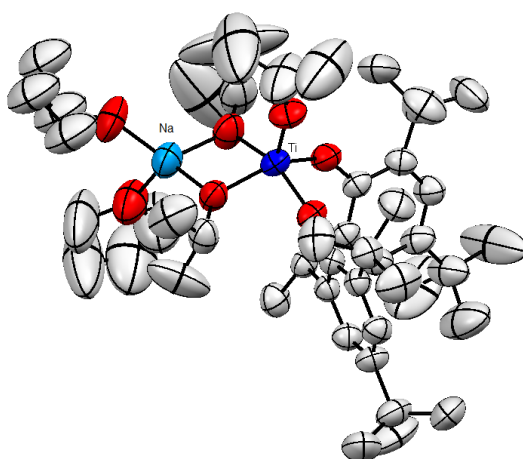
Os dois alcóxidos (Figuras 17 e 19) possuem cinco centros metálicos de ferro(III) dispostos em um arcabouço tipo pirâmide de base quadrada e os centros de ferro são unidos por um grupo oxo central e por ligantes alcóxidos em ponte. Os agregados se diferenciam nos ligantes em ponte (etóxidos substituídos por isopropóxidos) e nos ligantes terminais (etóxidos substituídos por cloro) (Ver Figura 17 e 19).

## 2.5 ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS CONTENDO TITÂNIO E FERRO

Buscando melhorar a atividade catalíticas dos complexos na polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$ , outra alternativa é o emprego de complexos heterometálicos à base de

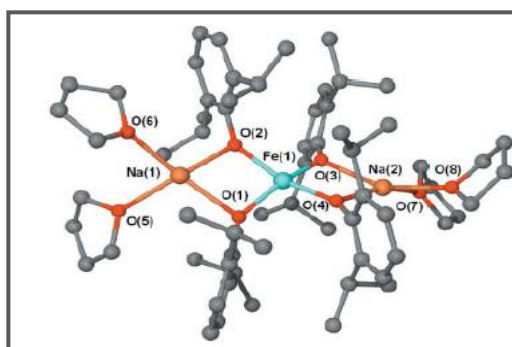


titânio(IV) e metais alcalinos (Na e K)<sup>65</sup>, para os quais a melhora da atividade catalítica em relação aos sistemas monoméricos ocorre devido à retirada de densidade eletrônica do titânio pelo metal alcalino pela ponte alcóxido, levando a um aumento da acidez de Lewis do centro metálico (Figura 20). Dentro desta abordagem, a série de alcóxidos heterometálicos [LTi(OPr<sup>i</sup>)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>], [LTi(OPr<sup>i</sup>)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>Na(THF)<sub>2</sub>] (THF = tetraidrofurano), [LTi(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>Zn(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] e [LTi(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>Mg(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] (em que L = aminobisfenol) foi empregada na polimerização de lactonas com sucesso<sup>66</sup>. Dentre estes, destaca-se o complexo [Ti[(aminobisfenol)](OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>·Na(THF)<sub>2</sub>] que apresentou uma melhora da atividade catalítica em relação aos sistemas monoméricos frente a polimerização da ε-CL.



**Figura 20.** Representação ORTEP para o complexo [Ti{N{CH<sub>2</sub>-2-O-3-But-5-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>}}(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>][Na(THF)<sub>2</sub>]. Adaptado de Chen e colaboradores<sup>66</sup>.

Complexos heterometálicos de ferro e metais alcalinos também são encontrados na literatura. O grupo de Gibson relatou a aplicação de variações de complexos derivados de [Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(OBu<sup>t</sup>)<sub>6</sub>(THF)<sub>2</sub>] (Figura 21), relatado anteriormente por Kessler e colaboradores, como capazes de promover reações de polimerização de lactídeos em condições brandas e com um grande número de ciclos<sup>67</sup>.

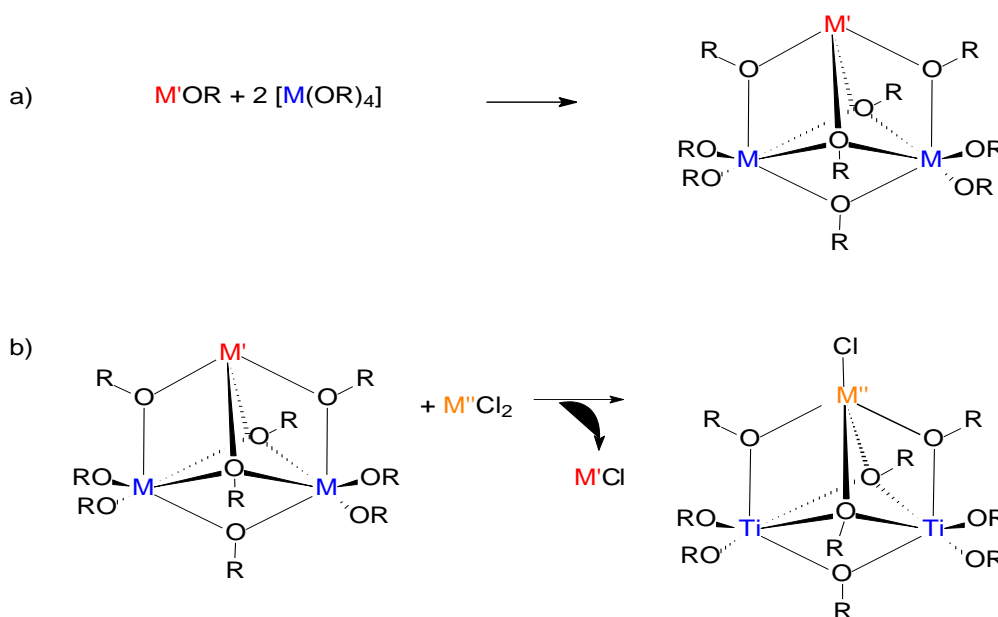


**Figura 21.** Representação do complexo heterometálico de ferro/sódio com ligante 2,6-diisopropilfenóxido. Adaptado de McGuidennes e colaboradores<sup>67</sup>.

Outra alternativa para aumentar a eficácia na polimerização da  $\epsilon$ -CL, seria a combinação entre titânio(IV) e lantanídeos(III), como exemplificado na estrutura do agregado heterometálico  $[\text{Sm}_4\text{Ti}(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_6(\text{OPr}^i)_6]$ . Os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em éter dimetílico (60 °C por 2 horas), resultou em uma eficiência de 70% e PCL com valores de PDI de 1,26. Este sistema representa um dos poucos casos em que o efeito cooperativo dos dois centros metálicos foi confirmado. Resultados semelhantes foram encontrados por Wu e colaboradores com complexos heterobimetálicos de magnésio/lítio e magnésio/sódio<sup>68</sup>.

Além desses estudos, pouco se encontra na literatura sobre o efeito cooperativo entre os dois ou mais centros metálicos. Neste contexto, alcóxidos heterometálicos de titânio trinucleares de fórmula geral  $[\text{MX}_n\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}]$  onde  $X = \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ ;  $n = 1$  ou  $2$ ;  $M = \text{Co}^{69}$ ,  $\text{Sn}^{70}$ ,  $\text{Y}^{71}$ ,  $\text{Cd}^{72}$ ,  $\text{Ti}^{73}$ ,  $\text{Fe}$  e  $R = \text{etila, isopropila, neopentila,}$  tornam-se bastante atrativos (Esquema 2).

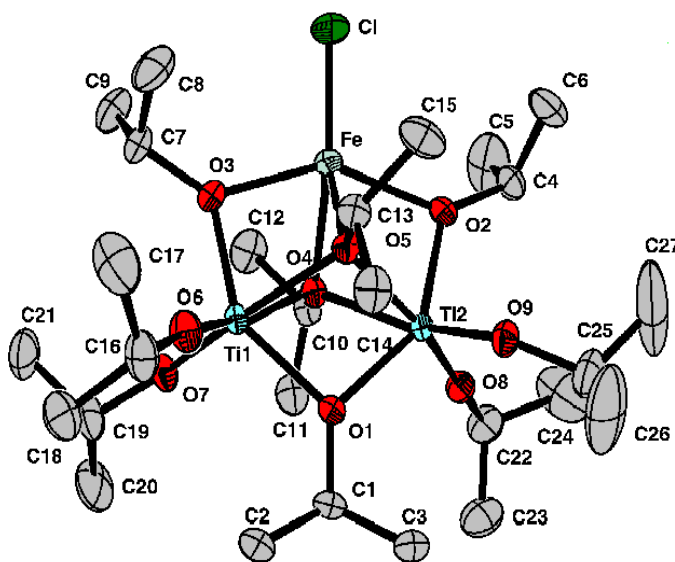
Os alcóxidos heterometálicos do tipo triângulo podem ser preparados por reações do tipo ácido-base de Lewis e podem ser sintetizados partindo-se da reação entre um alcóxido de metal alcalino e dois equivalentes de um alcóxido contendo o segundo metal de interesse no estado de oxidação +4 (Esquema 2a). A unidade  $\{M_2(\text{OR})_9\}^-$  atua como um quelante para o cátion do metal alcalino formando o intermediário trinuclear do tipo triângulo.



**Esquema 2.** a) Representação da preparação do alcóxido trinuclear onde  $M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  e  $M = \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}, \text{Sn}^{\text{IV}}$  e b) Reação de obtenção de alcóxidos trinucleares baseados na unidade  $\{M_2(\text{OR})_9\}^-$ .<sup>74</sup>

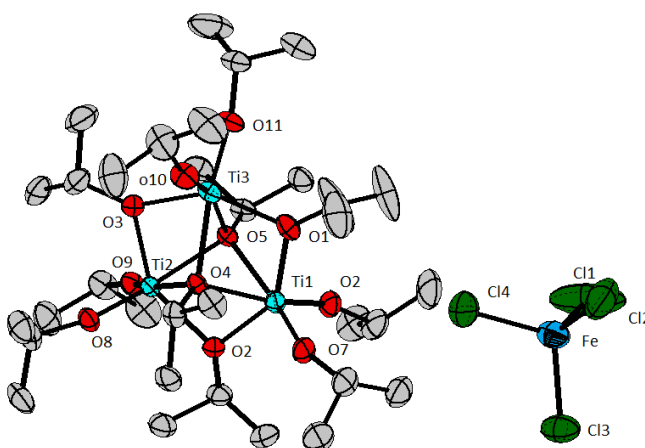
A adição de um haleto do segundo metal de transição leva a formação do complexo heterometálico com a concomitante reação de eliminação do sal do metal alcalino (Esquema 2b). A força motriz desta reação é devido à formação de haletos do metal alcalino em meio orgânico, que por sua vez, precipita no meio de reação, deslocando o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos.

O relato de complexos heterometálicos contendo ferro(II/III) e titânio(IV) é raro e não há estudos anteriores de aplicação na polimerização da  $\epsilon$ -CL. Neste trabalho o alcóxido do tipo triângulo  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]^{75}$  (Figura 22) foi escolhido para ser avaliado como iniciador da polimerização da  $\epsilon$ -CL, devido ao alto desempenho apresentado pelo ferro em diversos sistemas catalíticos, incluindo a polimerização de ésteres cíclicos.



**Figura 22.** Representação ORTEP dos alcóxidos  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (II).<sup>75</sup>

Alcóxidos trinucleares de titânio(IV) catiônicos constituem uma variação do arcabouço trinuclear apresentado na Figura 23<sup>a</sup>, em que o grupo oxo ( $L_3$ ) foi substituído por um alcóxido. Apenas três exemplos desta classe são encontrados na literatura e todos foram obtidos acidentalmente na tentativa de preparar alcóxidos heterometálicos pela rota descrita no Esquema 2. O agregado  $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9]$   $[\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\text{O})(\text{OPr}^i)_9]$  foi obtido em baixíssimo rendimento<sup>63</sup>, no entanto, os agregados  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\{\text{Sn}_2\text{I}_6(\text{OPr}^i)_3\}_2]$ <sup>71</sup> e  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ <sup>63</sup> (Figura 23) foram isolados como produto majoritário contendo titânio(IV).



**Figura 23.** Representação ORTEP do alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (I).<sup>63</sup>

Alcóxidos catiônicos, contendo titânio ou não, são raramente relatados e poucos exemplos já foram explorados em seu potencial catalítico para a polimerização de ésteres cíclicos.<sup>76</sup> O alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  foi selecionado por representar uma variação da estrutura apresentada acima e por conter dois metais de toxicidade moderada.

Nosso grupo de pesquisa tem empregado com sucesso os alcóxidos polinucleares  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (iniciador I),  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_4\}]$  (iniciador II), na polimerização do lactídeo em massa. Até o presente momento, os estudos demonstraram que as reações de polimerização do *rac*-lactídeo e do *L*-lactídeo (LA) iniciadas pelos alcóxidos empregados neste trabalho são relativamente bem controladas, como apresentado por experimentos selecionados na Tabela 3<sup>77</sup>.

**Tabela 3.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DO *rac*-LACTÍDEO COM O INICIADOR  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_4\}]$  (I) e  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (II) A 130 °C POR 1H. OS DADOS FORAM SELECIONADOS DA REFERÊNCIA E TRATADOS PARA GERAR  $N_n$ .

Ensaio	Iniciador	<i>rac</i> -LA/ iniciador	Conv $\alpha_c$ %	$M_n^a$ (teórico) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^b$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI <sup>c</sup>	$N_n^d$
LA1	I	250	86	34291	9250	1,42	3,7
LA2	I	500	82	69242	12600	1,27	5,5
LA3	I	750	76	97348	13950	1,22	7,0
LA4	I	1000	63	108158	13400	1,25	8,1
LA5	II	250	96	34650	7980	1,49	4,3
LA6	II	500	95	68520	12970	1,37	5,3
LA7	II	750	93	100590	14350	1,32	7,0
LA8	II	1000	75	108160	14270	1,30	7,6

<sup>a</sup> Massa molar teórica calculada para as conversões quantitativas com a fórmula:  $M_{\text{rac-LA}} \times ([\text{LA}] / [\text{II}]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal); <sup>b</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,59; <sup>c</sup> Dispersidade relativa da massa molar e <sup>d</sup> Calculado por  $(M_n(\text{teórico})/M_n(\text{GPC}))$ .



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVOS GERAIS

- 3.1.1. Desenvolver alcóxidos baseados em metais biocompatíveis da primeira série de transição e empregá-los como iniciadores de reações de polimerização de ésteres cíclicos como a  $\epsilon$ -caprolactona;
- 3.1.2. Aplicar o conhecimento gerado pelo projeto no desenvolvimento de processos de obtenção de polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis de interesse industrial.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.2.1. Preparar alcóxidos de titânio(IV) e ferro(II/III), contendo o ligante isopropóxido, a partir de rotas sintéticas anteriormente descritas por nosso grupo de pesquisa;
- 3.2.2. Modificar os alcóxidos preparados por meio da reação de alcoólise empregando álcoois com diferentes volumes estéreos;
- 3.2.3. Caracterizar os alcóxidos sintetizados por análise elementar, difratometria de raios X de monocristal, técnicas espectroscópicas de infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE), onde cabível;
- 3.2.4. Empregar os alcóxidos já relatados por nosso grupo de pesquisa, bem como os novos compostos preparados neste trabalho, como iniciadores da reação de polimerização de ésteres cíclicos.
- 3.2.5. Utilizar a reação de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) como modelo para avaliar o desempenho dos iniciadores, otimizando condições de reação como tempo, concentração de iniciador e temperatura;
- 3.2.6. Investigar o mecanismo de iniciação da reação e a cinética da polimerização utilizando ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ );
- 3.2.7. Comparar os resultados de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona empregando alcóxidos heterometálicos com aqueles advindos de compostos homometálicos, visando inferir sobre o papel que cada metal desempenha no

processo;

- 3.2.8. Caracterizar as poli( $\epsilon$ -caprolactonas) (PCL) preparadas utilizando técnicas espectroscópicas de infravermelho, Raman, RMN de  $^1\text{H}$ , RPE e por calorimetria diferencial de varredura (CED) e difratometria de raios X de pó.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

Todas as análises realizadas nos polímeros e nos complexos citados neste trabalho, foram realizadas nos equipamentos instalados no Departamento de Química da UFPR, exceto quando mencionado.

#### **4.1.1. ANÁLISE ELEMENTAR**

As análises dos teores de carbono e hidrogênio dos complexos sintetizados neste trabalho foram realizadas no laboratório MEDAC em Egham (Surrey, Inglaterra).

#### **4.1.2. DOSAGENS DOS TEORES DE FERRO**

As dosagens de ferro(III) foram realizadas empregando o método do tiocianato ( $\text{SCN}^-$ )<sup>78</sup>. A curva de calibração foi construída a partir da absorbância da banda em 480 nm para soluções de sulfato férrico amoniacal hexahidratado, em uma faixa de concentração que respeita a linearidade determinada pela lei de Lambert-Beer<sup>78</sup>. Em seguida, as soluções dos complexos sintetizados (0,002 mg/mL de ferro(III)) foram avaliadas.

#### **4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro BOMEN Michelson MB100 disponível no Departamento de Química - UFPR. Os espectros foram registrados em pastilhas de KBr ou em emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral na



região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras sensíveis ao ar foram maceradas e receberam a adição de uma pequena quantidade de óleo mineral, formando uma emulsão. Em seguida, a emulsão preparada foi espalhada entre duas placas de KBr, para ser analisada no equipamento. O óleo mineral apresenta bandas em ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960 e 2872 ( $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$ ); 2853 e 2926 ( $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ ); 1465 ( $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ );  $\rho(\text{CH}_3)$ ; 1450 e 1375 e ( $\delta(\text{C-H e CH}_3)$ ) e 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ ). Estas bandas serão indicadas nos espectros com asteriscos (\*).

#### 4.1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

Os espectros de Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Image acoplado a um microscópio óptico Leica disponível no Departamento de Química - UFPR, utilizando laser vermelho (514 nm) de potência igual a 0,28 mW (25% da intensidade). Foram feitas varreduras na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizados no Departamento de Química – UFPR. O espectrômetro utilizado foi o Bruker com onda contínua (EMX-Micro) operando em banda X (9,5 GHz) a temperatura ambiente e 77 K para as amostras sólidas pulverizadas ou em solução com THF ou tolueno.

#### 4.1.6 RESSONÂNCIA MANGÉTICA NUCLEAR (RMN DE $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$ )

As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (*RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$* ) foram efetuadas em equipamentos Bruker Avance (200, 400 ou 600 MHz) no Departamento de Química e/ou Bioquímica - UFPR. Os solventes empregados para a análise dos polímeros foi clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) contendo 1% de tetrametilsilano (TMS) e para a análise dos alcóxidos foi utilizado tolueno deuterado (*d8*).

#### **4.1.7 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM COLUNAS DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (CLAE – GPC)**

As massas molares dos polímeros ( $M_n$  e  $M_w$ ) e a dispersidade relativa da massa molar foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência com colunas de exclusão de tamanho (CLAE-GPC). O equipamento foi o HPLC Waters 1515, acoplado a uma bomba isocrática e equipado com duas colunas Progel g 1000 HXL e Progel g 2000 HXL de 30 cm x 7.8 mm acoplados a detectores de índice de refração Waters 2414 (40 °C) e ultravioleta ( $\lambda = 210$  nm e 254 nm) Waters 2487. A fase móvel empregada foi THF a 40 °C. A curva de calibração foi construída empregando-se padrões de poliestireno e as massas molares das poli( $\epsilon$ -caprolactonas) foram multiplicadas pelo o fator de correção 0,56, o qual é específico para a poli( $\epsilon$ -caprolactona).

#### **4.1.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CED)**

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (CED) foram realizados em um equipamento Netzsch, modelo CED 204 F1. A massa de 4 a 6 mg de polímero foram submetidas às curvas de aquecimento, partindo-se da temperatura ambiente até 150 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min, seguido de resfriamento até -120 °C com 5 min de isoterma e novo aquecimento até 150 °C.

#### **4.1.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ**

As análises de difração de raios X de pó das poli( $\epsilon$ -caprolactonas) (PCL) foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu XRD 6000 operando a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å) e foram coletados a 1 $^\circ$ .min $^{-1}$  (em  $2\theta$ ). Pó de silício foi empregado como padrão interno.

#### 4.1.10 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

As análises de difratometria de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Ventur equipado com detector de área Photon 100, duas fonte de radiação monocromáticas de Mo-K $_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e dispositivo Kryoflex II. Os monocristais foram selecionados e depositados em óleo mineral com o auxílio de uma espátula sob fluxo de nitrogênio gasoso. O monocristal foi congelado a 100 K para reduzir a difração térmica e evitar sua degradação. Os dados foram processados usando o programa APEX2, e sua estrutura foi determinada pelo programa SHELXS e refinada pelo método dos mínimo-quadrado com matriz completa<sup>80</sup>. Os átomos diferentes do hidrogênio foram resolvidos por parâmetros térmicos anisotrópicos. As estruturas ORTEP foram desenhadas utilizando os programas ORTEP 3.0 e/ou Mercury 3.0.

## 4.2. REAGENTES E SOLVENTES

Os solventes empregados nas sínteses, a saber: tolueno, hexano, tetraidrofurano e isopropanol foram purificados por métodos padronizados<sup>81</sup>, secos e destilados sob atmosfera de N<sub>2</sub> imediatamente antes do uso. Os solventes diclorometano e metanol foram empregados na precipitação e caracterização dos polímeros conforme recebidos (TABELA 4). O tetraidrofurano (Tedia) empregado na análise de GPC possui grau HPLC/espectroscópico, sem o estabilizante BHT. Os solventes deuterados clorofórmio (CDCl<sub>3</sub>) e tolueno-D<sub>8</sub> foram fornecidos pela Aldrich e contém 0,1% de tetrametilsilano.

**TABELA 4.** RELAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES EMPREGADOS NESTE TRABALHO

Reagente/Solvente	Teor de Pureza / %	Fabricante
Tolueno	99,5	Vetec
Hexano	99,8	Vetec
Diclorometano	99,5	Vetec
Clorofórmio	99,8	Vetec
Acetona	99,5	Vetec
Tetraidrofurano	99,5	Vetec
Isopropanol	99,7	Vetec
Neopentanol	99	Alphaesar
Cicloexanol	99	Aldrich
Metanol	95	Vetec
FeCl <sub>3</sub> anidro	98	Aldrich
FeCl <sub>2</sub> anidro	98	Aldrich
K metálico	99,8	Aldrich
Na metálico	99,8	Neon
ε-caprolactona	97	Aldrich
Brometo de potássio	99	Vetec
Tiocianato de amônio	97,5	Vetec
Sulfato ferroso amoniacal hexaidratado	98,5	Synth
Cloreto de tetrametilamônio	98	USB
Ácido nítrico	63	Merck
Ácido clorídrico	37	Vetec

### 4.2.1 PURIFICAÇÃO DO TOLUENO<sup>81</sup>

Em uma garrafa contendo 1 L de tolueno foram adicionados aproximadamente 4 g de fio de sódio metálico e após 5 dias o procedimento foi repetido, transferindo-se o tolueno para outra garrafa contendo a mesma quantidade de sódio metálico. Então, o solvente foi transferido para um balão de fundo redondo,

submetido a refluxo sobre 2 g de sódio metálico e benzofenona até coloração azul marinho, em seguida o solvente foi destilado.

#### **4.2.2 PURIFICAÇÃO DO HEXANO<sup>81</sup>**

Em uma garrafa contendo 1 L de hexano foram adicionados aproximadamente 5 g de cloreto de cálcio anidro. Após 2 dias, o solvente foi transferido para outra garrafa, adicionando-se mais 5 g de  $\text{CaCl}_2$  anidro. Em seguida, o solvente foi filtrado, e recebeu a adição de 2 g de fio de sódio metálico, e ficou em repouso por mais 2 dias e após este período o procedimento com o sódio foi repetido. O hexano foi destilado sob 10 g de hidreto de cálcio e o destilado foi coletado em um balão contendo 2 g de fio de sódio metálico e benzofenona. A partir desta mistura, o solvente foi redestilado e coletado imediatamente antes do uso.

#### **4.2.3 PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO (THF)<sup>81</sup>**

Uma garrafa contendo 1 L de tetraidrofurano recebeu a adição de 10 g de sulfato ferroso para reduzir a presença de peróxidos. Após uma semana, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de KOH, onde permaneceu em repouso por 3 dias. O solvente foi novamente filtrado e transferido para outra garrafa contendo 4 g de fio de sódio metálico. Após 4 dias, o THF foi transferido para um balão e submetido a refluxo com sódio metálico e benzofenona e destilado imediatamente antes do uso.

#### **4.2.4 PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL (HOPr)<sup>81</sup>**

Aproximadamente 500 mL de isopropanol foram transferidos para um balão contendo 0,5 g de sódio metálico em pedaços. O solvente foi submetido a refluxo até consumo total do sódio e destilado em seguida. O destilado foi coletado em outro balão contendo 3 g de hidreto de cálcio, e foi redestilado e armazenado sob atmosfera inerte para o uso.

#### 4.2.5 PURIFICAÇÃO DO CICLOEXANOL (HOCy)<sup>81</sup>

Aproximadamente 500 mL de cicloexanol foram transferidos para uma garrafa contendo 10 g de sulfato de sódio anidro. Após 24 h dias, o solvente foi filtrado e transferido para um balão contendo 2 g de sódio metálico em pedaços e submetido a refluxo até consumo total do sódio metálico, então foi destilado e armazenado sob atmosfera inerte para uso.

#### 4.2.6 PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE POTÁSSIO (35 % EM ÓLEO MINERAL)<sup>81</sup>

Dentro de uma “glove box”, transferiu-se 5,3 g da suspensão de KH em óleo mineral para um balão de Schlenk de 125 mL, onde foram adicionados 35 mL de hexano anidro. O sistema foi submetido à agitação magnética por 10 min. Em seguida, deixou-se a suspensão em repouso e após completa decantação do sólido branco, a solução sobrenadante foi retirada sob vácuo com auxílio de uma cânula de teflon. Este procedimento foi repetido três vezes. O sólido foi seco sob vácuo, obtendo-se aproximadamente 2,5 g de KH purificado.

#### 4.2.7 PURIFICAÇÃO DO TETRAISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO(IV)

A destilação do tetraisopropóxido de titânio,  $Ti(OPr^i)_4$ , foi realizada a sob pressão reduzida, coletando-se a fração que destilou a 58°C. O líquido incolor obtido foi armazenado sob atmosfera inerte para uso posterior.

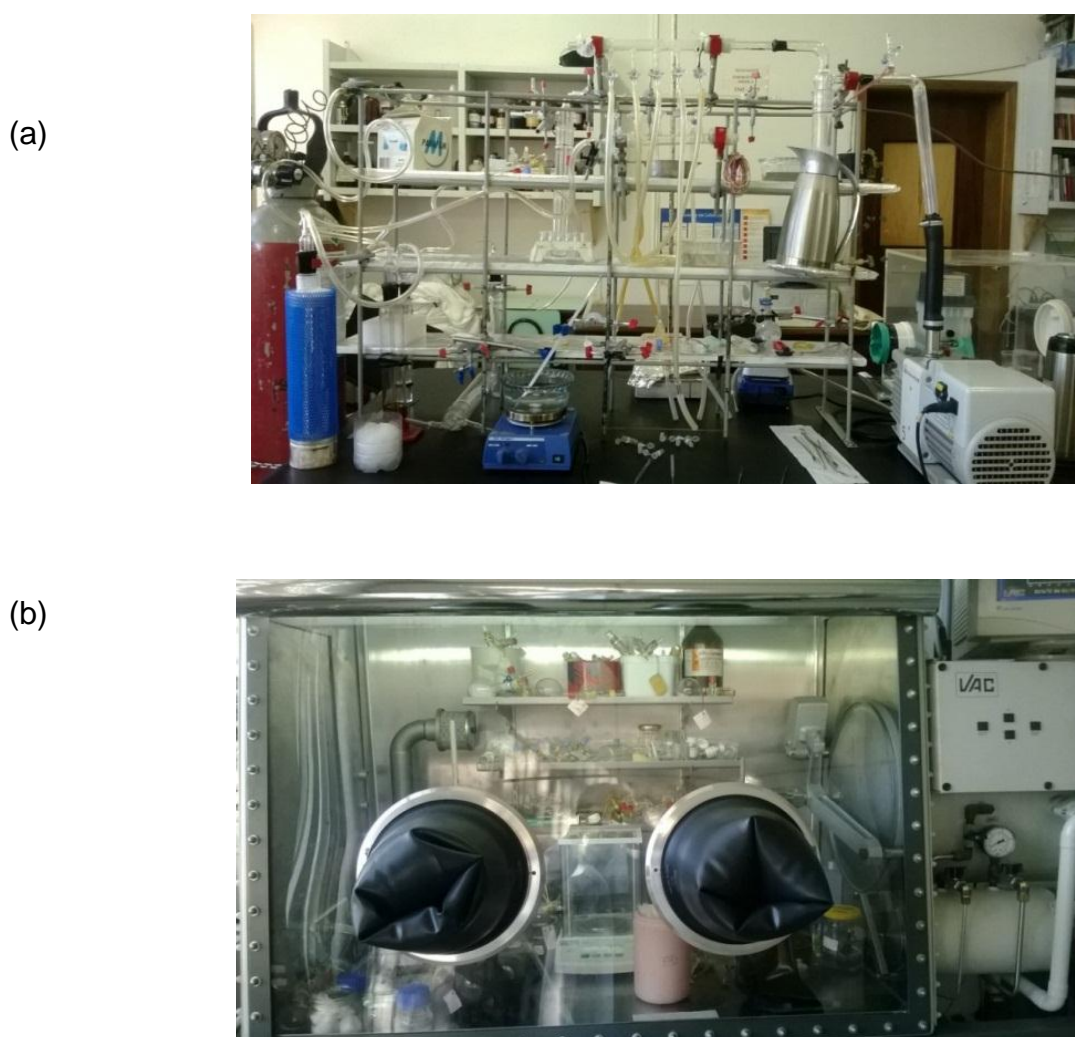
#### 4.2.8 PURIFICAÇÃO DA E-CAPROLACTONA ( $\epsilon$ -CL)

Aproximadamente 100 mL de  $\epsilon$ -caprolactona foram transferidas para um balão de Schlenk, contendo cerca 1g de  $CaH_2$ . O sistema permaneceu em agitação magnética durante 48 h. A seguir o sobrenadante foi removido sob atmosfera de  $N_{2(g)}$  e destilado sob pressão reduzida.

### 4.3. SÍNTESES

Todas as operações experimentais de síntese e da caracterização dos alcóxidos foram realizadas sob atmosfera de  $N_2$  (pureza 99,999%) ou sob vácuo de  $10^{-3}/10^{-4}$  Torr, obtido por bombas de vácuo Modelo RV5 da Edwards. As sínteses foram realizadas empregando-se técnicas de Schlenck e o preparo das amostras para análise foi realizado em “glove box” modelo VAC/NEXUS 2000 (

Figura 24a e b). O gás utilizado nas linhas de Schlenck foi resfriado a 77 K com  $N_2(l)$  para retirar traços de água.



**Figura 24.** Ilustração da (a) Linha de vácuo / gás inerte e (b) glove box Modelo VAC/NEXUS 2000, utilizadas neste trabalho.

### 4.3.1. PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DESCRITOS NA LITERATURA

#### 4.3.1.1. Preparação do isopropóxido de potássio (KOPr<sup>i</sup>)<sup>82</sup>

A reação de alcoólise empregando o potássio metálico ou KH previamente purificado, foi realizada a partir de uma suspensão de 2,5 g (62,5 mmol) de KH puro em 50 mL de hexano a 0°C em um banho de gelo/água ou a quantidade 1 g do metal alcalino sólido. A suspensão recebeu a adição, gota a gota, de um largo excesso de isopropanol (12 mL, 157 mmol) com agitação magnética. O consumo total de potássio metálico ou KH foi indicado pela formação de uma solução límpida, de coloração levemente amarelada. Depois do término da liberação do H<sub>2</sub>(g), o excesso de álcool e o solvente foram retirados sob vácuo. O sólido branco resultante foi seco sob vácuo, em banho de óleo a 80°C, por cerca de 8 h.

Rendimento médio de preparação: 95%.

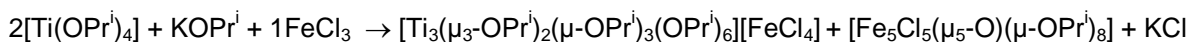
*IV (emulsão em óleo mineral, cm<sup>-1</sup>):* 1161 cm<sup>-1</sup>(m), 1118 cm<sup>-1</sup>(f), 968 cm<sup>-1</sup>(m), 817 cm<sup>-1</sup>(f), 445 cm<sup>-1</sup>(m).

#### 4.3.1.2. Preparação de [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPri)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>] (iniciador I) e [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>] (iniciador III)<sup>63</sup>

Uma mistura de 1,4 g (14,3 mmol) de KOPr<sup>i</sup> e 8,3 g (29,2 mmol) de [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>] em 60 mL de tolueno foi mantida sob agitação a 70 °C por 5 h, formando uma solução levemente amarelada, que recebeu a adição de uma suspensão de 2,6 g (16 mmol) de FeCl<sub>3</sub> em tolueno:isopropanol (10:1 / v:v). A mistura de reação permaneceu em agitação a 70 °C por mais 36 h, originando a uma suspensão castanho-amarelada. Após filtração, isolou-se 0,8 g de um sólido bege claro (KCl) que foi descartado. O filtrado límpido teve seu volume reduzido sob vácuo até cerca de 50 mL e resfriado a -20 °C. Após 4 dias, o sólido amarelo-claro [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPri)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>] (1,84 g, iniciador I) foi isolado por filtração, lavado com 10 mL de tolueno. O líquido-mãe teve seu volume reduzido sob vácuo até cerca de 40 mL e foi resfriado novamente a -20 °C, formando um sólido marrom [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>] (0,83 g, iniciador III). O produto amarelo-claro foi solubilizado em tolueno:isopropanol (2:1) e recebeu a adição de uma sobre camada de 15 mL de



hexano. Após um dia a solução resultante foi resfriada a 0 °C, rendendo 1,4 g de cristais amarelo-ouro que foram filtrados, secos sob vácuo e guardados para posterior utilização.



**Composto:**  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I)

Dosagem de ferro(III) (%): obtido, 5,0; calculado, 6,14

IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ): 622(m)  $\nu(\text{M-O})$ ; 949(m) e 1108(m)  $\nu(\text{C-O} - \mu\text{-OPr}^i)$ ; 1009(F)  $\nu(\text{C-O} - \text{OPr}^i)$ ;

Dados de célula unitária determinada por DRX de monocristal: triclinico, grupo espacial P-1( $n^{\circ}2$ ), Z = 2, a = 11,5757(7), b = 12,2737(5), c = 17,2193(10) Å.

**Composto:**  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (III)

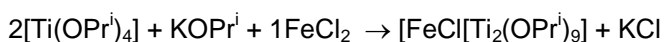
Dosagem de ferro(III) (%): obtido, 31,17; calculado, 29,62,

IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ): 622(m)  $\nu(\text{M-O})$ ; 949(m) e 1108(m)  $\nu(\text{C-O} - \mu\text{-OPr}^i)$ ; 1009(F)  $\nu(\text{C-O} - \text{OPr}^i)$ .

Dados de célula unitária determinada por DRX de monocristal: monoclinico, grupo espacial P2/n ( $n^{\circ}14$ ), Z = 2, a = 12,0545(3), b = 9,9249(2), c = 16,7733(5) Å.

#### 4.3.1.2. Preparação de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (iniciador II)<sup>83</sup>

Um balão de Schlenk contendo 40 mL de tolueno recebeu a adição de 1 g (10 mmol) de KOPr<sup>i</sup> e 5,8 g (20 mmol) de  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ . A mistura de reação foi aquecida a 70 °C por 5 h, resultando em uma solução amarelo pálida. Em seguida, foram adicionados 1,25 g (10 mmol) de FeCl<sub>2</sub> (anidro) sólido, mantendo o sistema em agitação a 40 °C por 48 h. A suspensão marrom clara foi filtrada, resultando em 0,98 g de um sólido bege claro (KCl) que foi descartado. Sobre a solução mãe foi adicionado 2 mL de isopropanol e em seguida, foi resfriada a -20°C. Após um dia, formou-se cristais marrons que foram filtrados, secos sob vácuo e guardados para uso posterior (m = 1,85 g).



IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ): 624(m)  $\nu(\text{M-O})$ ; 947(m) e 1108(F)  $\nu(\text{C-O} - \mu\text{-OPr}^i)$ ; 1010(F)  $\nu(\text{C-O} - \text{OPr}^i)$ .

*Dados de célula unitária determinada por DRX de monocristal:* Triclínico, grupo espacial P1(n°2), Z = 2, a = 9,8982(1), b = 10,1089(2), c = 21,5841(3) Å.

#### 4.3.1.3 Preparação de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeCl}_4]$ <sup>84</sup>

Uma mistura de 1,86 g (16,9 mmol) de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  em 15 mL (254 mmol) de etanol anidro foi adicionada a uma suspensão previamente preparada de 3,36 g (16,9 mmol) de  $\text{FeCl}_3$  anidro em 15 mL (254 mmol) de etanol anidro. Imediatamente após a mistura, uma suspensão amarelo-esverdeada se formou, e foi deixada sob agitação magnética por 3 h à 25°C. A seguir, a suspensão amarela foi filtrada e seca sob vácuo, resultando em um sólido amarelo escuro que foi transferido para um balão de Schlenk e seco sob vácuo por 1h.

*Rendimento médio de preparação:* 83%

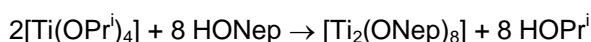
*Dosagem de Fe(%):* obtido, 19,67; calculado, 20,58

*IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ):* 1481  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1415  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_3)$ ; 946  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}_4\text{-N})$ ; 3030 a 2940  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_a(\text{CH}_3)$  e  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ); 1283  $\text{cm}^{-1}$   $\rho_r(\text{CH}_3)$ ;

*Far-IV (pastilhas de CsI):*  $\nu(\text{Fe-Cl})$  376 (F), 327(f), 139(f) e 114(f)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.1.4 Preparação de $[\text{Ti}(\mu\text{-ONep})(\text{ONep})_3]_2$ <sup>85</sup>

Uma massa de 7 g (24,6 mmol) de  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  foi dissolvida em 40 mL de tolueno. A seguir, a solução recebeu a adição de 9 g (102,3 mmol) de neopentanol dissolvidos em 10 mL de tolueno. O sistema permaneceu em agitação a 50°C por 24 h, resultando em uma solução incolor. A solução teve seu volume reduzido pela metade sob vácuo e foi resfriada a -20°C, após 24 h, os cristais incolores formados, foram filtrados, secos sob vácuo e armazenados para uso posterior (massa de produto = 2,35 g).



*Rendimento médio de preparação:* 76%

*IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ):* 484(f)  $\nu(\text{M-O})$ ; 1024(m) e 1099(m)  $\nu(\text{ONep})$ .

#### 4.3.1.5 Preparação de $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]^{75}$

Uma mistura contendo 1,30 g (10,2 mmol) de  $\text{FeCl}_2$  anidro em 10 mL de tolueno recebeu a adição de uma mistura de 15 mL de isopropanol (excesso) em 10 mL de tolueno. A mistura de reação ficou sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Após repouso de um dia, os cristais incolores em formato de agulha foram filtrados, secos sob vácuo, resultando em 1,80 g de produto.

*Rendimento médio de preparação: 48%*

*IV (emulsão em óleo mineral,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350(F)  $\nu(\text{OH})$ ; 1291(m) e 1264(m)  $\nu(\text{OPr}^i)$ ; 1143(m), 1191(m) e 1020(m)  $\nu(\text{C-O})$ ;*

#### 4.3.2. REAÇÕES DE AICOÓLISE DE $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I)

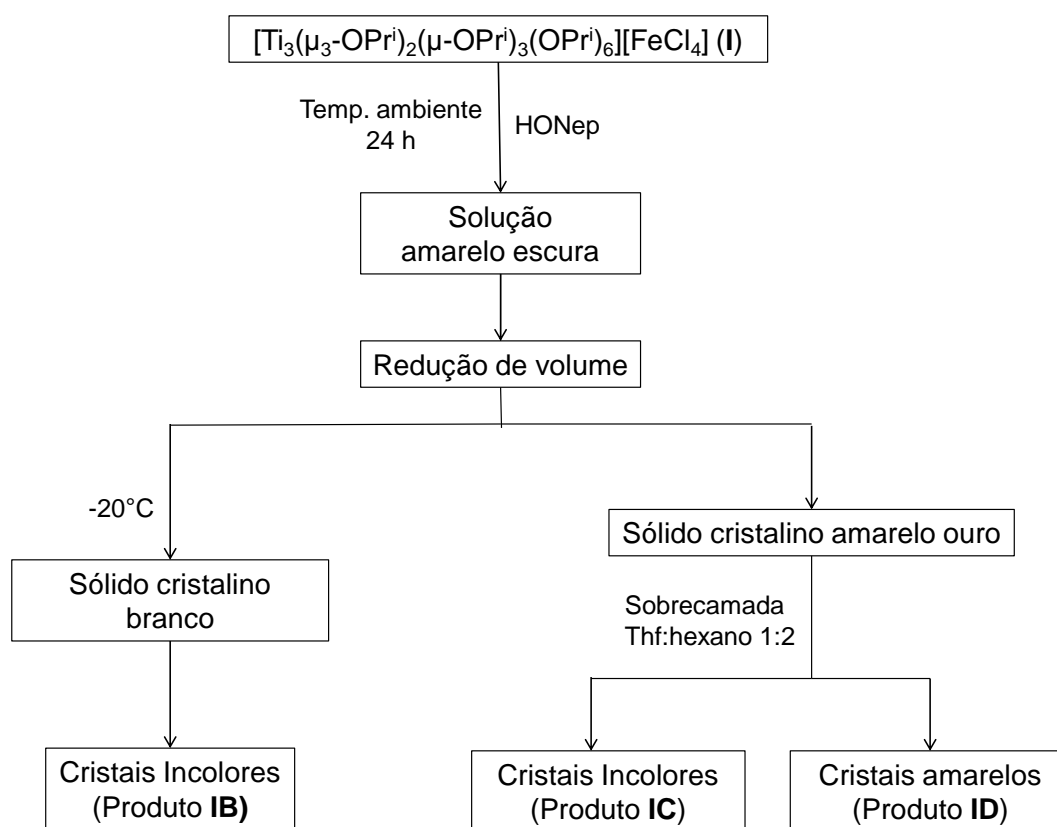
##### 4.3.2.1 Reação de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) com metanol

Em um balão contendo uma solução de 0,94 g (0,95 mmol) de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) em 30 mL de tolueno, foram adicionados 10 mL de metanol gota-a-gota. O sistema permaneceu sob agitação durante 24 h a 50 °C, formando um sólido amarelo que foi filtrado e seco sob vácuo (produto **IA**, 0,5 g). O filtrado teve seu volume reduzido e resfriado a -20 °C.

##### 4.3.2.2. Reação de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) com neopentanol

Em um balão de Schlenk foram solubilizados 1,29 g (1,20 mmol) de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  em 15 mL de tolueno. Esta solução recebeu a adição de uma solução de 3,45 g (39,2 mmol) de neopentanol em 15 mL tolueno. A solução amarela escura resultante ficou sob agitação por 24 h a 50 °C. A solução mãe teve seu volume reduzido em 10 mL e foi resfriada a -20 °C. Após

2 dias de repouso, os cristais incolores em forma de placas, foram filtrados e secos sob vácuo (Produto **IB**, 0,50 g, rendimento de 36% considerando a formulação  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ ). O filtrado teve seu volume reduzido e foi novamente resfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Após um dia formou-se um sólido amarelo, que foi isolado por filtração e recristalizado a partir de THF:hexano (1:2). Após filtração, foi isolado 0,20 g de uma mistura de cristais, uns incolores e outros amarelos (Produtos **IC** e **ID**), conforme o fluxograma da Figura 25.



**Figura 25.** Fluxograma da reação do  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (I) com neopentanol.

#### 4.3.2.3 Reação de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$ (I) com ciclohexanol

Em um balão de Schlenk foram solubilizados 2,35 g (2,37 mmol) de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  em 30 mL de tolueno. A solução amarela recebeu a adição de 2,5 mL (26,3 mmol) de ciclohexanol gota a gota. A mistura de reação permaneceu sob agitação a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, formando uma solução amarela escura, que foi filtrada e teve o solvente completamente removido sob vácuo. O sólido cristalino de cor amarelo escuro, foi redissolvido em 10 mL de THF e recebeu uma sobre camada de 20 mL de hexano. Após 72 h houve a

formação de 0,78 g de cristais de cor amarelo claro (Produto **IE**). Rendimento de síntese: 56% em relação a  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ .

#### 4.3.2.4. Reação de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) com $\text{NaB}(\text{Ph})_4$

Em um balão de Schlenk de 80 mL foi preparada uma solução de 0,4 g (1,16 mmol) de  $\text{NaB}(\text{Ph})_4$  em 15 mL de THF, sobre a qual foi adicionado lentamente 1,0 g (1,0 mmol) de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  solubilizado em 15 mL de THF. O sistema permaneceu sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a adição de uma sobre camada de 30 mL de hexano e após repouso de 48 h sobre a bancada, formou-se um sólido branco, que foi seco e filtrado sob vácuo (**IF**, 0,6 g).

### 4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA

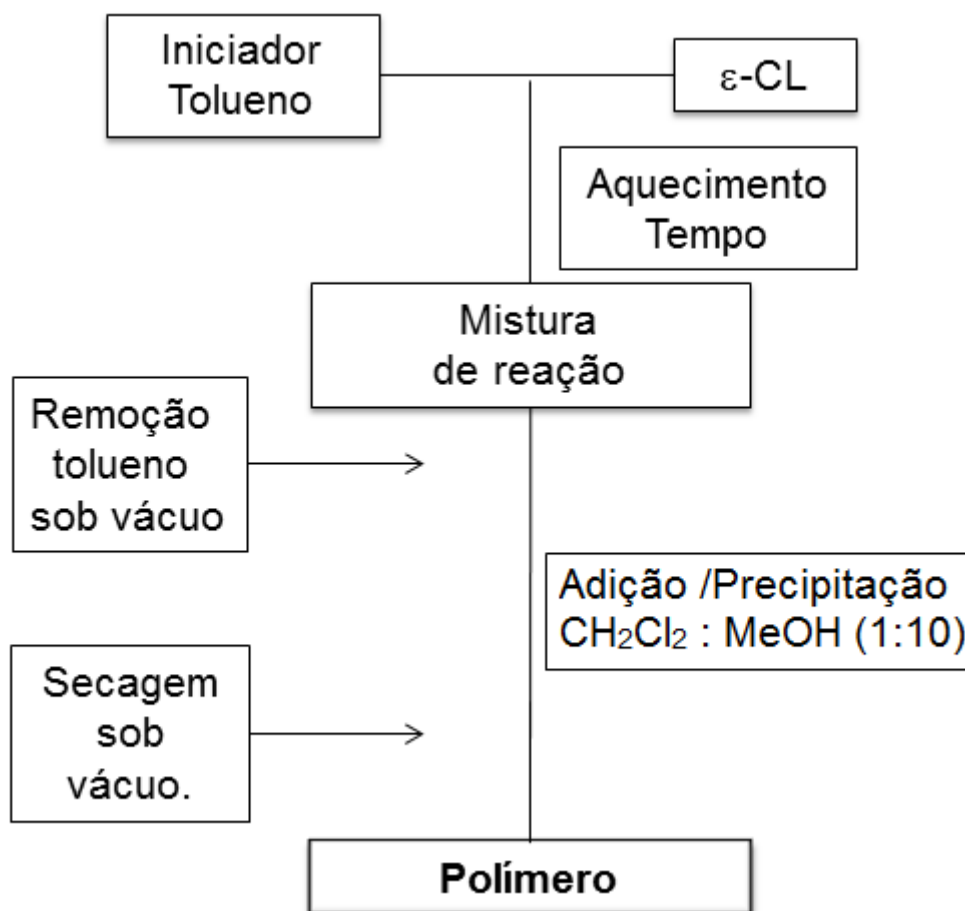
As reações de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) foram conduzidas em massa e em solução com tolueno. Os ensaios catalíticos foram realizados no mínimo em duplicata, variando-se a razão monômero/iniciador, a temperatura de 30 a 130 °C em tempos pré-estabelecidos. A proporção  $\epsilon$ -CL/Iniciador foi calculada com base na relação em quantidade de matéria do monômero por mol do iniciador.

Os compostos empregados neste trabalho como iniciadores da reação de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona e as condições de reação (polimerização em massa ou solução) a que foram submetidos estão sumarizados na Tabela 5.

#### 4.4.1 POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA EM SOLUÇÃO

Um tubo contendo 1 mL de  $\epsilon$ -caprolactona recebeu a adição de 1 mL da solução do iniciador com tolueno na concentração desejada e foi aquecido até a temperatura pré-determinada. Após o tempo desejado, o sistema foi aberto ao ar e resfriado até a temperatura ambiente. O sistema foi submetido a vácuo por 6 h para remoção do tolueno e retirada de uma alíquota para determinação da conversão

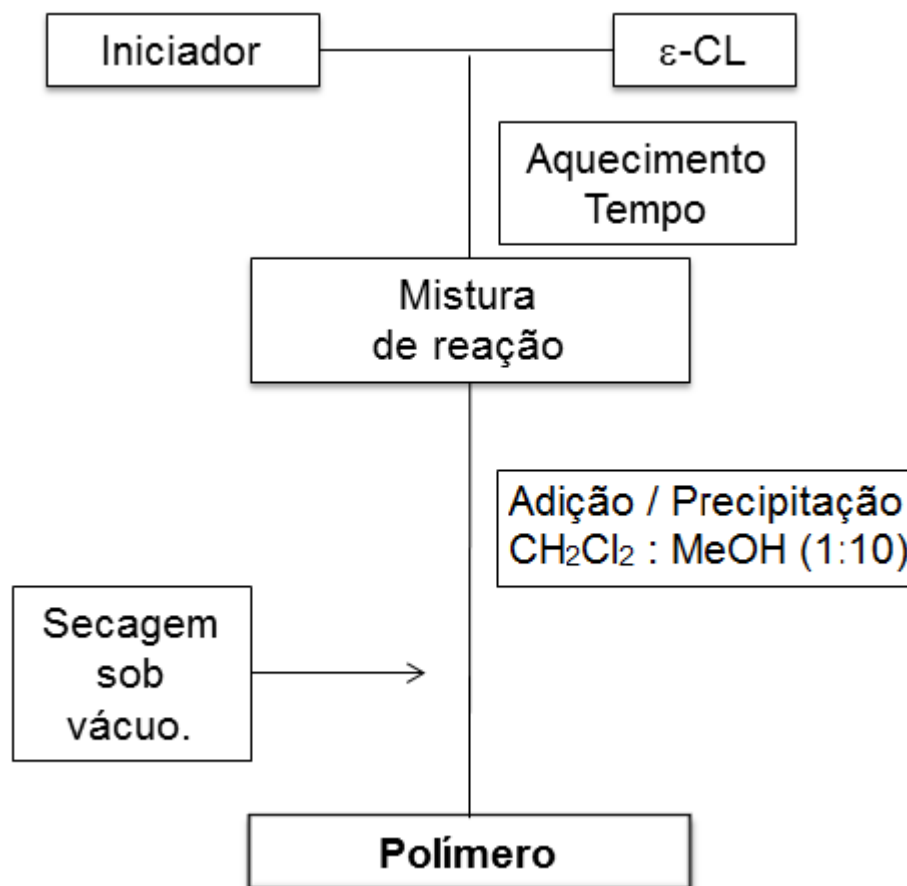
( $\alpha_c$ ). O polímero foi redissolvido em diclorometano e precipitado a partir da adição de metanol gelado na proporção metanol/tolueno de 10:1 (v/v). O sobrenadante foi removido com auxílio de uma pipeta de Pasteur e o sólido foi seca sob vácuo até massa constante.



**Figura 26.** Fluxograma da reação de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução.

#### 4.4.2 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA

Um tubo contendo 1,0 g do monômero  $\epsilon$ -caprolactona e uma quantidade de iniciador desejada foi aquecido na temperatura pretendida pelo tempo previamente estipulado. A seguir, o tubo foi aberto ao ar e resfriado até a temperatura ambiente. O produto foi dissolvido em 1 mL de diclorometano e precipitado a partir da adição de metanol gelado na proporção metanol/diclorometano de 10:1 (v/v). Após a remoção do sobrenadante, o produto foi seco sob vácuo até massa constante.



**Figura 27.** Fluxograma da reação de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa.

#### 4.4.3. PROCEDIMENTO PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS

Em um tubo de Schlenk foi adicionado 1 g do monômero  $\epsilon$ -CL, a quantidade de iniciador desejada e a seguir este, foi mergulhado num banho de óleo aquecido na temperatura previamente estipulada. Alíquotas foram retiradas do meio de reação em tempos pré-determinados de acordo com a velocidade de conversão do monômero ( $\alpha_c$ ) durante a polimerização, armazenadas a 0 °C, dissolvidas em 0,5 mL de  $\text{CDCl}_3$  e analisadas por RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz).

Após o término da reação, o tubo foi aberto ao ar e resfriado até a temperatura ambiente. O produto restante no tubo foi dissolvido em 1 mL de diclorometano e precipitado a partir da adição de metanol gelado na proporção metanol/diclorometano de 10:1 (v/v). Após a remoção do sobrenadante, o produto foi seco sob vácuo até massa constante.

## 4.5 PARÂMETROS UTILIZADOS PARA AVALIAR O DESEMPENHO DOS INICIADORES E AS POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONAS) OBTIDAS

### 4.5.1 CÁLCULO DO RENDIMENTO DE POLIMERIZAÇÃO

O rendimento das reações de polimerização da  $\epsilon$ -CL foi calculado a partir da massa de monômero utilizada e da massa de polímero isolada, considerando 100% de conversão (Equação 2).<sup>86</sup>

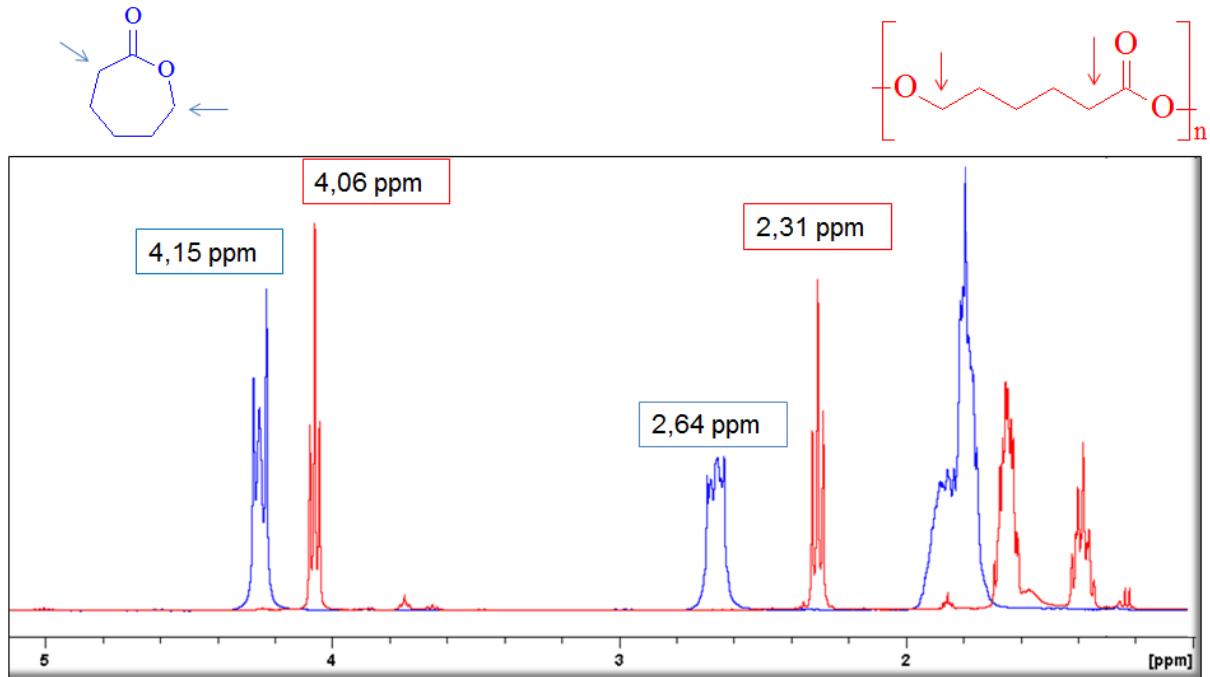
$$\text{Rendimento de polimerização (\%)} = \frac{\text{massa}_{PCL}}{\text{massa}_{\epsilon-CL}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

### 4.5.2 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO ( $\alpha_c$ )

A conversão ( $\alpha_c$ ) é calculada a partir da avaliação do consumo do monômero. Os valores das conversões ( $\alpha_c$ ), foram calculados pela relação entre os valores obtidos pela integração dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  monitorados em 2,64 ppm ( $\text{CH}_2$ ) do monômero e em 2,31 ppm ( $\text{CH}_2$ ) do polímero<sup>51</sup> (Figura 28), denotada pela Equação 3.

$$\alpha_c = \frac{I_{(2,31 \text{ ppm})}}{I_{(2,64 \text{ ppm})} + I_{(2,31 \text{ ppm})}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$





**Figura 28.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do monômero  $\epsilon$ -CL (vermelho) e do polímero PCL (azul).

#### 4.5.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR E DO PDI DAS PCL PREPARADAS

As moléculas de um polímero em uma dada amostra apresentam valores diferentes de massa molar, sendo estes valores distribuídos em torno de um valor médio. Assim, é calculado um valor médio, que depende da técnica de análise empregada (cromatografia, osmometria, viscosimetria e RMN de  $^1\text{H}$ ).

Há diversas formas de expressar a massa molar média, em função de qual aspecto da amostra se quer enfatizar.

Os dois principais valores de massas molares são: a massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) e massa molar ponderal ( $M_w$ ). O cálculo da  $M_n$  é baseado na média aritmética do número de moléculas ( $N_i$ ) de massa molar  $M_i$ , dado pela equação 4.<sup>86</sup>

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (\text{Eq. 4})$$

A massa molar numérica relativa média é tradicionalmente obtida através de osmometria ou da determinação do grupo terminal. A osmometria permite determinar as massas molares entre  $1 \times 10^4$  e  $1 \times 10^6$ , partindo-se de soluções diluídas de

polímero, onde mede-se a tendência em que o solvente apresenta em diluir a solução polimérica, através da lei de Van't Hoff. Já a determinação dos grupos terminais, é preciso a utilização de técnicas de grande precisão, como a RMN de  $^1\text{H}$ , para que permita a perfeita identificação dos sinais referentes ao grupo terminal e ainda, que o polímero apresente uma cadeia carbônica linear.<sup>86</sup>

Assim, para os complexos empregados neste trabalho, a técnica de RMN de  $^1\text{H}$  foi escolhida, pois permite a caracterização dos polímeros sintetizados, o cálculo da massa molar numérica relativa e a avaliação do mecanismo de polimerização a partir da identificação do grupo que finaliza a cadeia polimérica. Neste mecanismo o grupo alcóxido presente na molécula do iniciador é transferido para o polímero, ocupando uma das extremidades da cadeia polimérica como grupo terminal.

#### 4.5.3.1 Determinação da massa molar numérica ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) das PCL preparadas empregando-se iniciadores contendo isopropóxidos como ligantes

As massas molares ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) das amostras foram calculadas a partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dos polímeros (Figura 29). Neste cálculo foi considerada a relação das intensidades dos sinais em 2,31 ppm (**a**), referente aos hidrogênios ( $-\text{CH}_2-$ ) da unidade de repetição e 5,01 ppm (**f**), referente aos hidrogênios ( $-\text{CH}-$ ) do grupo isopropóxido terminal, pela equação:

$$M_n = \frac{I_{(a)}}{I_{(f)}} \times 114,14 \quad (\text{Eq.5})^{51}$$

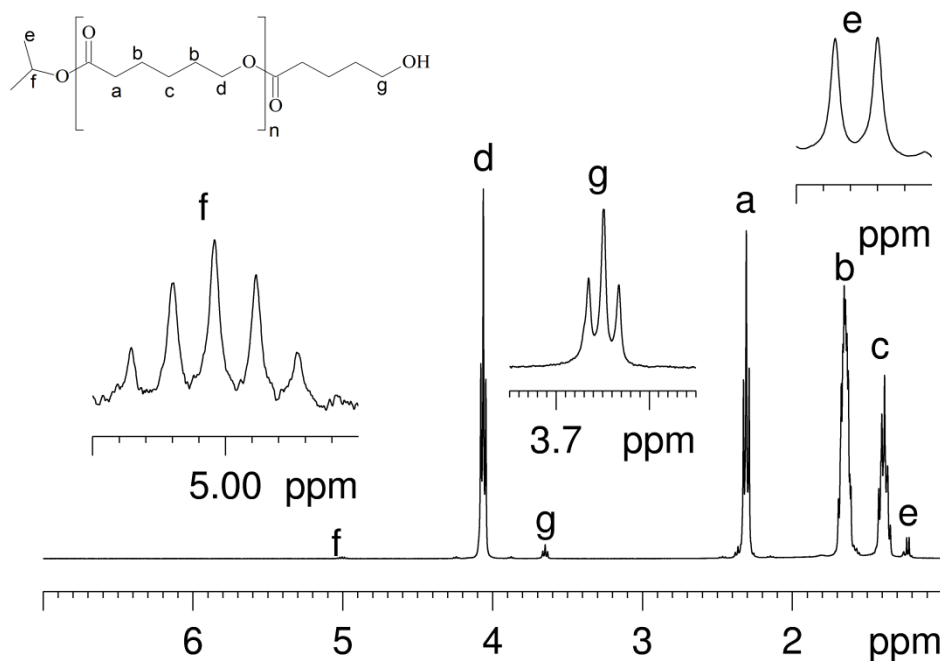
Onde:

$I_{(a)}$  = valor da integração do sinal em 2,31 ppm

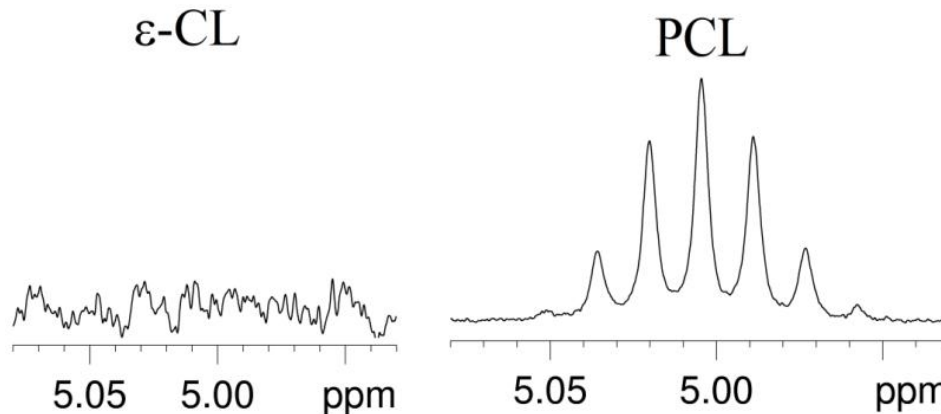
$I_{(f)}$  = valor da integração do sinal em 5,01 ppm

O valor 114,14 corresponde a massa molar do monômero

a)



b)



**Figura 29.**a) Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e b) destaque do aparecimento do sinal do grupo terminal em 5,01 ppm.

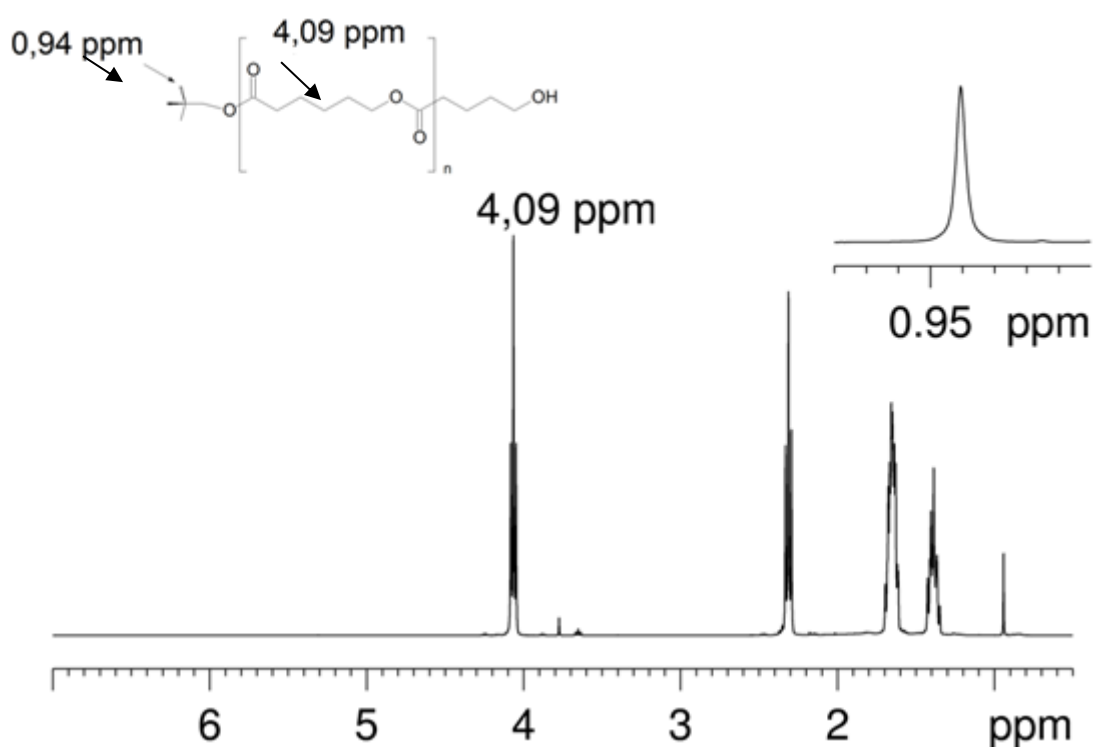
#### 4.5.3.2 Determinação das massas molares ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) das PCL preparadas empregando-se iniciadores contendo neopentóxidos como ligantes

O método empregado para calcular a massa molar numérica ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) das PCL obtidas com o iniciador  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) foi desenvolvido a partir da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , adaptando os cálculos empregados com os outros iniciadores contendo isopropóxidos para o espectro da PCL contendo neopentóxido como grupo terminal (Figura 30). O espectro apresenta um simpleto

em 0,94 ppm atribuído aos hidrogênios metílicos dos grupos  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$  do neopentóxido terminal. O cálculo das massas molares numéricas ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) foram realizados considerando-se a relação ente as intensidades dos sinais em e 4,09 ppm (**d**, referente aos hidrogênios  $(-\text{CH}_2-)$  da unidade de repetição) e 0,94 ppm (Equação 5).

$$M_n = \frac{I_{(4,09 \text{ ppm})}}{I_{(0,94 \text{ ppm})}} \times 114,14 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde 114,14, corresponde a massa molar da  $\epsilon$ -caprolactona



**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  da poli( $\epsilon$ -caprolactona) obtida com o produto **IB**.

#### 4.5.3.3 Determinação da massa molar teórica $M_n$ (teor.)

A massa molar teórica  $M_n$  (teor.) foi calculada segundo a Equação 7 e considera as quantidades de monômero de e iniciadores empregados no processo de polimerização.

$$M_n = M_{\varepsilon CL} \frac{[\varepsilon CL]}{[I]} \alpha_c + 60 \quad (\text{Eq.7})^{51}$$

Onde:

$M_{\varepsilon-CL}$  = a massa molar do monômero

$[\varepsilon-CL]$  = a concentração em quantidade de matéria do monômero

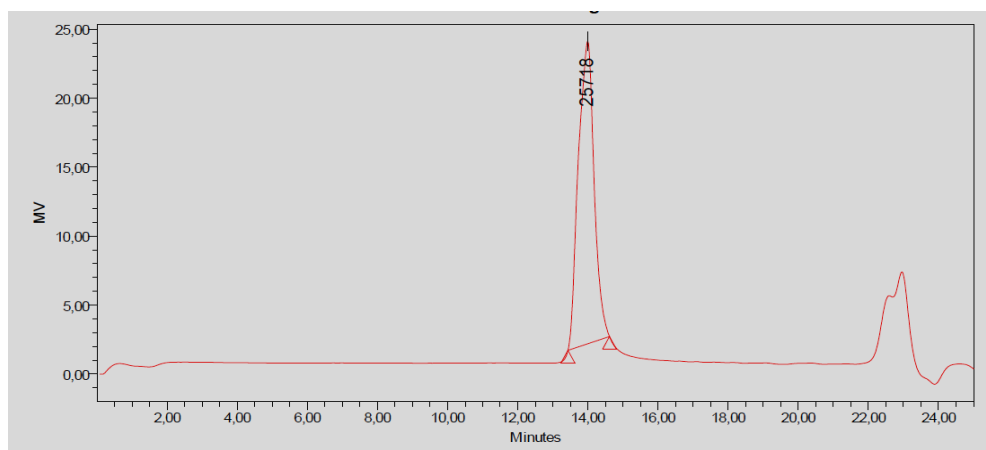
$[I]$  = a concentração em quantidade de matéria do iniciador

$\alpha_c$  = a conversão do monômero.

O número 60 é atribuído à massa do grupo terminal (OPr<sup>i</sup>) da cadeia polimérica.

#### 4.5.3.4 Determinação da massa molar numérica relativa ( $M_n$ (GPC)) e massa molar ponderal ( $M_w$ ) por GPC

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é baseada na exclusão dos diferentes tamanhos das cadeias poliméricas, que ocorre através dos poros existentes no recheio da coluna cromatográfica<sup>86</sup>. Assim, moléculas maiores são excluídas da coluna em tempos de retenção menores que as moléculas pequenas. No caso das PCL, as amostras foram analisadas pelo método da calibração universal, no qual os volumes de eluição de cada amostra foram comparados a padrões de poliestireno monodisperso e massa molar conhecida. Uma vez obtido os valores das massas molares, estes foram corrigidos aplicando um fator de correção de 0,56<sup>79</sup>. A Figura 31 mostra um cromatograma típico para as PCL obtidas neste trabalho.

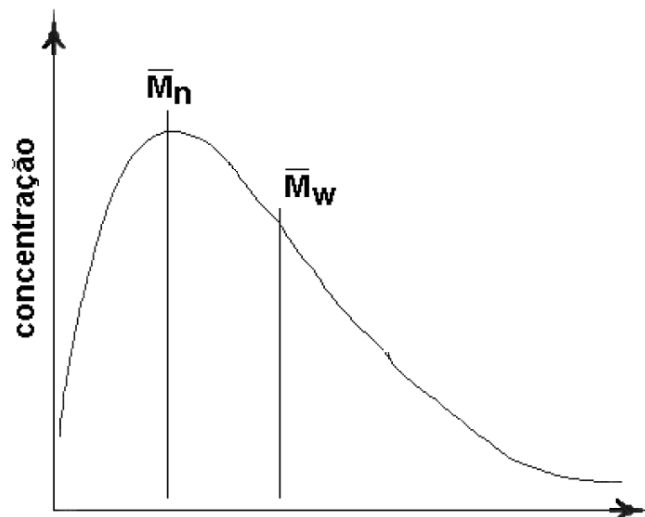


**Figura 31.** Cromatograma típico para as amostras obtidas neste trabalho, evidenciando a banda da PCL (maior intensidade) e resíduo de monômero (menor intensidade). A figura apresenta um cromatograma de um ensaio que não teve 100% de conversão do monômero a polímero.

A massa molar ponderal média ( $M_w$ ) é calculada a partir da relação entre da fração molar ( $w_i$ ) das moléculas com massa molares ( $M_i$ ) de acordo com a equação 8.

$$M_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (\text{eq. 8})^{86}$$

A técnica mais utilizada para a determinação da massa molar ponderal é o espalhamento de luz. Essa técnica depende da quantidade de luz espalhada pelas moléculas do polímero dispersas no meio, onde é medida a intensidade de luz difundida. Por sua vez, essa técnica depende que as moléculas do polímero sejam pequenas ( $< 1/10$  do comprimento de onda da radiação incidente) e que as moléculas do polímero apresentem massa molares superiores a  $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A Figura 32 mostra uma curva cromatográfica genérica com as respectivas posições onde são retirados os valores de ( $M_n$  (GPC)) e  $M_w$ .



**Figura 32.** Curva cromatográfica genérica com as respectivas posições dos valores de  $M_n$  e  $M_w$ . Reproduzido de Lucas e colaboradores<sup>86</sup>.

#### 4.5.3.5 Determinação da dispersidade relativa da massa molar (PDI)

Os valores de dispersidade relativa da massa molar indica quão dispersa é a amostra polimérica e pode ser calculada pela relação entre as massas molares ponderal ( $M_w$ ) e relativa equação 9:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Eq. 9})^{86}$$

Assim, os valores de PDI serão maiores quanto mais heterogêneos for a distribuição de massas molares formando polímeros polidispersos. Quando um material polimérico apresenta um valor de PDI que tende ao valor unitário, este é denominado monodisperso<sup>86</sup>.

#### 4.6. ESTIMATIVA DO NÚMERO DE ALCÓXIDOS ATIVOS ( $N_n$ )

Muitos alcóxidos apresentam, em solução, um equilíbrio químico entre espécies de diferentes nuclearidades. Estes equilíbrios tem sido relatados em  $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_2(\text{OEt})_4(\mu\text{-Cl})]_2\text{Mg}(\mu\text{-Cl})_2$ ,  $[(\text{diglyme})\text{NaW}_2\text{H}(\text{OPr}^i)_8]$ ,  $[(\text{dme})\text{Na}_2\text{Ce}(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2]^{87}$ . A formação de uma espécie em detrimento de outra, depende da natureza do centro metálico, do volume estéreo dos ligantes alcóxidos, além de fatores como a concentração e a temperatura a qual a solução está sendo submetida.

Na tentativa de inferir sobre a nuclearidade dos iniciadores, Soum e colaboradores<sup>79</sup> propuseram um cálculo que permite fazer uma estimativa do número de cadeias poliméricas crescentes por molécula de iniciador ( $N_n$ ). O valor de  $N_n$  é obtido a partir da relação entre os valores de  $M_n$  (teor) e o valor de  $M_n$  obtido pelo GPC, conforme a Equação 10.

$$N_n = \frac{M_n(\text{teórico})}{M_n(\text{GPC})} \quad (\text{eq. 10})$$

Soum e colaboradores relataram esta abordagem para racionalizar a atividade de um alcóxido de lantânio(III),  $[\text{La}(\text{OPr}^i)_3]$ , na polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução de diclorometano / tolueno e inferir sobre a estrutura da espécie quimicamente ativa<sup>79</sup>. Nesse caso, os valores de  $N_n$  ficaram próximos a 2,4, sugerindo uma eficiência não quantitativa dos grupos  $-\text{OPr}^i$  existentes no alcóxido  $[\text{La}(\text{OPr}^i)_3]$ , atribuído a um equilíbrio entre espécies monoméricas e polinucleares presentes em solução. Este relato, contrapôs a ideia de que os isopropóxidos de lantanídeos(III) apresentassem estrutura definida com a fórmula geral  $[\text{Ln}_x(\mu_5\text{-O})(\text{OPr}^i)_y]$  em solução.

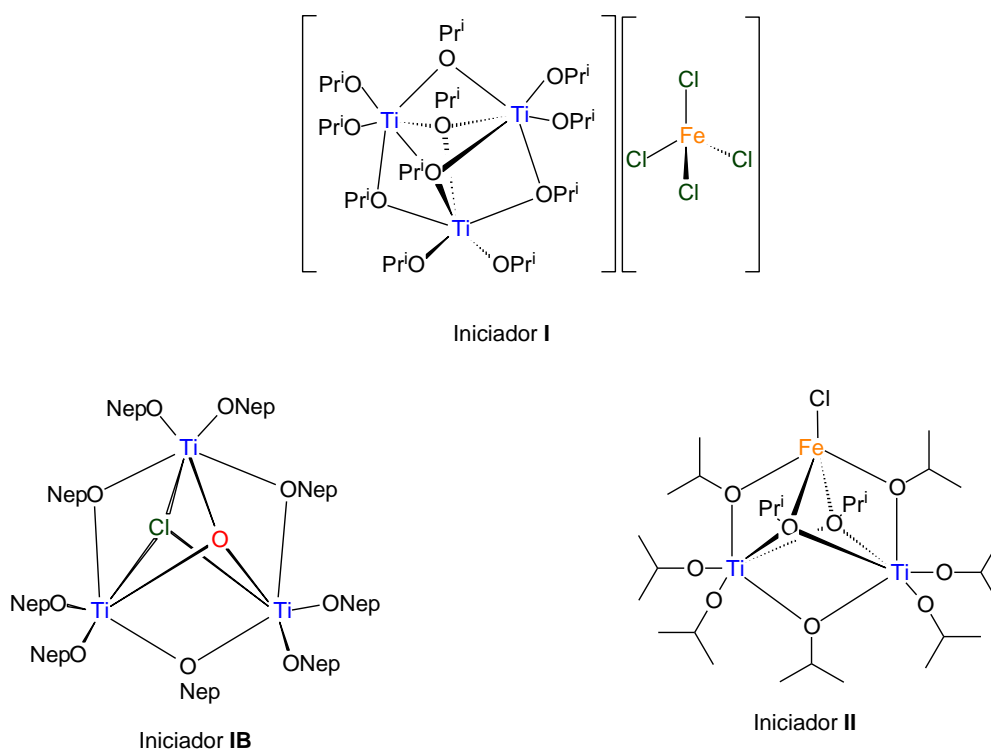
Kowalski e colaboradores mostraram que a atividade do isopropóxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ , é baseado no equilíbrio entre os agregados moleculares formados em solução<sup>88</sup>. O isopropóxido de alumínio é conhecido por apresentar várias formas de agregação, sendo que os trímeros ( $A_3$ ) e os tetrâmeros ( $A_4$ ) são as mais estáveis. Kowalski relata que, em uma solução de  $\text{C}_6\text{D}_6/\epsilon\text{-CL}$  e  $[\text{Al}] \leq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ocorre um equilíbrio entre as formas  $A_3$  e  $A_4$ , representado na Figura 33<sup>88</sup>.





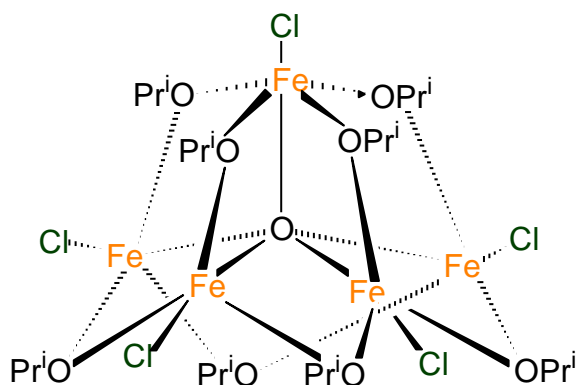
- i. o alcóxido iônico  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**)<sup>63</sup> que compreende um cátion trinuclear de titânio(IV) com ligantes isopropóxidos e o ânion tetracloroferrato como contra íon;
- ii. o alcóxido molecular  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) com ligantes neopentóxidos,
- iii. o alcóxido molecular  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (**II**),<sup>83</sup> que contém os metais de interesse (titânio e ferro) no mesmo arcabouço.

A Figura 34 apresenta as estruturas dos iniciadores **I**, **IB** e **II**. Os alcóxidos **I** e **II** já haviam sido anteriormente descritos por nosso grupo de pesquisa (Figura 23 e Figura 22) e o alcóxido **IB** foi preparado e caracterizado neste trabalho (Ver Seção 2.5).



**Figura 34.** Fórmulas estruturais dos iniciadores  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**),  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) e  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (**II**)<sup>63,83</sup>.

Em um estudo paralelo o alcóxido homonuclear de ferro(III),  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\text{OPr}^i)_8]$  (**III**) foi avaliado (Figura 35) como iniciador da polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona. Por possuir características estruturais distintas dos outros complexos, os resultados de polimerização da  $\epsilon$ -CL empregando **III** serão apresentados separadamente (Seção 2.5).



**Figura 35.** Fórmula estrutural do iniciador III.

Buscando avaliar o efeito do volume dos grupos orgânicos sobre a estrutura, a estabilidade e a reatividade dos alcóxidos trinucleares, foram realizadas reações de substituição dos grupos isopropóxidos por outros alcóxidos. Para tanto, o iniciador I foi submetido à reação de alcoólise em tolueno, com os álcoois metanol, neopentanol e cicloexanol (TABELA 5).

**TABELA 5.** ESTRUTURAS MOLECULARES DOS ÁLCOOIS EMPREGADOS NA REAÇÃO DE ALCÓOLISE DO INICIADOR I

	Álcoois primários		Álcoois secundários	
	Metanol	Neopentanol	Isopropanol	Cicloexanol
pKa	16	18	17	16

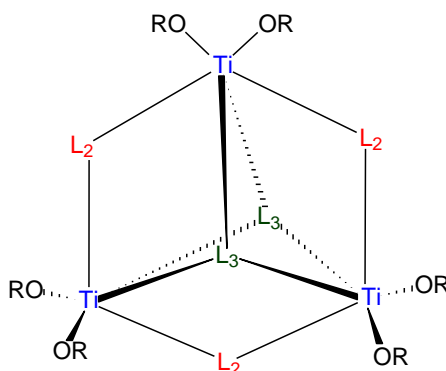
As reações de substituição dos grupos alcóxidos mostraram-se bastante complexas, envolvendo inclusive processos redox entre os álcoois adicionados e os centros de ferro(III). A caracterização dos produtos destas reações será apresentada na Seção 5.1, seguida dos ensaios para a ROP da  $\epsilon$ -CL. Destas reações apenas o alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) foi empregado na polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona, por possuir o arcabouço trinuclear desejado.

No corpo desta tese foram apresentados dados selecionados para a determinação das estruturas por difratometria de raios X e para os ensaios de preparação das PCL, incluindo os estudos cinéticos. Dados completos podem ser encontrados nos Anexos I e II.

## 5.1 REAÇÕES DE $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I) COM ÁLCOOIS

A relação entre o volume dos ligantes e a atividade para a polimerização de ésteres cíclicos ainda não é bem compreendida. Sabe-se que ela depende de fatores estéreos que influenciam no número de alcóxidos ativos e no comprimento e polidispersão da cadeia polimérica<sup>49</sup>. No entanto, os estudos realizados até o momento não permitem uma clara correlação entre o volume dos alcóxidos e os diferentes parâmetros que definem a qualidade do polímero.

Embora muitos alcóxidos polinucleares tenham sido descritos nas últimas 4 décadas<sup>89</sup>, o principal foco destes trabalhos tem sido na obtenção de espécies contendo diferentes metais. Vários estudos foram realizados com a unidade  $\text{Ti}_3$  em espécies homometálicas do tipo  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-L}_3)_2(\mu\text{-L}_2)_3(\text{OR})_y]$  (Figura 36), sendo  $\text{L}_3 = \text{O}$  ou  $\text{Cl}$ , com  $\text{L}_2 =$  carboxilatos do tipo  $\text{CHO}_2$ ,  $\text{MeCO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2$  e  $\text{OR} =$  alcóxido com  $y = 6$  ou  $8$ )<sup>59</sup>, onde o arcabouço trinuclear parece ser estabilizado pelo carboxilato em ponte. Estes sistemas têm sido estruturalmente bem caracterizados no estado sólido, no entanto pouco se sabe sobre o comportamento em solução e ainda não foram testados para a polimerização da  $\varepsilon\text{-CL}$ .



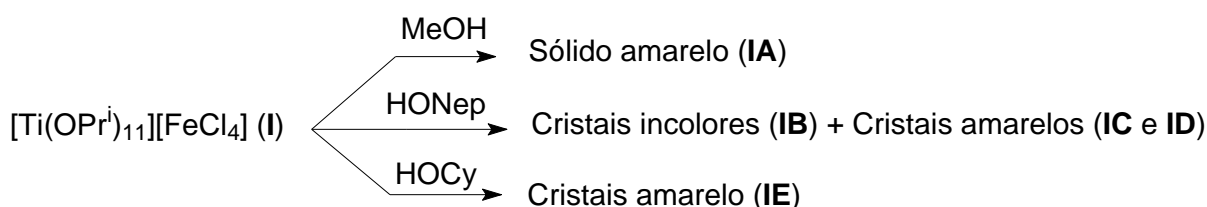
**Figura 36.** Estrutura genérica de alcóxidos trinucleares de titânio(IV) onde  $\text{L}_3 = \text{O}$  ou  $\text{Cl}$ ,  $\text{L}_2 = \text{CHO}_2$ ,  $\text{MeCO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2$  e  $\text{OR} = \text{-OPr}^i$ ,  $\text{-ONep}$ .<sup>59</sup>

Poucos estudos foram realizados quando o alcóxido polinuclear é homoléptico e nenhum trabalho sistemático envolvendo a substituição de alcóxidos em espécies trinucleares já formada foi realizado. Neste trabalho optamos por iniciar nossos estudos com  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I), por ser de fácil obtenção na forma cristalina. Os álcoois metanol (MeOH) e neopentanol (HONep) foram selecionados por possuírem volume estéreo bastante diferenciados. O neopentanol combina as propriedades dos ligantes isopropóxido

e do *terc*-butóxido. O hidrogênio  $\beta$ - presente nos isopropóxidos facilita a eliminação deste do alcóxido, podendo gerar iniciadores mais ativos em condições mais brandas<sup>59</sup>. A presença das 3 metilas no neopentóxido ainda aumenta a solubilidade do alcóxido em solventes orgânicos, introduzindo um impedimento estéreo em torno do centro metálico que dificulta a oligomerização.

O cicloexanol (HOCy), por sua vez, é um ligante praticamente inexplorado na química de alcóxidos, mas que recentemente permitiu o isolamento de espécies de vanádio(IV) binucleares em nosso laboratório<sup>90</sup> e tem evitado a formação de produtos insolúveis com ferro(III).

Os estudos de substituição dos alcóxidos foram realizados pela reação direta de alcoólise de **I** com o álcool desejado em tolueno. Os principais produtos destas reações estão sumarizados do Esquema 3.



**Esquema 3.** Produtos de alcoólise de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4] \text{ (I)}$ .

### 5.1.1. Reações de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4] \text{ (I)}$ com metanol

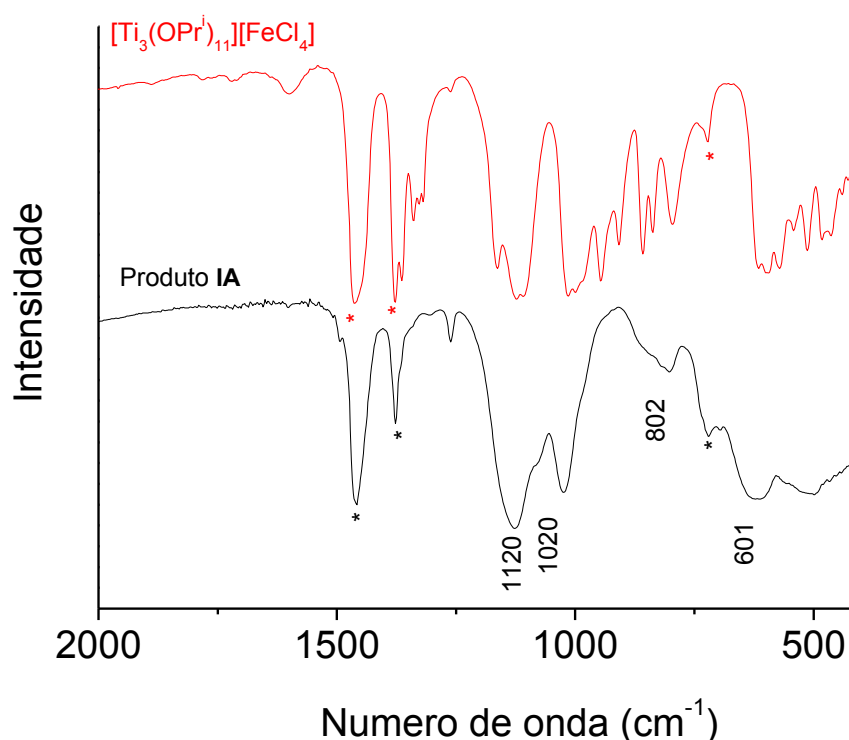
A reação de **I** com metanol (1:11) levou a formação de um sólido amarelo (produto **IA**) insolúvel em hexano, tolueno e THF.

#### *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho*

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica bastante utilizada na caracterização de alcóxidos, principalmente quando estes são preparados através de reações de alcoólise, por permitir uma clara distinção entre as vibrações características dos esqueletos carbônicos dos diferentes grupos R. Os espectros de IV de alguns alcóxidos permitem ainda identificar a presença de

alcóxidos terminais e em ponte ( $\mu$ -OR) entre centros metálicos, através da análise conjunta dos estiramentos  $\nu(\text{C-O})$  e  $\nu(\text{M-O})$ . No entanto, quando as estruturas são muito complexas, ou o alcóxido apresenta baixa simetria obtém-se espectros com bandas alargadas tornando a atribuição muito difícil.

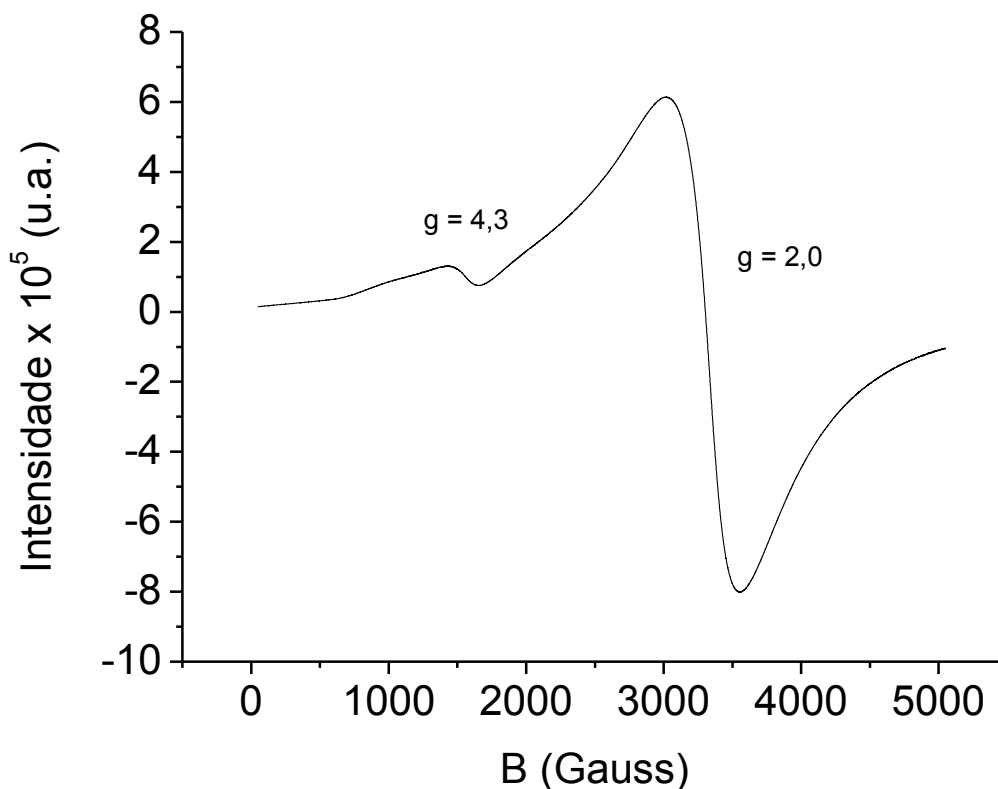
O espectro de FTIR de **IA** apresentou bandas em 1120, 1020 e 802  $\text{cm}^{-1}$  características do estiramento  $\nu(\text{OMe})$  e uma banda 601  $\text{cm}^{-1}$  característica de  $\nu(\text{Ti-O})$  em alcóxidos<sup>91</sup>, indicando que a troca de ligantes ocorreu. O perfil muito alargado das bandas sugere que o produto seja polimérico ou que se trate de uma mistura de compostos.



**Figura 37.** Espectros comparativos na região do infravermelho para o alcóxido **I** (vermelho) e o produto **IA** (preto), em emulsão com óleo mineral (bandas destacadas com \*) obtidos em KBr.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foi empregada a fim de determinar a presença de espécies paramagnéticas no produto **IA**. Análises de RPE foram conduzidas para o produto **IA** a temperatura ambiente e a 77 K (Figura 38). O espectro de RPE apresentou sinais alargados em  $g = 2,0$  e  $4,3$  atribuídos a sítios de ferro(III) em simetria axial e ambiente rômico, respectivamente. Isto indica que o ferro(III) não foi eliminado da estrutura do

produto **IA**. A presença de sinais alargados indica uma possível mistura de espécies químicas com diferentes estruturas.



**Figura 38.** Espectro de RPE para o produto **IA** em solução de tolueno a 77 K.

Por ser pouco solúvel nos solventes testados o produto **IA** foi descartado. A solubilidade do alcóxido é um requisito importante para aplicação na polimerização da  $\epsilon$ -CL via mecanismo de coordenação-inserção<sup>11</sup>.

### 5.1.2 Reações de $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (I) com neopentanol

As reações de substituição dos isopropóxidos ( $OPr^i$ ) de **I** por neopentóxidos ( $ONep$ ) foram realizadas em solução de **I** com tolueno adicionando-se quantidades estequiométricas de  $HONep$  (1:11) e, em uma segunda reação, com um excesso de

4 vezes de álcool (1:44), para garantir que o equilíbrio fosse deslocado para formação dos produtos. De ambas as reações foram isolados cristais incolores (Produto **IB**). Para a reação conduzida em quantidades estequiométricas, foi observado um rendimento de 36%, enquanto para aquela conduzida com excesso de álcool, um rendimento de 38% foi observado.

Após a remoção dos cristais incolores por filtração, ocorreu a precipitação de um sólido policristalino amarelo ouro a -20 °C. As tentativas de cristalização a partir da solução mãe não renderam cristais em tamanho e formato adequado para a determinação estrutural por difratometria de raios X de monocristal. Então, foi realizada a adição de THF, seguida de uma sobre camada com hexano (1:2), da qual foi isolado uma mistura de produtos cristalinos de cor amarelo ouro. Uma análise mais cuidadosa no microscópio óptico, mostrou que a mistura continha dois tipos de cristais, um incolor (Produto **IC**) e o outro amarelo-ouro (de maior quantidade) (Produto **ID**).

#### **5.1.2.1 Caracterização dos cristais incolores (Produto **IB**)**

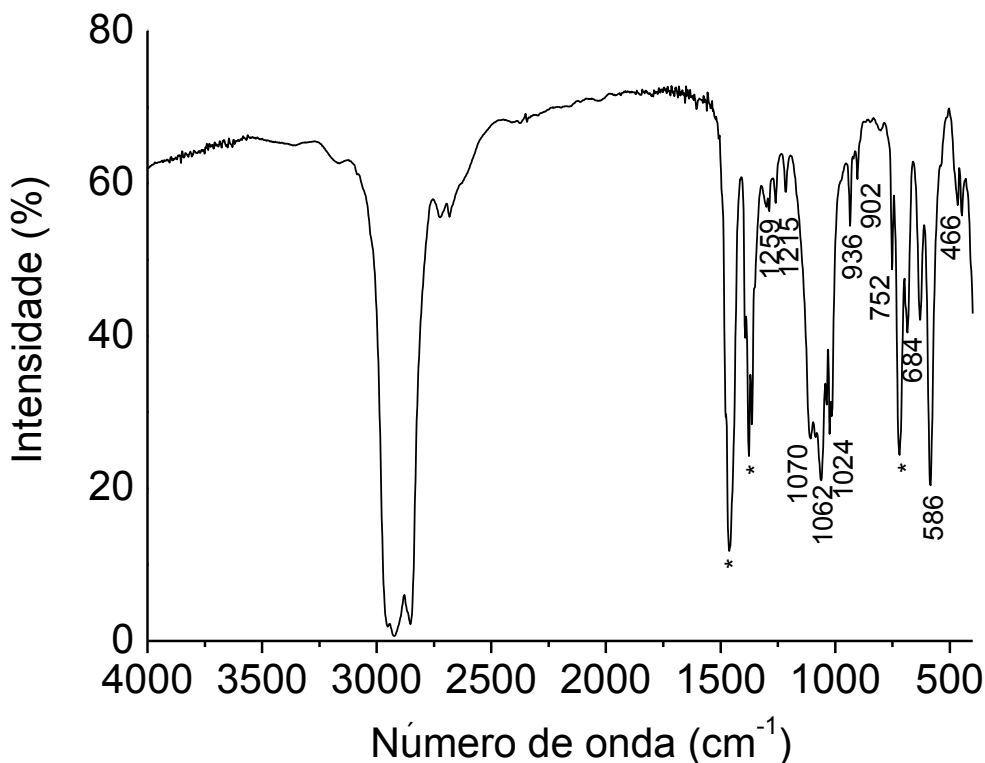
Os cristais incolores de **IB** apresentaram forma de blocos incolores e são instáveis ao ar. Os testes de solubilidade dos cristais incolores indicaram que o produto é solúvel em tolueno, hexano, diclorometano e insolúvel em THF e dimetoxietano (glyme).

#### *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho*

O espectro de absorção na região do IV registrado para o produto **IB** em emulsão com óleo mineral é apresentado na Figura 39. O perfil espectral registrado é característico de alcóxidos de titânio(IV), apresentando estiramentos  $\nu(\text{Ti-O})$  na faixa entre 628 e 466  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>92</sup> A comparação do espectro de **IB** com o registrado para o material de partida,  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**) (Figura 40), sugere a completa substituição dos grupos isopropóxidos por neopentóxidos devido ao desaparecimento de bandas em 949, 1009 e 1109  $\text{cm}^{-1}$  e ao aparecimento de



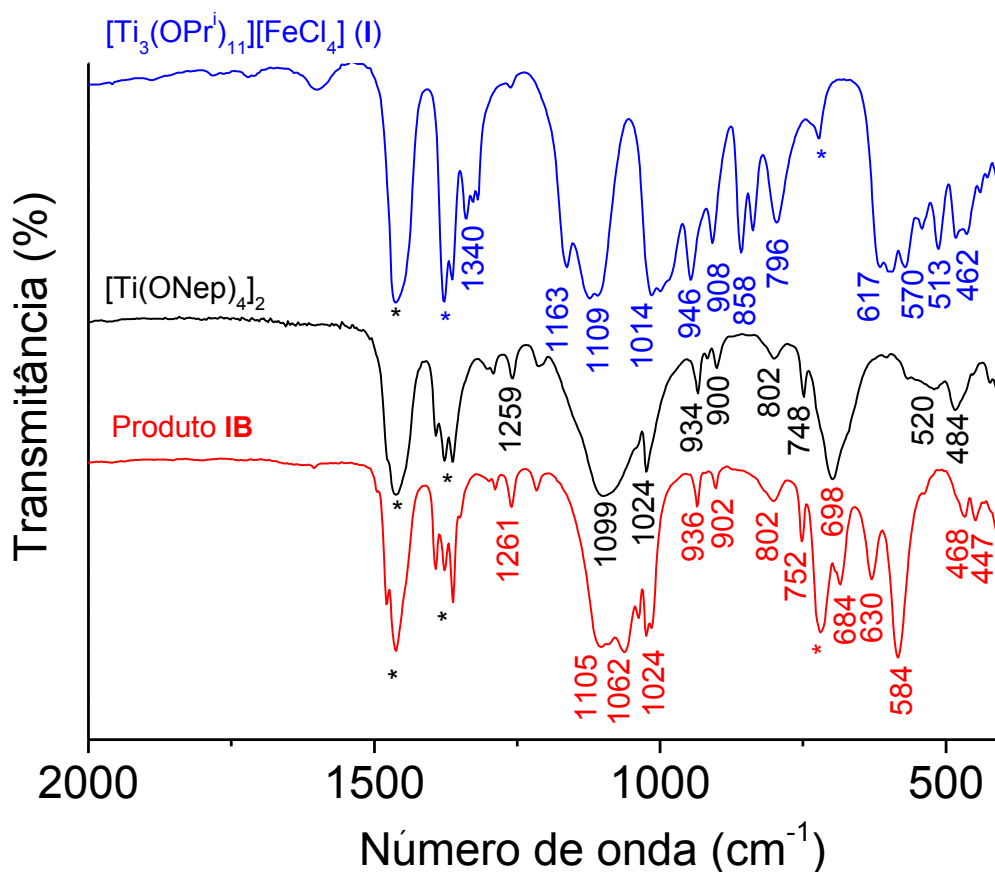
bandas em 936, 1024, 1062 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 40 e Tabela 6). As bandas de intensidade forte na região de 1385 e 1365  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos do esqueleto carbônico do grupo neopentila.



**Figura 39.** Espectro na região do infravermelho registrado para os cristais incolores (produto **IB**) em emulsão com óleo mineral (bandas marcadas com \*).

A ausência de sinal no espectro de EPR registrado para os cristais incolores (**IB**) no pó pulverizado a temperatura ambiente e a 77 K, juntamente com a ausência de coloração dos cristais, nos levou a pensar em uma formulação que contivesse apenas titânio(IV). Inicialmente foi proposto que a unidade trinuclear pudesse ter sido rompida devido ao volume estéreo dos neopentóxidos.

O espectro de IV de **IB** foi comparado com o registrado para o alcóxido binuclear  $[\text{Ti}_2(\text{ONep})_8]^{85}$  (Figura 40 e Tabela 6). Esta espécie foi descrita por Boyle e colaboradores, incluindo a caracterização por difratometria de raios X de monocristal e foi preparada pela reação de alcoólise do  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  com neopentanol em tolueno.



**Figura 40.** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o produto **IB** (vermelho),  $[\text{Ti}(\text{ONep})_4]_2$  (preto) e  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4] (\text{I})$  (azul). As bandas marcadas com asterisco correspondem a absorções do óleo mineral.

**Tabela 6.** ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4] (\text{I})$ ,  $[\text{Ti}(\text{ONep})_4]_2$  E PRODUTO **IB**. VALORES EXPRESSOS EM  $\text{CM}^{-1}$

$[\text{Ti}_3(\text{OPr})_{11}][\text{FeCl}_4] (\text{I})$	$[\text{Ti}(\text{ONep})_4]_2$ <sup>85</sup>	Produto <b>IB</b>	Atribuição tentativa <sup>93</sup>
622	586, 484 e 466	447, 466, 586 e 628	$\nu(\text{Ti-O})$
949 e 1108	-	-	$\nu(\text{C-O})_{\mu\text{-OPri}}$
1009	-	-	$\nu(\text{C-O})_{\text{OPri terminal}}$
-	1381 e 1361	1385 e 1364	$\nu(\text{C-C})_{\text{Neopentila}}$
-	1024, 1099 e 934	1062, 1024 e 936	$\nu(\text{C-O})_{\text{ONep}}$
-	684 e 752	686 e 752	$\nu(\text{Ti-O-Ti})_{\mu\text{-ONep}}$

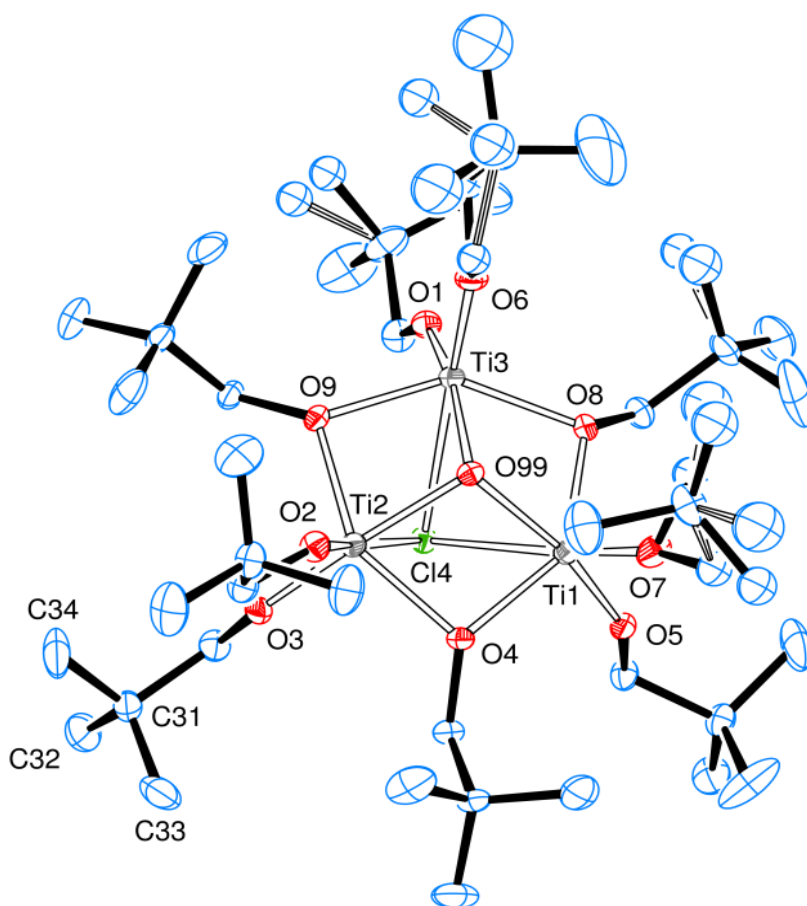
A comparação dos espectros de **IB** com o espectro de **I** e de  $[\text{Ti}_2(\text{ONep})_8]$ , evidenciou que este não se tratava de nenhum dos dois compostos. O produto **IB** apresentou apenas duas bandas adicionais em 447 e 628  $\text{cm}^{-1}$ , região característica dos estiramentos  $\nu(\text{C-O})$  e  $\nu(\text{Ti-O})$ , o que evidenciou a obtenção de um produto de maior complexidade que o binuclear descrito por Boyle.

### *Difratometria de raios X de monocristal*

A análise de **IB** por difratometria de raios X de monocristal confirmou a substituição de todos os isopropóxidos por neopentóxidos e revelou a completa segregação dos diferentes metais. A estrutura molecular de **IB** é mostrada na (Figura 41). Os dados de refinamento da estrutura cristalina para o produto **IB** encontram-se na TABELA 7 e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados na TABELA 8.

O produto **IB** é um alcóxido molecular de fórmula  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ . Este é compreendido por um arcabouço trinuclear em que os centros de titânio(IV) da unidade  $\text{Ti}_3$  estão ligados por 3 grupos neopentóxidos em ponte ( $-\mu$ ), por um grupo oxo ( $\text{O}^{2-}$ ) e um cloro em ponte ( $-\mu_3$ ) apicais (acima e abaixo do plano formado pelos centros de titânio). As esferas de coordenação dos titânios são completadas por dois grupos neopentóxidos terminais.

A estrutura determinada para **IB** havia sido relatada por Boyle e colaboradores<sup>85</sup>, em um rendimento baixíssimo que não pode ser determinado. Naquele sistema, o complexo foi isolado na tentativa de preparar o  $\text{Ti}(\text{ONep})_4$  pela reação de  $\text{TiCl}_4$  com  $\text{NaONep}$  em tolueno a 0 °C. Embora a reação pudesse usar a eliminação de sal como força motriz, os autores relatam a obtenção de um sólido laranja de composição desconhecida como produto majoritário. A causa da formação do oxoalcóxido não foi abordada na discussão do trabalho.



**Figura 41.** Representação ORTEP de da estrutura molecular de  $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6] \cdot \text{tolueno}$  (**IB**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados apenas com átomos não-hidrogenóides e englobam 50% de probabilidade de deslocamento.

O arcabouço trimetálico de **IB** forma um triângulo equilátero, possuindo distância média entre os átomos de titânio (Ti...Ti) igual a 3,045 Å muito similar as encontradas na unidade catiônica  $[Ti_3(OPr^i)_{11}]^+$  de **I** e de  $[\{Ti_3(OPr^i)_{11}\}][\{Sn_2I_6(OPr^i)_3\}_2]$ <sup>94</sup> (próximas a 3,08 Å). Os ângulos de ligação ao redor dos centros metálicos em **IB** indicam uma geometria octaédrica distorcida, apresentando ângulos diedrais de 142,14° (O5-Ti1-O8) e ângulos centrais próximos a 100° (O4-Ti1-O7; 100,3°).

**TABELA 7.** DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO **IB**  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]\cdot\text{TOLUENO}$ .

	Produto <b>IB</b>
Fórmula empírica	$\text{C}_{45}\text{H}_{99}\text{Cl}_4\text{O}_{10}\text{Ti}_3\cdot\text{C}_7\text{H}_8$
Massa molar/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1071,52
Forma / cor	Bloco / Incolor
Dimensões do cristal (mm)	0,75 x 0,55 x 0,35
Temperatura/K	100(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}_n(\text{no.7})$
a/ Å	15,2819(9)
b/ Å	13,4787(8)
c/ Å	15,4311(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97,214(2)
$\gamma/^\circ$	90
U/ Å <sup>3</sup>	3153,3(3)
Z	2
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,460
F(000)	1164
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å
Coeficiente de absorção	0.460 $\text{mm}^{-1}$
Faixa de coleta de dados (ângulo $\theta$ )	3,023 a 25,497 °
Faixa de coleta de dados (índices $h, k, l$ )	-18<h<18, -16<k<16, -18<l<18
Número de reflexões coletadas	113847
Número de reflexões independentes	11747
Reflexões com $I > 2\sigma_I$	11571
$R_1 (I > 2\sigma_I)$	0,038
$wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0,099
$R_1$ total	0,039
$wR_2$ total	0,100

**TABELA 8.** DISTÂNCIA (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**)

Distâncias de ligação (Å)		
Ti-( $\mu_3$ -O)	Ti(1)-O(99)	1,943(3)
	Ti(2)-O(99)	1,936(3)
	Ti(3)-O(99)	1,938(3)
Ti-( $\mu_3$ Cl)	Ti(1)-Cl(4)	2,754(10)
	Ti(2)-Cl(4)	2,8264(10)
	Ti(3)-Cl(4)	2,7906(10)
Ti-O( $\mu$ -OR)	Ti(1)-O(8)	2,040(3)
	Ti(2)-O(4)	2,027(3)
	Ti(1)-O(4)	2,033(3)
	Ti(3)-O(8)	2,038(3)
	Ti(2)-O(9)	2,038(3)
	Ti(3)-O(9)	2,033(3)
Ti-O(OR <sub>terminal</sub> )	Ti(1)-O(7)	1,774(3)
	Ti(2)-O(2)	1,788(3)
	Ti(2)-O(3)	1,794(3)
	Ti(3)-O(1)	1,792(3)
	Ti(3)-O(6)	1,779(3)
	Ti(1)-O(5)	1,794(3)
Ti...Ti	Ti(1)...Ti(2)	3,0575(10)
	Ti(1)...Ti(3)	3,0477(10)
	Ti(2)...Ti(3)	3,0505(10)
Ângulos		
<i>Ti-O(oxo)-Ti</i>	Ti(2)-O(99)-Ti(3)	103,87(12)
	Ti(2)-O(99)-Ti(1)	103,61(11)
	Ti(1)-Cl(4)-Ti(2)	66,43(3)
Ti- $\mu$ -Cl-Ti	Ti(1)-Cl(4)-Ti(2)	66,43(3)
	Ti(1)-Cl(4)-Ti(3)	66,21(3)
	Ti(2)-Cl(4)-Ti(1)	65,78(3)
<i>Ti-<math>\mu</math>-O-Ti</i>	Ti(1)-O(4)-Ti(2)	97,11(10)
	Ti(1)-O(8)-Ti(3)	96,67(10)
	Ti(3)-O(9)-Ti(2)	96,90(11)
O-Ti-O	O(7)-Ti(1)-O(5)	100,32(13)
	O(2)-Ti(2)-O(3)	100,25(13)
	O(6)-Ti(3)-O(1)	100,03(13)
<i>Ti...Ti</i>	Ti(1)-Ti(2)-Ti(3)	60,08(2)
	Ti(1)-Ti(3)-Ti(2)	59,75(2)
	Ti(2)-Ti(1)-Ti(3)	60,17(2)

O alcóxido metálico  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) pode ser visto como uma variação da estrutura  $\{\text{Ti}_3(\text{O})(\text{OR})_{10}\}$ , frequentemente encontrada na química de oxoalcóxidos, em que o grupo oxo ( $\text{O}^{2-}$ ) foi substituído por um cloro e por um alcóxido<sup>57</sup>. Os valores dos ângulos e dos comprimentos de ligação observados em **IB** são compatíveis com outros complexos de titânio(IV) contendo

ligantes -ONep, como o complexo trinuclear  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{ONep})_8]^{85}$ . Já no complexo  $[\{\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})_3(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{ONep})_3\}_2]$ , os ângulos diedrais e centrais são de  $175,4^\circ$  e  $97,2^\circ$ , respectivamente, devido a formação de um agregado dimérico de duas unidades trinucleares via ponte alcóxido.

Em complexos com o cátion  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ , as ligações  $\text{Ti}-(\mu_3\text{-OPr}^i)$  são assimétricas com valores  $1,766 \text{ \AA}$ ,  $2,038 \text{ \AA}$ ,  $2,152 \text{ \AA}$ <sup>63;</sup> <sup>94</sup>. Em  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**), a assimetria observada nas ligação  $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$  não é tão díspares quanto em outros alcóxidos da série (com valores médios de  $1,943$ ,  $1,936$  e  $1,938 \text{ \AA}$ ). Isto sugere que o grupo espaçador  $-\text{CH}_2-$  presente nos ligantes ONep,  $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ , permitem um melhor acomodamento dos ligantes na esfera de coordenação dos centros de titânio(IV), refletindo em comprimentos de ligação  $\text{Ti-OR}$  terminais mais longas ( $\text{Ti-ONep}$ ,  $1,825 \text{ \AA}$  contra  $\text{Ti-OPr}^i$ ,  $1,758 \text{ \AA}$ ), quando comparados aos ligantes  $-\text{OPr}^i$ . Desta forma, o maior comprimento da ligação  $\text{Ti-ONep}$  pode conferir uma maior labilidade aos grupos alcóxidos terminais, devido a menor força de ligação, quando comparado ao  $-\text{OPr}^i$ .

As distâncias de ligação  $\text{Ti-O}$  tendem a ficar mais longas à medida que a densidade eletrônica do oxigênio doador tem sua densidade eletrônica distribuída entre mais de um centro metálico, assim, as distâncias de ligação tendem a aumentar no sentido  $\text{Ti-O}_{\text{terminal}} < \text{Ti}-\mu\text{-O} < \text{Ti}-\mu_3\text{-O}$ . Desta forma, os valores encontrados para os cristais **IB** são compatíveis com o observado para complexos análogos (Tabela 10).

**Tabela 9.** Comparação de comprimentos de ligação entre  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$  (**I**) e  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6]$

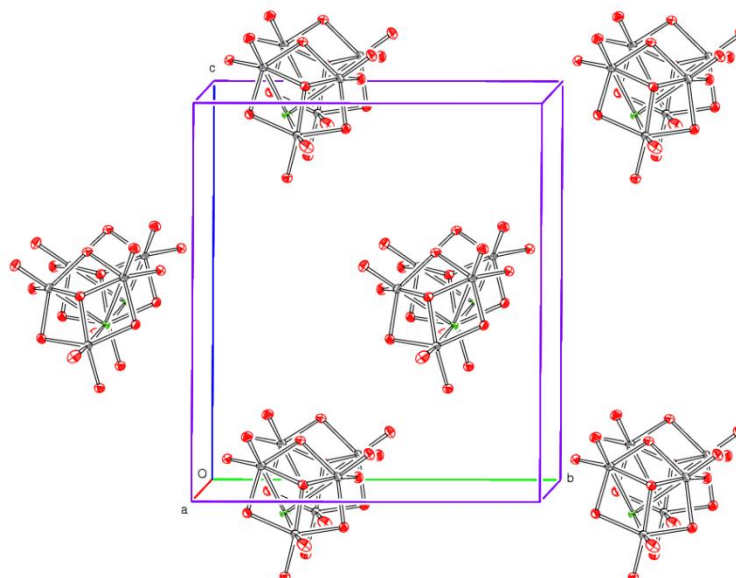
Tipo de ligação	<b>IB</b>	<b>I</b>	$[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6]$
Ti-OR terminal	$1,825 \text{ \AA}$	$1,758 \text{ \AA}$	$1,984 \text{ \AA}$
Ti- $\mu$ -OR	$2,039 \text{ \AA}$	$2,039 \text{ \AA}$	$2,026 \text{ \AA}$ ,
Ti- $\mu_3$ -O	$1,951 \text{ \AA}$	$2,159 \text{ \AA}$	$2,177 \text{ \AA}$

Os íons cloreto em pontes  $\mu_3\text{-Cl}$  apresentam distâncias de ligação mais longas que as pontes oxo ( $\mu_3\text{-O}$ ), devido a maior densidade eletrônica associada a estes íons. A ponte ( $\mu_3\text{-Cl}$ ) foi observada em  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_6\text{Ti}_6(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-O})_4\text{C}_7\text{H}_8]$  com distâncias de ligação de  $2,86 \text{ \AA}$  e é compatível com a encontrada para **IB**, cujo valor médio de  $2,79 \text{ \AA}$ . Já as ligações  $\text{Ti}(\mu_3\text{-Cl})$  apresentaram distâncias médias maiores,

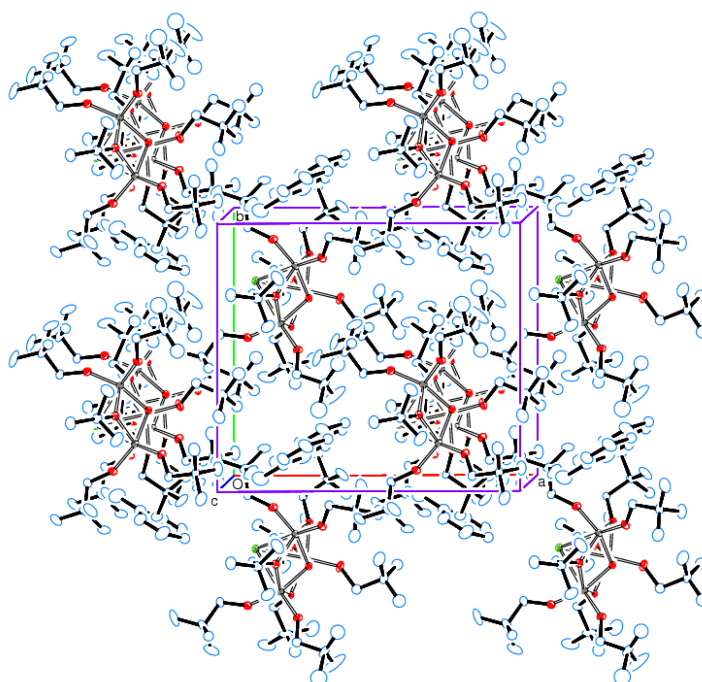
2,79 Å, que os encontrados no composto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_6\text{Ti}_6(\mu_3\text{-Cl})_4(\mu_3\text{-O})_6]$ , cujo valor é igual a 2,62 Å.<sup>95</sup>

A célula unitária contém ainda uma molécula de tolueno por agregado de titânio. O empacotamento cristalino contém duas unidades de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  por célula unitária, como evidenciado na Figura 42.

a)



b)



**Figura 42.** Ilustração do empacotamento cristalino do produto **IB**. a) representação da unidade básica  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  e b) estrutura com a presença dos ligantes neopentóxicos.



### Análise elementar

Os teores médios de carbono e hidrogênio obtidos para o produto **IB** a partir da análise elementar foram compatíveis com a estrutura determinada por difratometria de raios X e estão apresentados na TABELA 10. Como esperado, os teores aumentaram quando comparados aos dados obtidos para o alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**), devido a eliminação do ânion tetracloroferrato(III) e ao aumento da cadeia alquílica do grupo alcóxido.

**TABELA 10.** RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DE **IB** EM %(m/m)

Complexo	Teores em (% m/m)	
	C	H
Calculado para $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$ ( <b>I</b> )*	39,90	7,76
Calculado para $[\text{Ti}(\mu\text{-Nep})(\text{ONep})_3]_2$	60,53	11,01
Calculado para $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$	58,29	10,06
<b>Obtido para os cristais incolores (Produto IB)</b>	<b>57,91</b>	<b>10,86</b>

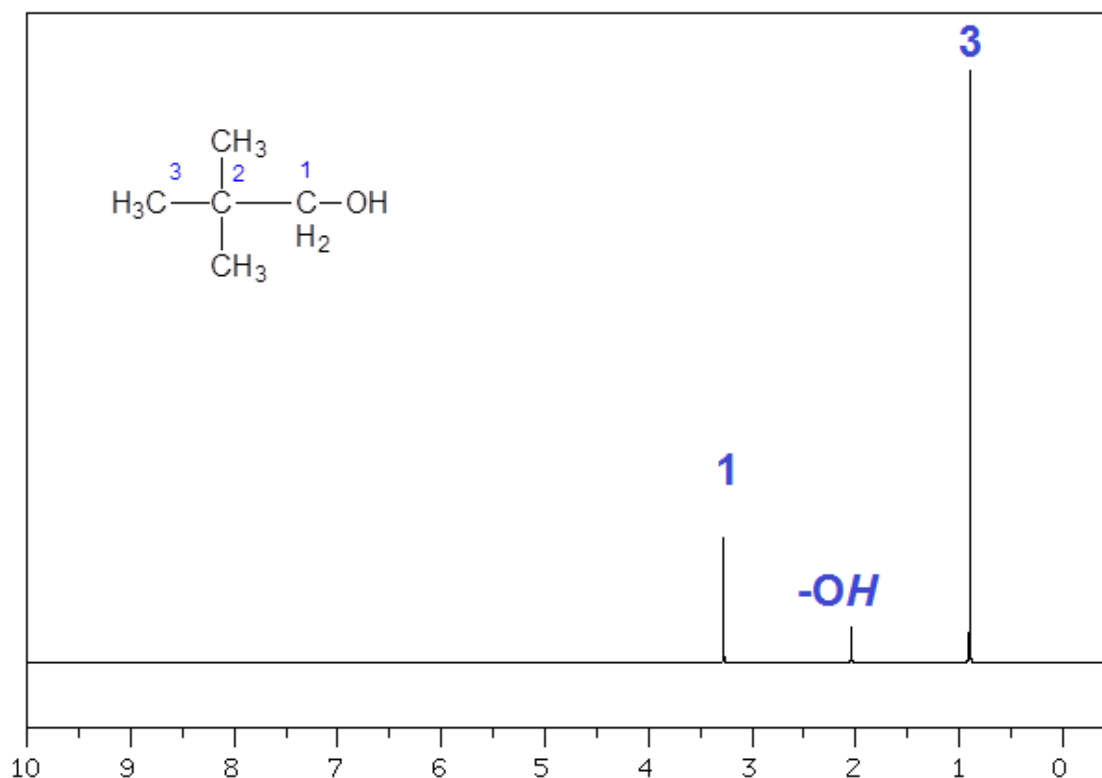
\* dados selecionados da referência<sup>83</sup>

*Caracterização do alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) em solução de tolueno-*d*8 por RMN de  $^1\text{H}$  (600MHz) com variação de temperatura*

O neopentanol é um álcool primário, que apresenta em sua estrutura química três grupos metil e um grupo metilênico ligado a um carbono quaternário. Assim, os hidrogênios dos grupos metila são magneticamente equivalentes, devido à existência do giro livre para as ligações simples entre os carbonos C1 e C2 (Figura 43)<sup>96</sup>. Como consequência deste fenômeno, os hidrogênios dos grupos metila são observados como um simpleto na espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  em regiões de menores frequências (1 a 1,5 ppm), associado ao efeito de blindagem relacionada à baixa polaridade destes grupos.

Os hidrogênios metilênicos encontram-se muito distantes ( $J^4$ ) dos hidrogênios das metilas, o que dificulta o acoplamento magnético. Como resultado, um outro simpleto em regiões de maiores frequências (3 a 4,5 ppm) é observado. O deslocamento para estas regiões é devido à drenagem de densidade eletrônica do  $-\text{CH}_2-$  oferecido pelo oxigênio da hidroxila por efeito indutivo, que torna estes hidrogênios mais suscetíveis à força de campo  $B_0$ . A

Figura 43 ilustra um espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o neopentanol em  $\text{CDCl}_3$  retirado do banco de dados SDBS (*Spectral Database for Organic Compounds*).

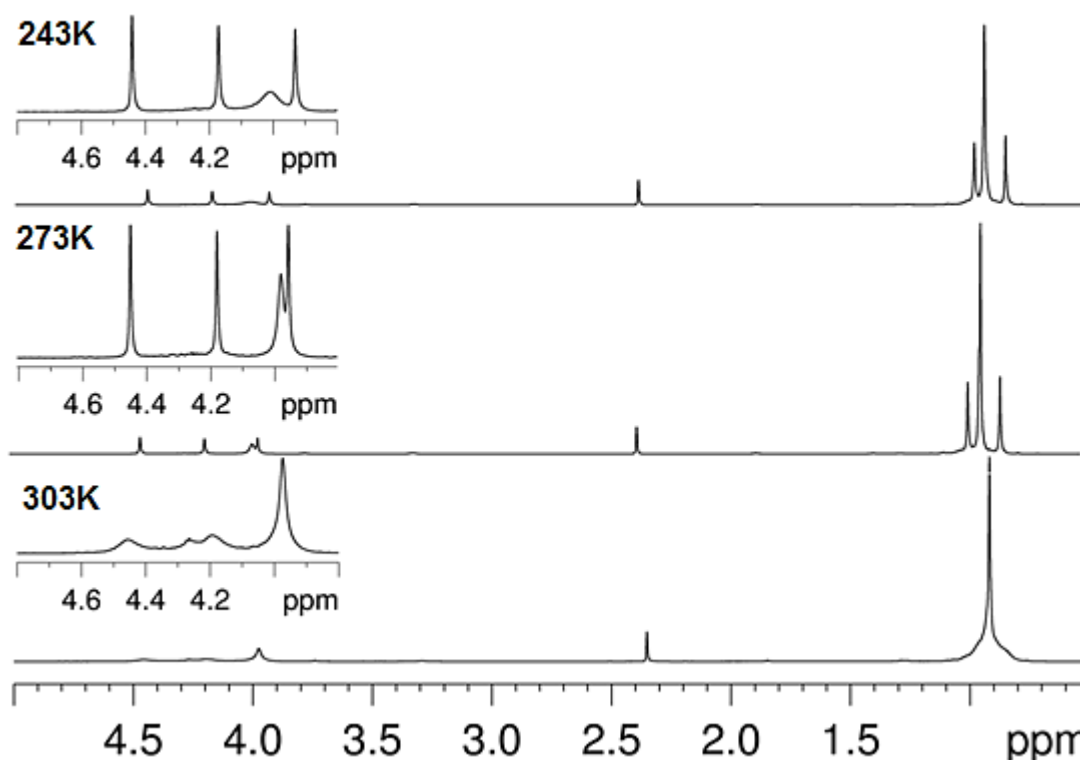


**Figura 43.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) para o neopentanol em  $\text{CDCl}_3$ , retirado do banco de dados SDBS.

O comportamento do produto **IB** foi investigado em solução. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) foram registrados em solução com tolueno- $d_8$  ( $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). O experimento foi conduzido variando-se a temperatura e os espectros foram registrados a 303, 273 e 243 K (Figura 44). O espectro obtido a 303 K evidenciou um sinal alargado em 0,91 ppm atribuído aos hidrogênios dos grupos metila e um conjunto de sinais alargados na região entre 3,9 e 4,6 ppm, atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilênicos presentes nos grupos neopentóxido<sup>85</sup>. A baixa resolução espectral deve-se à presença de grupos neopentóxidos em ambientes químicos próximos e ao caráter fluxional do alcóxido em solução.<sup>87</sup>

Os fenômenos fluxionais são caracterizados por processos de intertroca dinâmica entre grupos em posições simétrico-equivalentes, ocorrendo em uma escala de tempo na ordem de nanosegundos<sup>87</sup>. Como a velocidade de troca entre os grupos alcóxidos é muito rápida para a técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , não é

dado tempo suficiente para que ocorra relaxação completa do vetor magnetização total dos núcleos de hidrogênio entre os diversos scans registrados durante a coleta de dados.

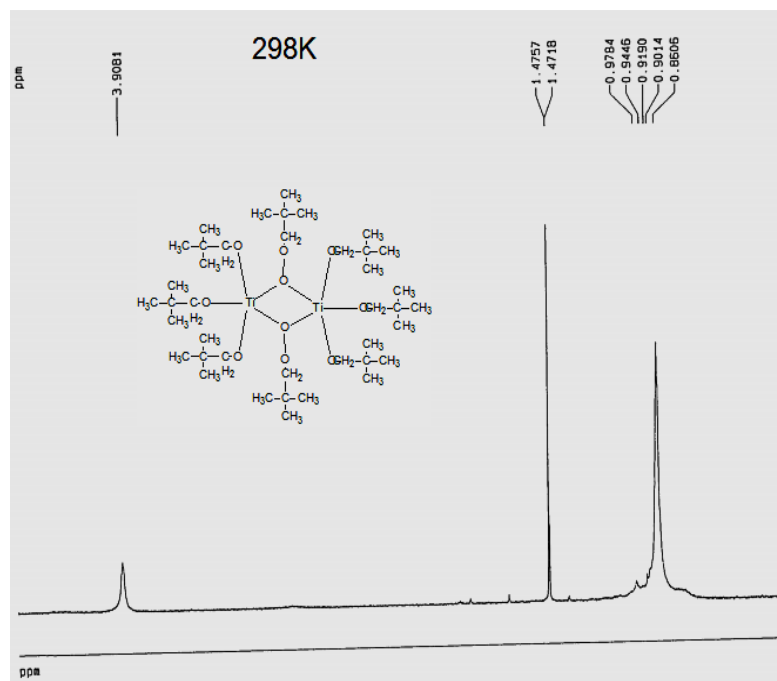


**Figura 44.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) registrados para o produto **IB** em tolueno- $d_8$  ( $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à 303 (abaixo), 273 e 243 K (acima).

Espectro similar ao registrado a 303 K foi relatado, por Boyle e colaboradores, como sendo da espécie mononuclear  $\text{Ti}(\text{ONep})_4$ , com simpletos em  $\delta = 3,91$  e  $0,91$  ppm, também atribuídos aos hidrogênios metílicos e metilênicos, respectivamente<sup>85</sup>. Segundo os autores, a espécie mononuclear formou-se a partir da quebra das pontes alcóxido da estrutura binuclear de  $[\text{Ti}_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  quando este foi dissolvido em  $\text{CDCl}_3$  a 298 K (Figura 45).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto de Boyle a temperatura ambiente não permitiu diferenciar espécies mononucleares de espécies em que a troca dos ligantes é muito rápida. Para afirmar sobre a nuclearidade do alcóxido foi necessário combinar resultados de determinação de massa molar em solução, com estudos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  com variação de temperatura, de RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{47,48}\text{Ti}$ .

Comparativamente o espectro de **IB** apresenta maior complexidade na região dos hidrogênios metilênicos, mesmo em temperaturas mais altas. O espectro de **IB** sugere a existência de pelo menos uma espécie mais complexa que envolve a presença de grupos neopentóxidos terminais e em ponte. A solução pode conter ainda a espécie mononuclear relatada por Boyle em equilíbrio com espécies de nuclearidade mais alta.



**Figura 45.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) registrado para o complexo [Ti<sub>2</sub>(m-ONep)<sub>2</sub>(ONep)<sub>6</sub>] em CDCl<sub>3</sub> a) a 298K. Adaptado de Boyle e colaboradores<sup>85</sup>.

Na tentativa de elucidar a natureza das espécies em solução, foram realizados experimentos com o abaixamento gradativo da temperatura para 273 e 243 K, observando mudanças significativas nos espectros. O sinal em 3,97 ppm, atribuído a grupos neopentóxidos terminais, é parcialmente resolvido a 273 K. Os sinais que aparecem em frequência mais alta ( $\delta = 4,18$  e  $4,35$  ppm) provavelmente surgem de neopentóxidos em ponte em pelo menos dois ambientes químicos distintos. Há também uma resolução na região dos hidrogênios metílicos, surgindo sinais com  $\delta = 0,83$ ,  $0,91$  e  $0,97$  ppm.

As análises de RMN de <sup>1</sup>H em temperaturas mais baixas indicam a presença de pelo menos 3 ambientes químicos diferentes para os grupos neopentóxidos na amostra em solução. O resultado não é coerente com o esperado para a estrutura determinada por difratometria de raios X, na qual

pode-se observar que **IB** possui apenas dois ambientes químicos distintos para os grupos -ONep. Estudos adicionais precisam ser realizados para que a natureza química das espécies presentes em solução seja elucidada.

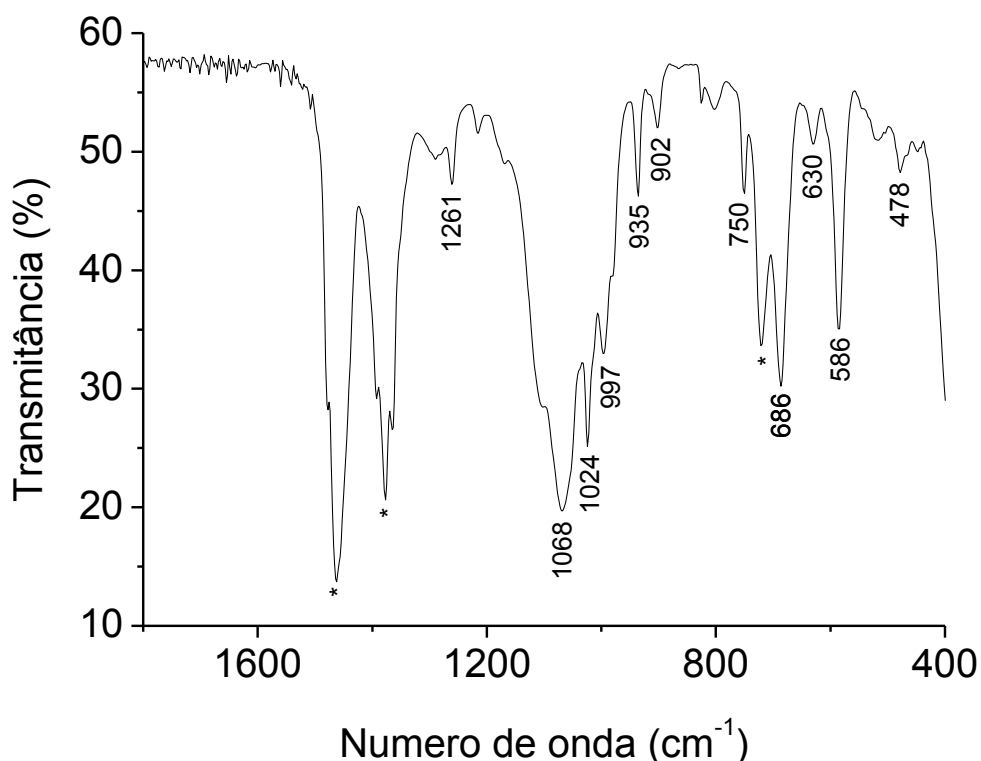
### 5.1.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS INCOLORES (PRODUTO IC) E AMARELO-OURO (PRODUTO ID)

Os testes de solubilidade na mistura dos cristais **IC** e **ID** mostrou que ambos os compostos são solúveis em tolueno, THF e insolúveis em isopropanol, dimetoxietano e hexano.

#### *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho*

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com a mistura dos cristais **IC** e **ID**, pois não foi possível separá-los. Ao contrário de **IB**, o espectro de IV da mistura de cristais não apresentou bandas características do neopentóxido. A ausência de bandas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{O-H})$  também evidenciou que não há álcool ou hidróxidos coordenados nos dois compostos. As bandas de estiramentos de média intensidade em  $686$  e  $586\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao  $\nu(\text{Fe-O})$ <sup>97</sup> (Figura 46 e TABELA 11).

O espectro de absorção na região do IV apresentou bandas intensas em  $1068$ ,  $1024$  e  $997\text{ cm}^{-1}$  e de baixa intensidade em  $478\text{ cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas ao esqueleto carbônico do THF, provavelmente incorporado às estruturas de **IC** e **ID** após a sua adição. A substituição de álcoois por THF na esfera de coordenação de metais como vanádio(II) e ferro(II) já foi anteriormente observada por nosso grupo de pesquisa<sup>98</sup>. O estiramento  $\nu(\text{Fe-Cl})$  não foi observado, pois os sinais referentes a este estiramento ocorrem em regiões de número de onda menores que  $400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 46.** Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de **IC** e **ID** em emulsão com óleo mineral. As bandas marcadas com asterisco correspondem às absorções do óleo mineral.

**TABELA 11.** ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$ , PRODUTOS **IC** e **ID** e THF PURO. VALORES EXPRESSOS EM  $\text{CM}^{-1}$

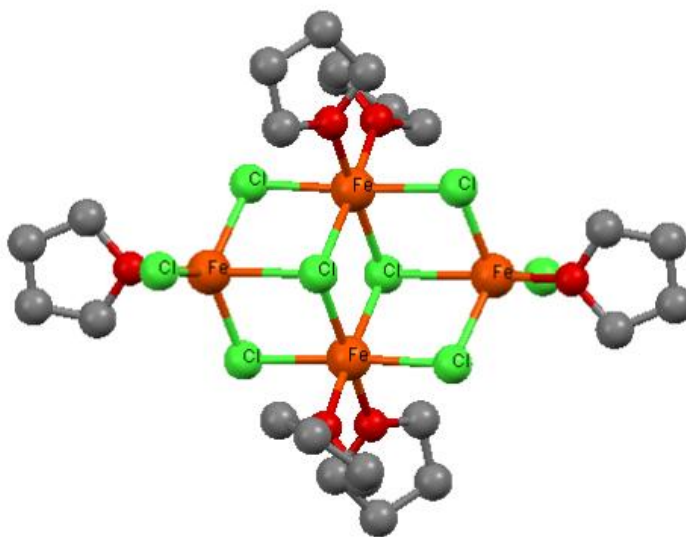
$[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]^{97}$	Produtos <b>IC</b> e <b>ID</b>	THF <sup>96</sup>	Atribuição tentativa
674	686	-	$\nu(\text{Fe-O})$
1299	1261	1290	$\nu(\text{C-C})_{\text{THF}}$
1025	1068 e 1024	1070	
919	997 e 935	912	$\nu(\text{C-C})_{\text{THF}}$
-	630	659	$\delta(\text{C-H})_{\text{THF}}$
-	478	426	

#### *Difratometria de raios X de monocristal*

Os produtos **IC** e **ID** foram isolados por catação para serem analisados por difratometria de raios X de monocristal. A análise do cristal incolor **IC** revelou uma célula unitária compatível com a relatada para o complexo  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  e por isso a coleta foi interrompida<sup>99</sup>. A obtenção do composto  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  é bem

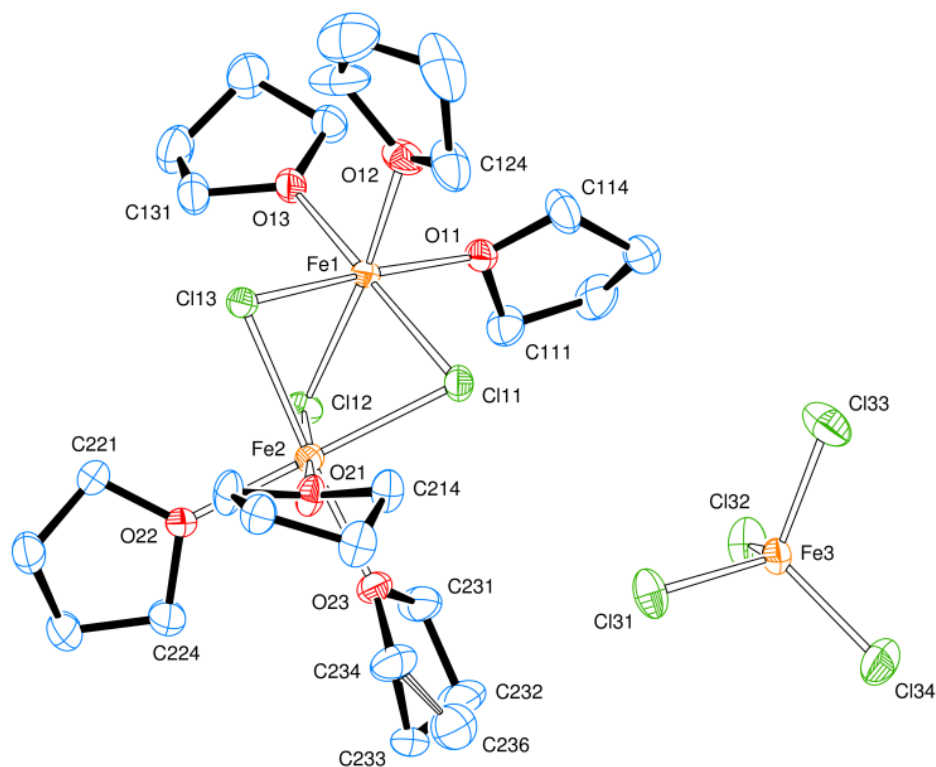
documentada na literatura. Bellskii foi o primeiro a relatar a síntese deste composto (1985), através da dissolução de  $\text{FeCl}_3$  em tetraidrofurano, seguido da adição gota-a-gota de  $\text{Cp}_2\text{ReH}^{100}$  (Cp = ciclopentadienila). Em 1991, Cotton e colaboradores obtiveram o mesmo complexo através da reação do  $\text{FeCl}_3$  com ferro metálico em pó sob refluxo em solução de THF <sup>99</sup>. Em 2001, Zhao e colaboradores propuseram uma rota alternativa, empregando  $\text{FeCl}_2$  sob refluxo em THF ou invés de empregar  $\text{FeCl}_3$  <sup>97</sup>.

A estrutura de **IC** é compreendida por 4 centros de ferro unidos por 6 cloretos em ponte, onde 2 centros de ferros têm sua esfera de coordenação completadas por THF e os outros 2 estão coordenados a um cloro terminal e a um THF (Figura 47). A análise de DRX confirma a presença de THF como ligante em **IC** e evidencia que, pelo menos parte do ferro(III) do ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  foi reduzido a ferro(II) na reação com neopentanol.



**Figura 47.** Representação estrutural do composto  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  (**IC**). Adaptado de Cotton e colaboradores. <sup>99</sup>

O cristal amarelo-ouro (produto **ID**) também foi analisado por difratometria de raios X de monocristal e não apresentou célula unitária compatível com nenhum outro presente no banco de dados *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC). Após o refinamento dos dados coletados, o produto **ID** foi caracterizado como sendo um complexo iônico de fórmula  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$  (Figura 48). Os dados de refinamento da estrutura cristalina para o produto **ID** encontram-se na TABELA 12 e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados na TABELA 13.



**Figura 48.** Representação ORTEP do complexo  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$  (**IID**). Elipsoides térmicas com 40% de probabilidade.

O cátion  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$  presente no produto **ID**, consiste de dois grupos octaédricos *fac*- $\text{FeCl}_3\text{O}_3$  compartilhando uma face triangular de  $\text{Cl}_3$ . A unidade  $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3$  foi relatada anteriormente para outras estruturas, unidas a outros ânions como contra íon, como por exemplo: o complexo  $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{BPh}_4]^{101}$  onde  $\text{L} = 1,4,7$ -trimetil-1,4,7-triazociclononano; o  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{SnCl}_5(\text{THF})]^{101}$ ,  $[(\text{Pri-trisox})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$ , onde trisox = 1,1,1-tris(oxazolinil)etano<sup>102</sup> e na forma de ânion no complexo  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3\{\text{C}(\text{SiMePh})_3\}_2]^{103}$ .



**TABELA 12. DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO ID [Fe<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(THF)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>]**

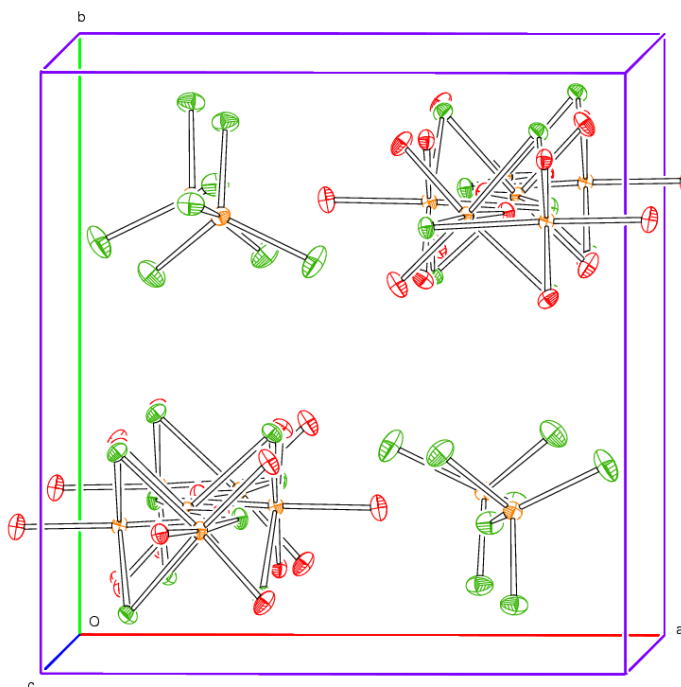
	Produto ID
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeCl <sub>4</sub>
Massa molar/g·mol <sup>-1</sup>	848,32
Forma / cor	Bloco amarelo
Dimensões do cristal	0,367 x 0,30 x 0,209 mm
Temperatura/K	100(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P1 2 <sub>1</sub> /a1
a/ Å	23,4818(15)
b/ Å	12,2870(8)
c/ Å	12,6206(8)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
U/ Å <sup>3</sup>	3641,3(4)
Z	4
μ/mm <sup>-1</sup>	1,727
F(000)	1748
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å
Coefficiente de absorção	1,727 mm <sup>-1</sup>
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,892 a 27,499°
Faixa de coleta de dados (índices <i>h, k, l</i> )	-30<h<30, -15<k<15, -16<l<16
Reflexões coletadas	147366
Reflexões independentes	8345
Reflexões com <i>I</i> > 2σ <sub><i>i</i></sub>	7834
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>i</i></sub> )	0,029
wR <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>i</i></sub> )	0,065
R <sub>1</sub> total	0,033
wR <sub>2</sub> total	0,100

**TABELA 13.** DISTÂNCIA (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$  (**ID**)

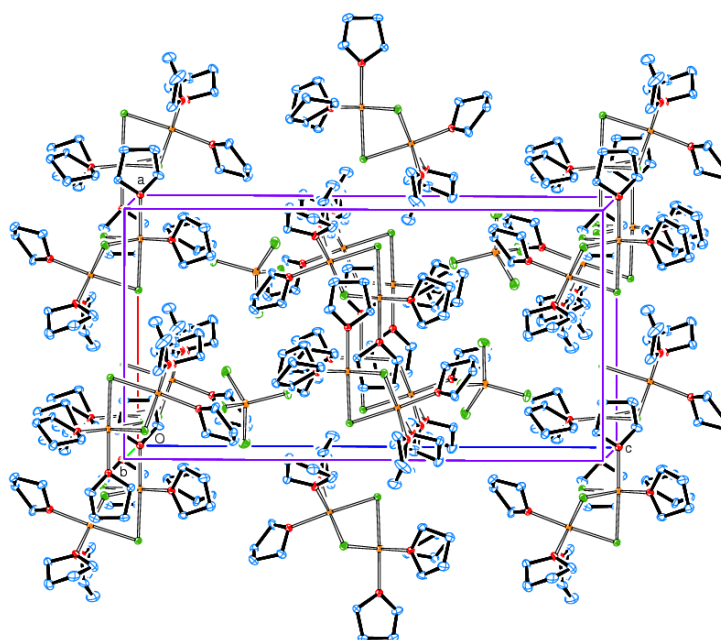
Distâncias de ligação (Å)		
Fe-( $\mu$ -Cl)	Fe(1)-Cl(11)	2,4617(7)
	Fe(1)-Cl(12)	2,5017(7)
	Fe(1)-Cl(13)	2,4631(6)
	Fe(2)-Cl(11)	2,4474(7)
	Fe(2)-Cl(12)	2,4595(8)
	Fe(2)-Cl(13)	2,5357(6)
Fe-O	Fe(1)-O(11)	2,1502(16)
	Fe(1)-O(12)	2,130(2)
	Fe(1)-O(13)	2,119(2)
	Fe(2)-O(21)	2,1398(13)
	Fe(2)-O(22)	2,1046(19)
	Fe(2)-O(23)	2,1627(16)
Fe-Cl	Fe(3)-Cl(33)	2,1806(9)
	Fe(3)-Cl(34)	2,1872(9)
	Fe(3)-Cl(31)	2,1945(7)
	Fe(3)-Cl(32)	2,1965(9)
Ângulos de ligação (°)		
Fe-Cl-Fe	Fe(1)-Cl(11)-Fe(2)	75,82(2)
	Fe(1)-Cl(12)-Fe(2)	74,88(2)
	Fe(1)-Cl(13)-Fe(2)	74,21(7)
Cl-Fe-Cl	Cl(33)-Fe(3)-Cl(34)	110,02(4)
	Cl(33)-Fe(3)-Cl(31)	110,4(4)
	Cl(33)-Fe(3)-(32)	108,04(4)

A Figura 49 ilustra o empacotamento cristalino do produto **ID**, cuja célula unitária monoclinica contém quatro unidades básicas do complexo  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{FeCl}_4]$ .

a)



b)



**Figura 49.** Empacotamento cristalino do produto **ID**. a) representação da unidade básica  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{FeCl}_4]$  e b) estrutura com a presença dos ligantes THF.

A distância média de ligação Fe-Cl e os ângulos Fe-Cl-Fe encontrada para o cátion  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$  foram de 2,468 Å e 74,97 °, respectivamente. Estes valores são consistentes e estão muito próximos aos obtidos para os complexos  $([\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{SnCl}_5(\text{THF})])$  (2,488 Å e 86,2°)<sup>101</sup> e  $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6][\text{BPh}_4]$  (2,497 Å e 87,3°)<sup>104</sup> e  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3\{\text{C}(\text{SiMePh})_3\}_2]^-$  (2,412 Å e 89,2°)<sup>103</sup>, confirmando a presença de cloretos em ponte.

*Proposta de formação do trinuclear  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (IB)*

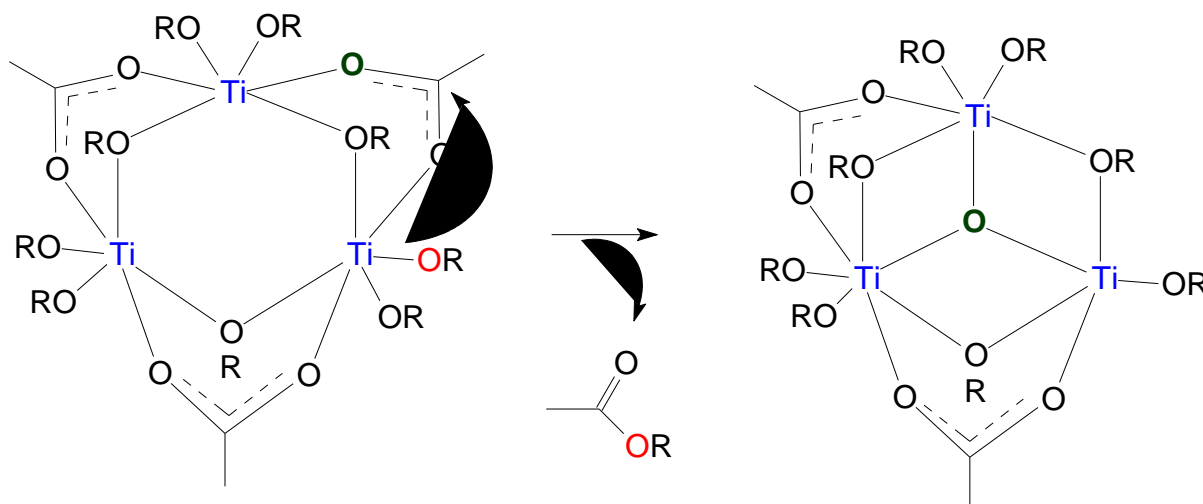
A caracterização dos produtos de alcoólise de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) com neopentanol evidenciou que o processo de substituição de ligantes foi mais complexo do que inicialmente planejado, envolvendo reações de redução do centro de ferro(III) com a concomitante transferência de um dos átomos de cloro do ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  para  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (IB).

A proposta de formação de **IB**, apresentada abaixo (Esquema 4) foi baseada em estudos de fotooxidação de álcoois a aldeídos empregando o ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  suportado em resinas de troca aniônica (Dowex 2-X8) como catalisador<sup>105</sup>. Estes estudos mostraram que uma curta exposição à luz solar pode provocar a dissociação da ligação Fe-Cl do  $[\text{FeCl}_4]^-$ , formando cloro radical *in situ*, reduzindo o ferro(III) para ferro(II). O cloro radical, por sua vez abstrai hidrogênios  $\alpha$  da molécula do álcool, formando HCl no meio de reação<sup>105</sup>. A acidificação do meio de reação pode provocar a formação do alcóxido e a ocorrência de reações de oxolação similares as que ocorrem nas reações de oxolação de hidróxidos e alcóxidos<sup>106</sup>.

- Reação de oxolação em hidróxidos:  $\text{M-OH} + \text{HO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{H}_2\text{O}$
- Reação de oxolação em alcóxidos:  $\text{M-OR} + \text{ROM} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{R-O-R}$

Esta reação pode ocorrer pela dessolvatação espontânea ou induzida, levando à formação de produtos mais estáveis, frequentemente agregados polimetálicos contendo ligantes oxo<sup>89</sup> ( $\text{O}^{2-}$ ). A reação de oxolação é muito frequente na química de alcóxidos e tem sido relatada como parte do mecanismo de formação de espécies do tipo  $\text{Ti}_3(\text{O})(\text{OR})_{10}$  neutra.

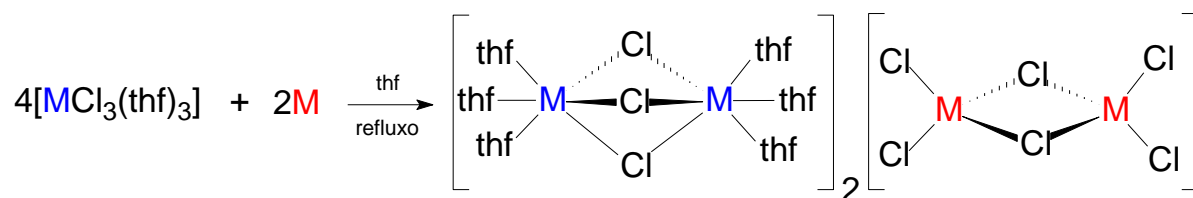
A oxolação de alcóxidos de  $Ti^{IV}$  foi relatada durante a reação de  $Ti(OPr^i)_4$  com ácido acético. A reação de esterificação levou a formação de agregados do tipo  $[Ti(OPr^i)_3OAc]_n$  (onde  $n = 2$  ou  $3$ ) com a concomitante liberação do éster correspondente<sup>107</sup>. No mecanismo sugerido ocorre a esterificação *intramolecular* entre os grupos  $-OAc$  e  $-OPr^i$ , seguido da liberação de uma molécula de água que leva à uma microidrólise homogênea e a formação de uma ponte  $\mu_3$ -oxo, estabilizando a unidade  $\{M_3O_{11}\}$  (Figura 50).



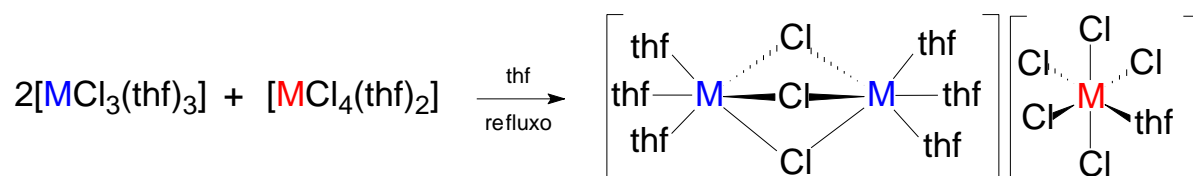
**Figura 50.** Mecanismo de esterificação intramolecular, levando a formação da ponte  $\mu_3$ -O. Adaptado de Stenous e colaboradores<sup>107</sup>.

A unidade catiônica  $[M_2(\mu-Cl)_3(THF)_6]^+$ , por sua vez, é comumente obtida por três métodos distintos:

- a) reação de transferência de haletos entre espécies neutras  $[MCl_3(THF)_3]$  com metais de transição ou metais do grupo principal no estado sólido,<sup>101</sup>

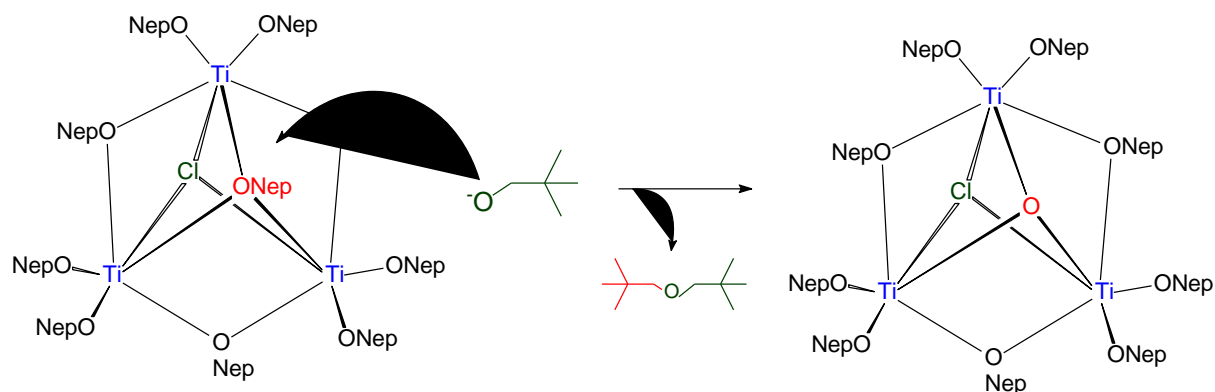


- b) reação entre  $[MCl_3(THF)_3]$  com  $[MCl_4(THF)_2]$ ; <sup>101</sup>





(iii) um dos ligantes  $\mu_3$ -ONep deslocados pelo cloro, leva a reação *intramolecular* para a formação do éter respectivo, seguido da liberação de um ligante oxo a partir de uma estrutura intermediária  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-ONep})_2(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ . Esta reação poderia levar a formação da ponte  $\mu_3$ -O.



**Esquema 5.** Proposta para eliminação do éter para formação do  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ .

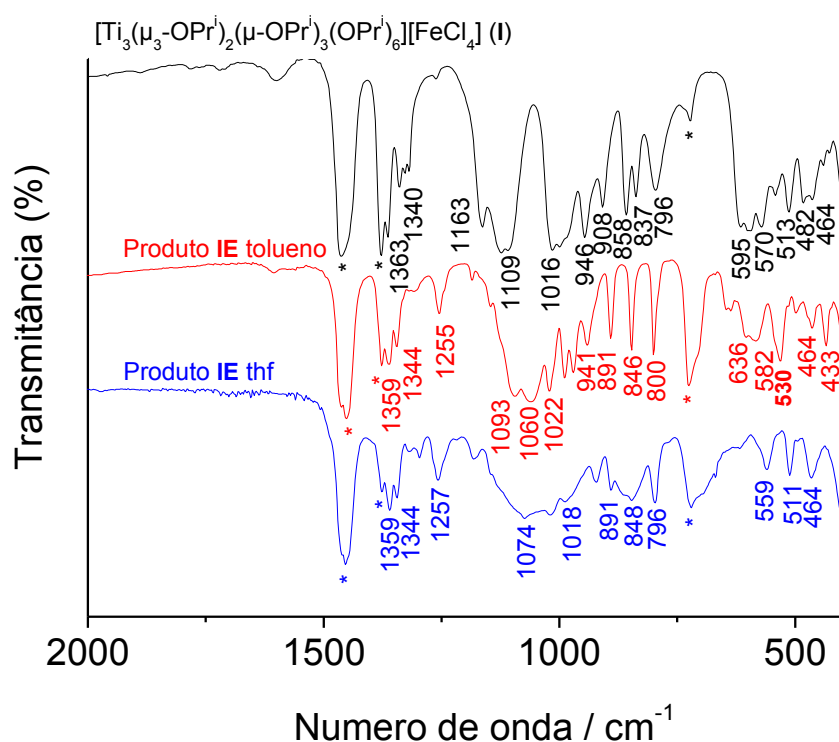
Muitos estudos ainda precisam ser realizados para convalidar as hipóteses levantadas acima. Por exemplo, a reação entre o alcóxido **I** e o neopentanol poderia ser conduzida na ausência total de luz, para constatar se haveria a formação do produto **IB**. Outra possibilidade seria o acompanhamento por RMN de  $^{17}\text{O}$  da reação *in situ*, buscando monitorar os sinais correspondentes aos diferentes modos de coordenação do oxigênio.

### 5.1.3 REAÇÃO DE $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (**I**) COM CICLOEXANOL

A reação estequiométrica de **I** com ciclohexanol (1:11) gerou um sólido amarelo aparentemente policristalino, solúvel em tolueno e THF e insolúvel em hexano. Após várias tentativas de obtenção de monocristal a partir da solução mãe, optou-se por remover todo o tolueno e cristalizar o produto a partir de uma solução com THF:hexano (1:2). Após dois dias de repouso da solução, foram isolados cristais em forma de agulhas de coloração amarelo pálido (Produto **IE**). O produto **IE** foi solúvel em tolueno e THF e insolúvel em hexano.

### Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os produtos da reação de I com cicloexanol foram analisados por espectrometria de IV. Os espectros apresentados na Figura 51 confirmaram a substituição dos ligantes isopropóxidos por cicloexanóxidos.



**Figura 51.** Espectro de infravermelho do produto **IE** isolado em THF:hexano(1:2) (azul) em comparação com o alcóxido **I** (preto) e o produto **IE** isolados do tolueno (vermelho).

Ambos os produtos apresentam bandas em 1359, 1344, 1257, 1018, 891, 848, 796  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao esqueleto carbônico do cicloexanol. As bandas em 1093  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento  $\nu(\text{C-O})$  de alcóxidos terminais e a banda em 636  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento  $\nu(\text{Ti-O})$ <sup>90</sup>. A principal diferença entre os produtos da reação, antes e após a adição do THF, está na resolução das bandas na região entre 1100 e 790  $\text{cm}^{-1}$  (TABELA 14). Esta perda de resolução em **IE** pode indicar uma composição heteroléptica de ligantes, o que foi confirmado posteriormente pela técnica de difratometria de raios X de monocristal.



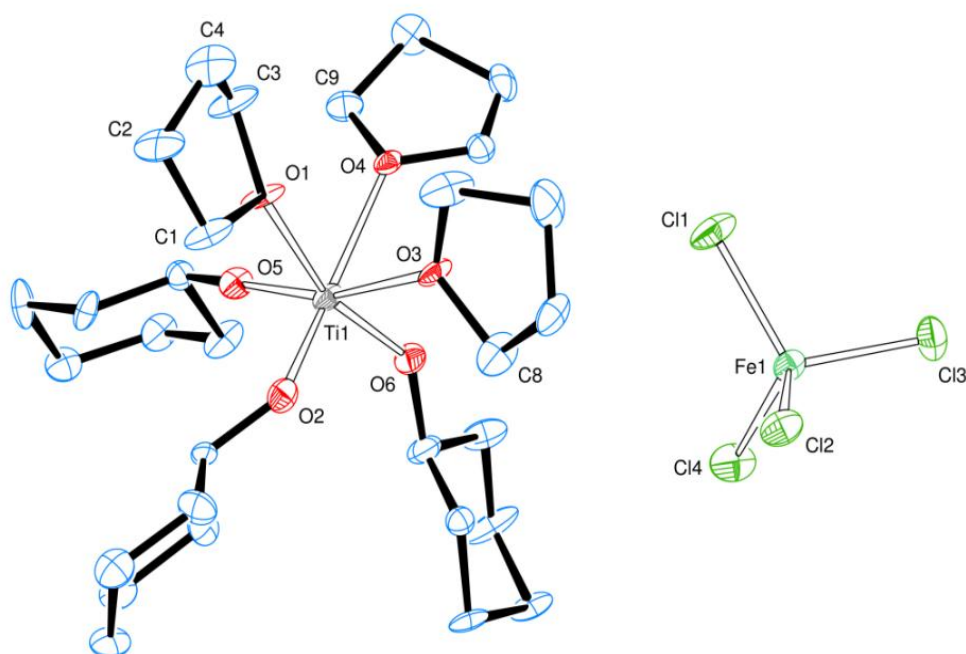
**TABELA 14.** ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4](\text{I})$ , CICLOEXANOL E PRODUTO **IE**. VALORES EXPRESSOS EM  $\text{CM}^{-1}$

$[\text{Ti}_3(\text{OPr})_{11}][\text{FeCl}_4](\text{I})^{63}$	Cicloexanol <sup>96</sup>	Produto <b>IE</b>	Atribuição tentativa
622	-	693	$\nu(\text{M-O})$
949 e 1108	-	-	$\nu(\text{C-O})_{\mu\text{-OPri}}$
1009	-	-	$\nu(\text{C-O})_{\text{OPri terminal}}$
-	1363	1359	
-	1346	1344	$\nu(\text{C-C})_{\text{OCy}}$
-	1256	1257	
-	-	1093	$\nu(\text{C-O})_{\text{OCy terminal}}$
-	1026	1018	
-	890	891	$\delta(\text{C-C})_{\text{OCy}}$
-	789	796	

#### *Difratometria de raios X de monocristal*

A análise de difratometria de raios X de monocristal para os cristais **IE** foi realizada em cristais retirados diretamente da solução e resfriados a 100 K devido a sua alta sensibilidade ao oxigênio presente no ar. Todos os cristais isolados e analisados em diferentes repetições da síntese estavam geminados e a resolução da estrutura tornou-se bastante complicada, uma vez que o refinamento sugere que **IE** possui quatro moléculas por célula unitária.

Os dados obtidos até o momento apresentam aproximadamente 11,8% de erro. A estrutura de um **IE** é compreendida por um complexo iônico contendo um cátion de titânio(IV) mononuclear e o ânion tetracloroferrato como contra íon (Figura 52). Os dados de refinamento da estrutura cristalina para o produto **IE** encontram-se na TABELA 15 e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados na TABELA 16.



**Figura 52.** Representação ORTEP da estrutura de  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  (**IE**) como esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a englobar 50% da densidade de probabilidade eletrônica.

A estrutura de  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  confirma a substituição dos isopropóxidos por cicloexanóxidos e sugere que este ligante seja volumoso demais para permitir a manutenção da estrutura trinuclear. O sistema de solventes utilizados para a cristalização do produto **IE** (THF:hexano 1:2), levou à coordenação de 3 moléculas de THF ao centro de titânio(IV), permitindo a formação do isômero facial  $[\text{fac-Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3]^+$ .

Neste complexo, o centro metálico de titânio(IV) adota geometria octaédrica distorcida com ângulos  $\text{RO}_{\text{axial}}\text{-Ti-OR}_{\text{equatorial}}$  de  $81,8(5)$ ;  $100,6(7)$  e  $102,8(6)^\circ$ , enquanto que o ângulo  $\text{RO}_{\text{axial}}\text{-Ti-THF}_{\text{axial}}$  de  $164,9(6)^\circ$ . A distância média para a ligação Ti-OCy e Ti-THF foi de  $1,787$  e  $2,222 \text{ \AA}$ , respectivamente. As distâncias de ligação Ti-THF são similares às encontradas para os complexos  $[\text{Ti}(\text{acen})(\text{THF})_2][\text{CoCl}_3(\text{THF})_3]$ , acen = *N,N'*-etilenobis-(acetilacetonoinato) ( $2,161 \text{ \AA}$ )<sup>108</sup>,  $[\text{TiCl}_3(\text{O-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})_2]$  ( $2,171 \text{ \AA}$ )<sup>109</sup> e  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)\text{Cl}_3(\text{THF})_2$  ( $2,165 \text{ \AA}$ )<sup>110</sup>, enquanto que os valores de distância de ligação Ti-OCy são um pouco mais longos que aqueles encontrados para o complexo  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})(\text{OCy})]$  ( $1,723 \text{ \AA}$ )<sup>111</sup>.

**TABELA 15.** DADOS DO REFINAMENTO PARA O PRODUTO IE - [Ti(OCy)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>][FeCl<sub>4</sub>]

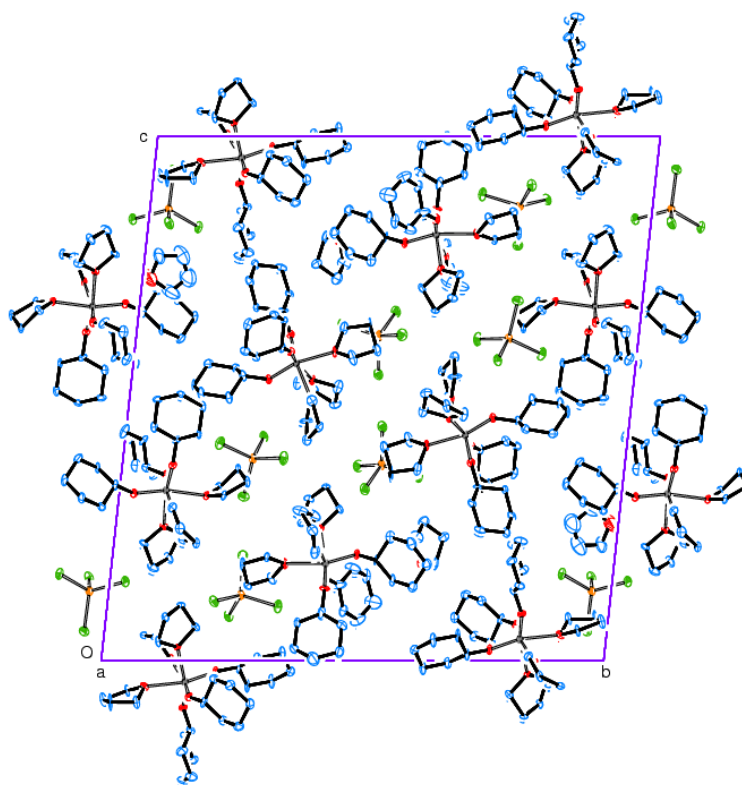
	Produto IE
Fórmula empírica	C <sub>128</sub> H <sub>232</sub> C <sub>116</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>26</sub> Ti <sub>4</sub>
Massa molar/g·mol <sup>-1</sup>	3181,42
Forma / Cor	Bloco amarelo
Dimensões do Cristal	0.365 x 0.200 x 0.149 mm <sup>3</sup>
Temperatura/K	100(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P (n°1)
a/ Å	10,1193(8)
b/ Å	2,209(2)
c/ Å	28,568(2)
α/°	83,838(3)
β/°	86,856(3)
γ/°	89,707(3)
U/ Å <sup>3</sup>	7808,7(11)
Z	2
μ/mm <sup>-1</sup>	0,889
F(000)	3344
Comprimento de onda da radiação /Å	0,71073
Coefficiente de absorção	0,882 mm <sup>-1</sup>
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,869 a 26°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	-11 < h < 12, -32 < k < 33, 0 < l < 35
Reflexões coletadas	38462
Reflexões independentes	38462
Reflexões com I > 2σ <sub>I</sub>	
R <sub>1</sub> (I > 2σ <sub>I</sub> )	0,1179
wR <sub>2</sub> (I > 2σ <sub>I</sub> )	0,2870
R <sub>1</sub> total	0,2299
wR <sub>2</sub> total	0,3279

O ânion tetracloroferrato(III) apresenta geometria tetraédrica distorcida com ângulos de ligação Cl-Fe-Cl de 110,2° para Cl(1)-Fe(1)-Cl(4), 111,5° para Cl(1)-Fe(1)-Cl(3) e 106,2° para Cl(1)-Fe(1)-Cl(2). A distâncias médias de ligação Fe-Cl foi de 2,194 Å, estando de acordo com os valores encontrados para o ânion [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2,182 Å) e também com outros dados encontrados na literatura, 2,182 e 2,187 Å.<sup>112;</sup>

**TABELA 16.** DISTÂNCIAS (Å) E ÂNGULOS (°) DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  (**IE**)

Distâncias de ligação (Å)		
Ti-O	Ti(1)-O(1)	1,781(13)
	Ti(1)-O(2)	1,790(14)
	Ti(1)-O(3)	1,791(14)
	Ti(1)-O(4)	2,222(12)
	Ti(1)-O(5)	2,206(12)
	Ti(1)-O(6)	2,239(6)
Fe-Cl	Fe(1)-Cl(1)	2,194(6)
	Fe(1)-Cl(2)	2,186(6)
	Fe(1)-Cl(3)	2,216(6)
	Fe(1)-Cl(4)	2,183(6)
Ângulos de ligação (°)		
O-Ti-O	O(4)-Ti(1)-O(5)	102,8(6)
	O(4)-Ti(1)-O(3)	100,6(7)
Cl-Fe-Cl	Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	106,2(3)
	Cl(1)-Fe(1)-Cl(3)	111,5(2)
	Cl(1)-Fe(1)-Cl(4)	110,2(2)

A Figura 53 mostra uma figura do empacotamento cristalino do produto **IE**, cuja célula unitária monoclinica contém quatro unidades básicas do complexo  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ .



**Figura 53.** Empacotamento cristalino para o produto **IE**.

### Análise elementar

A TABELA 17 apresenta dados comparativos das possíveis estruturas que poderiam ter sido formadas a partir da reação de **I** com cicloexanol. Os teores de C e H apontam para a estrutura proposta  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{HOCy})_3][\text{FeCl}_4]$ , evidenciando que o produto foi isolado livre de contaminação com álcool. O resultado da dosagem de ferro menor do que o esperado pode estar relacionado a um problema com a abertura da amostra contendo o grupo cicloexila. Este problema tem sido observado corriqueiramente em amostras contendo cicloexanóxido de ferro(III) em estudo no nosso laboratório.

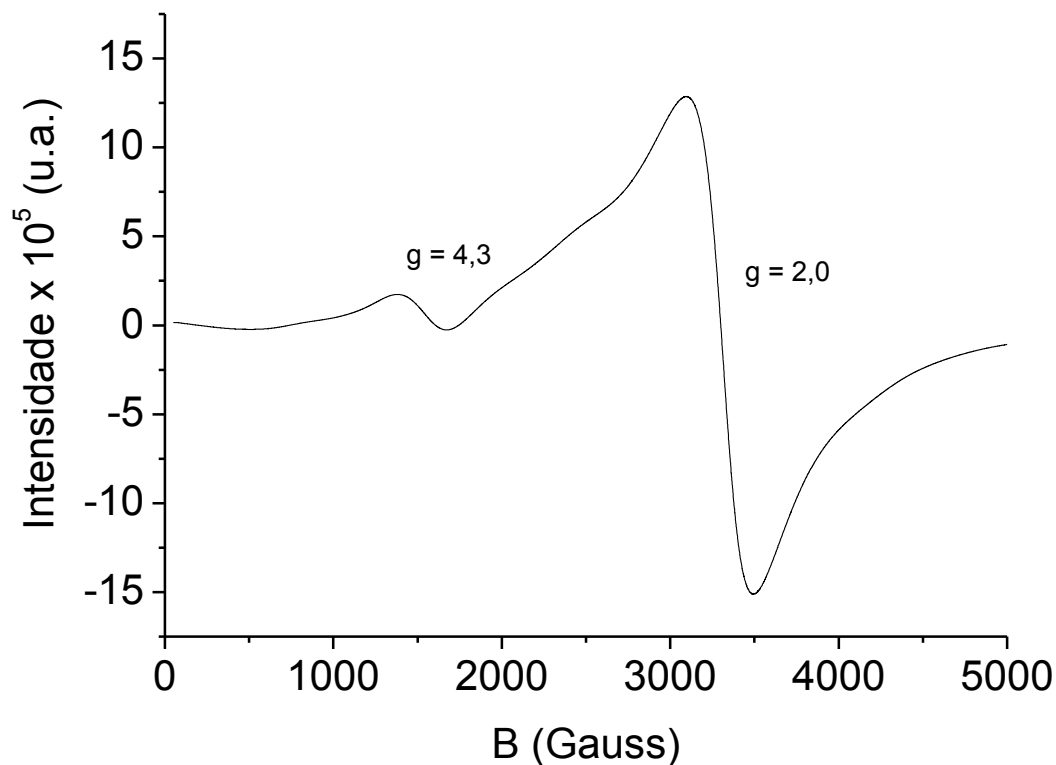
**TABELA 17.** TEORES CALCULADOS PARA O PRODUTO **IE** -  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  EM %(m/m)

Complexo	Teores em (% m/m)		
	C	H	Fe
Calculado para $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4](\text{I})^*$	39,90	7,76	5,62
Calculado para $[\text{Ti}_3(\text{OCy})_{11}][\text{FeCl}_4]$	55,40	8,46	3,87
Calculado para $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{HOCy})_3][\text{FeCl}_4]$	51,25	8,18	7,34
Calculado para $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$ ( <b>IE</b> )	47,43	7,51	7,3
<b>Obtido para os cristais amarelos (Produto IE)</b>	<b>47,16</b>	<b>7,75</b>	<b>6,2</b>

\* Adaptado da referência <sup>63</sup>

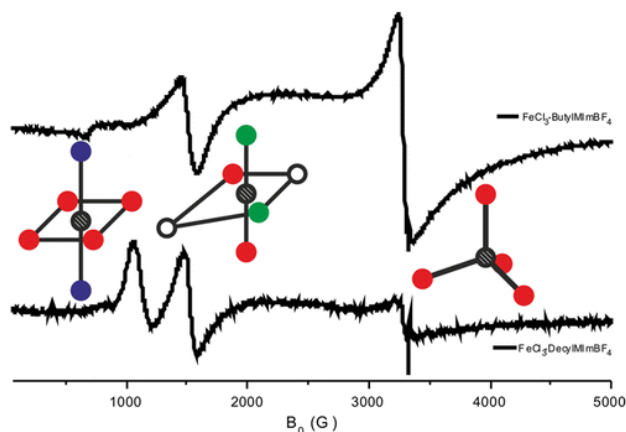
### Ressonância paramagnética eletrônica

A RPE é uma técnica capaz de identificar espécies químicas paramagnéticas e foi empregada nesta parte do trabalho a fim de detectar a presença de íons ferro(III),  $3d^5$ ,  $l = 5/2$ , presentes no ânion  $[\text{FeCl}_4]$ . As análises de RPE foram conduzidas para o produto **IE** em solução de THF, a temperatura ambiente e a 77 K (Figura 54).



**Figura 54.** Espectros de RPE registrados para **IE** em solução com THF a 77 K.

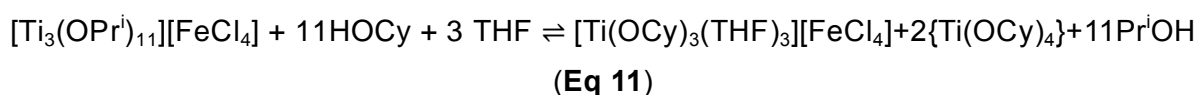
O espectro registrado para **IB** é muito similar ao observado para as soluções de **I** em THF, o que está de acordo com nossos resultados anteriores que mostram que reação com cicloexanol não levou a eliminação do ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$ . O sinal em  $g = 2,0$  é atribuído a sítios de ferro(III) do ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$ , em simetria axial. O sinal em  $g = 4,3$ , por sua vez é atribuído aos sítios de ferro(III) rômbo. Estudos das espécies  $[\text{FeCl}_4]^-$  em diferentes solventes e líquidos iônicos mostram que este ânion pode reagir com os solventes coordenantes formando complexos como mostrado na Figura 55.



**Figura 55.** Espectro de EPR e possíveis espécies formadas a partir da interação de  $\text{FeCl}_3$  e  $[\text{FeCl}_4]^-$  com solventes coordenantes e líquidos iônicos. Adaptado de Stosser e colaboradores<sup>115</sup>.

### 5.1.3.1 Proposta da formação do complexo $[Ti(OCy)_3(THF)_3][FeCl_4]$

Até o momento, o complexo  $[Ti(OCy)_3(THF)_3][FeCl_4]$  foi isolado como único produto da reação. No entanto, a formação dos subprodutos originados pela redução do  $Fe^{III}$  do ânion  $[FeCl_4]^-$  a  $Fe^{II}$  pelo cicloexanol, como sugerido para a reação de alcoólise do alcóxido **I** por neopentanol, não pode ser descartada. Outro possível subproduto poderia conter titânio(IV) conectado a ligantes cicloexanóxido, mono, bi ou trinucleares, mas até o presente momento, este produto não foi detectado (Eq 11).



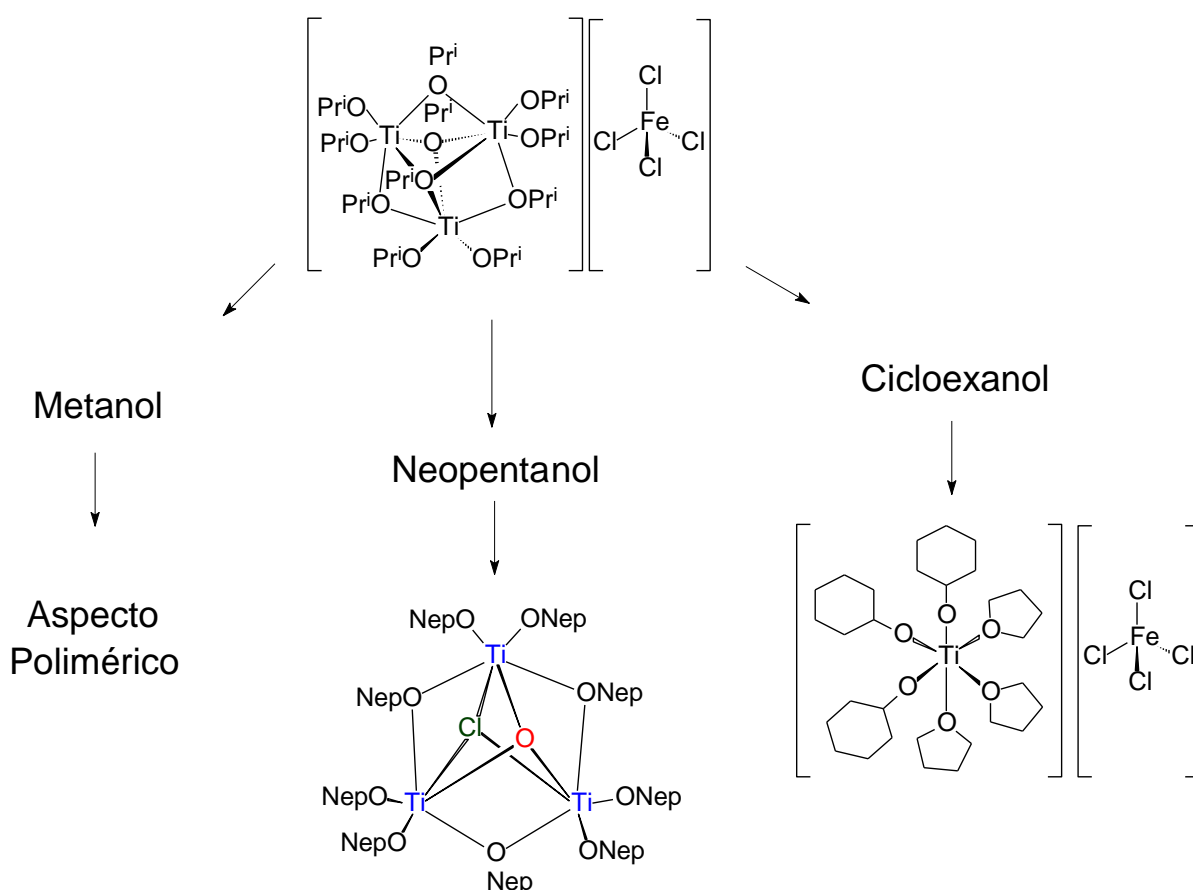
A literatura relata a existência de muitos complexos binucleares de titânio(IV) com pontes  $\mu$ -OR, como por exemplo:  $\{[TiCl(OPr^i)_2(HOPr^i)]_2(\mu-OPr^i)_2\}^{116}$ ,  $[Ti(OPr^i)_2(O-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(\mu-OPr^i)]_2^{117}$ ,  $[(2,4-di-t-butyl-6-(difenilfosfino) fenoxi)_2-Ti(\mu-OPr^i)_2]^{118}$  e  $[TiCl_2(OC_6H_5)_2]^{119}$ . No entanto uma pesquisa na base de dados *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) para complexos de titânio(IV) contendo cicloexanol ou cicloexanóxido, não mostrou relatos de estruturas anteriormente descritas.

## 5.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE AS REAÇÕES DE ALCÓLISE DE $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ (**I**)

As reações conduzidas entre o alcóxido  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$  (**I**) com metanol, neopentanol e cicloexanol mostraram-se bem complexas. A presença de reações redox entre o centro metálico de ferro(III) e o neopentanol para formar os produtos contendo ferro(II) sugerem que o mesmo comportamento possa ser observado para os demais álcoois empregados. Todavia, até o momento, outros produtos de redução não foram isolados. Estudos de fotooxidação de álcoois mostraram que a eficiência do ânion  $[FeCl_4]^-$  em catalisar a oxidação de álcool a aldeído não é a mesma para diferentes substratos. Sabe-se que ela ocorre com etanol<sup>120</sup>, isopropanol<sup>74</sup> e neste trabalho observou-se a redução com neopentanol, mas não há nenhuma informação a respeito do cicloexanol.

O volume dos grupos alquilas presentes nas moléculas dos álcoois parece determinar a nuclearidade dos produtos sintetizados. A Figura 56 mostra um fluxograma representativo dos principais produtos obtidos através das reações de modificação estrutural de **I** com álcoois.

Assim, a reação do alcóxido **I** com (i) metanol, forma um produto possivelmente polimérico; (ii) neopentanol, a unidade trinuclear é mantida, porém com substituição de todos os grupos  $-\text{OPri}^i$  por  $-\text{ONep}$ , levando a formação de pontes triplas oxo ( $\mu_3\text{-O}$ ) e cloreto ( $\mu_3\text{-Cl}$ ) e ainda, ocorre a remoção do contra íon  $[\text{FeCl}_4]^-$ ; (iii) ciclohexanol, a unidade trinuclear é quebrada, levando a formação de um complexo mononuclear com manutenção do contra íon  $[\text{FeCl}_4]^-$ .



**Figura 56.** Fluxograma representativo dos principais produtos obtidos através das reações de modificação estrutural de **I** com álcoois.

A obtenção do alcóxido trinuclear  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) foi importante, pois permitirá uma comparação estruturalmente válida sobre a atividade dos diferentes alcóxidos trinucleares avaliados neste trabalho, frente à polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$ . Ainda, torna possível um estudo sobre o monitoramento por RMN de  $^1\text{H}$  *in situ* da polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$  em tolueno empregando o iniciador **IB**, uma vez que



os centros paramagnéticos de ferro(III) estão ausentes em sua estrutura química. Já a obtenção do alcóxido iônico mononuclear  $[\text{Ti}(\text{OCy})_3(\text{THF})_3][\text{FeCl}_4]$  permitirá uma comparação entre os alcóxidos iônicos mononuclear e polinucleares contendo o ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  frente à polimerização da  $\varepsilon$ -CL.

### 5.3 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EMPREGANDO OS ALCÓXIDOS $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I), $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II) E $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ (III)

#### 5.3.1 POLIMERIZAÇÃO DA $\varepsilon$ -CAPROLACTONA INICIADA PELO ALCÓXIDO $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (I)

Os experimentos realizados para a obtenção das poli( $\varepsilon$ -caprolactonas) empregando o iniciador  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) foram conduzidos em massa e em solução mantendo-se a proporção  $\varepsilon$ -CL/I igual a 500, variando-se o tempo e a temperatura de reação. Em ambos os casos, após o estabelecimento das melhores condições de reação, foram realizados experimentos com variação da proporção monômero:iniciador. A mesma metodologia foi aplicada aos ensaios envolvendo os outros iniciadores.

##### 5.3.1.1 *Ensaio de polimerização da $\varepsilon$ -CL em solução empregando o iniciador I*

Os ensaios de polimerização da  $\varepsilon$ -CL foram realizados variando-se a temperatura de reação entre 30 e 90°C e o tempo entre 8 e 24 h (TABELA 18). Os ensaios empregando o iniciador I com proporção  $\varepsilon$ -CL/I de 500, produziram PCL com valores de massa molar ( $M_n$  (GPC)) variando entre 3400 e 9100  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDIs entre 1,52 e 1,81. O teste de polimerização na ausência de I (reação controle) não resultou em produto isolável, confirmando a necessidade do emprego de iniciadores nesta reação. As massas molares das PCL foram determinadas por GPC e por RMN de  $^1\text{H}$  e apresentaram uma boa correlação entre os resultados. Neste

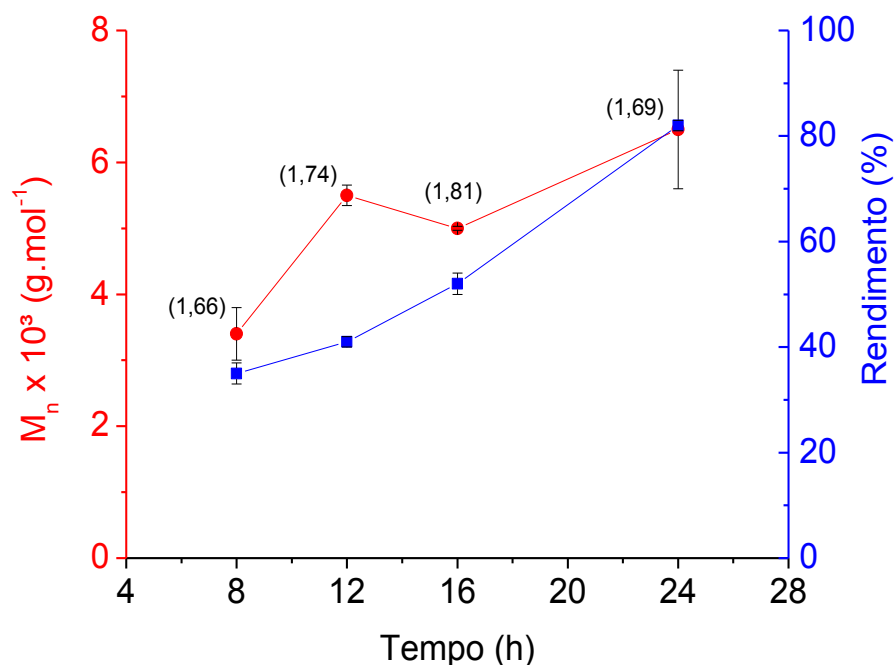
trabalho as variações das condições dos ensaios serão discutidas em relação as massas molares numéricas relativas ( $M_n$  (GPC)).

**TABELA 18.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO COM  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$  (I)

Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^d$ (GPC) g·mol <sup>-1</sup>	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
Is1	500	30	8	56	35	26820	4230	3400	1,66	7,9
Is2	500	30	12	99	41	63347	7200	5500	1,74	11,5
Is3	500	30	16	93	52	36524	6300	5000	1,81	7,3
Is4	500	30	24	95	82	61064	6897	6500	1,69	9,4
Is5	500	60	8	99	99	63347	9780	8500	1,53	7,6
Is6	500	60	12	95	90	58210	10260	8800	1,60	6,6
Is7	500	60	16	94	93	59923	10887	8500	1,75	7,0
Is8	500	90	8	95	95	61064	9750	9100	1,52	6,7
Is9	500	90	12	96	90	57162	9275	8600	1,66	6,7
Is10	500	90	16	95	95	61064	7725	8000	1,75	7,7
Is11	500	90	24	99	92	63347	9100	8200	1,69	7,7
Is12	250	90	8	99	77	28220	5600	8800	1,40	13,2
Is13	1000	90	8	99	87	106150	11500	11300	1,62	9,4
Is14	2000	90	8	99	96	225995	16210	8500	1,49	26,6
Is15	3000	90	8	99	98	342413	23400	9400	1,50	36,5

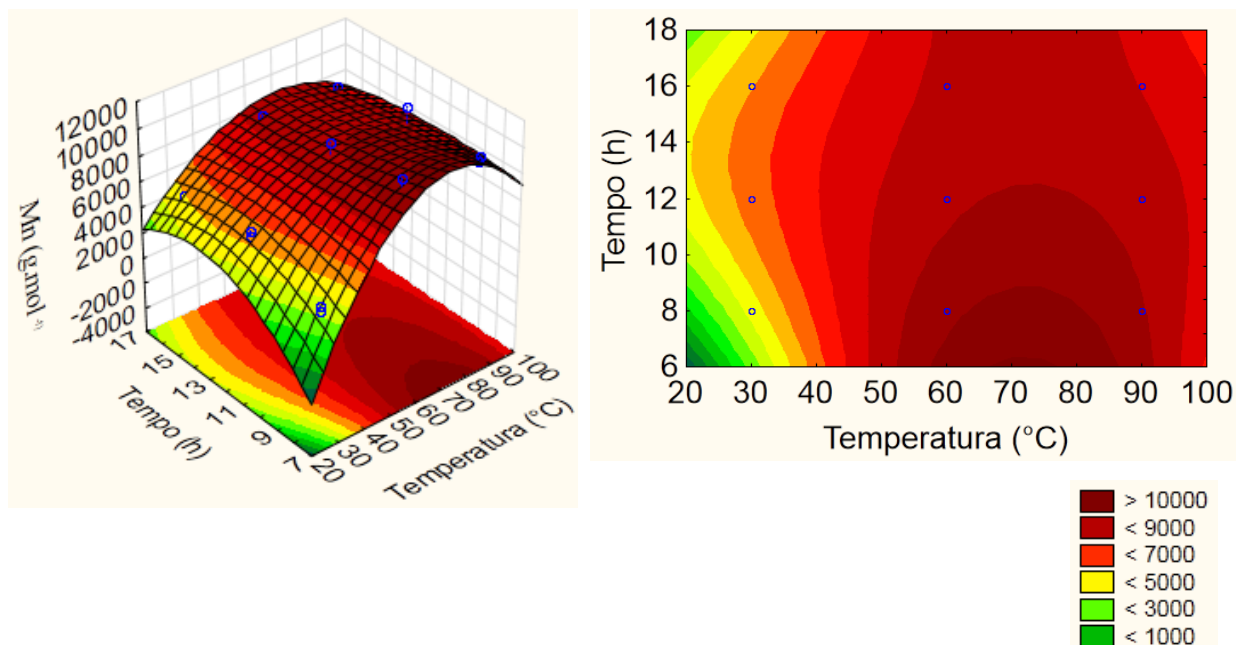
Concentração do iniciador em mmol·L<sup>-1</sup>:  $\epsilon$ -CL/I = 250 (35 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/I = 500 (17,5 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/I = 1000 (8,8 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/I = 2000 (4,4 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/II = 3000 (2,9 mmol·L<sup>-1</sup>).<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados <sup>b</sup> Massa molar teórica calculada com a fórmula:  $M_{\epsilon\text{-CL}} \times ([\epsilon\text{-CL}] / [I]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal) <sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H <sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 ND = Não determinado <sup>e</sup> Calculado por  $(M_{n(\text{teórico})}/M_{n(\text{GPC})})$ .

Os resultados apresentados na TABELA 18 evidenciaram que o aumento do tempo e da temperatura do meio de reação é acompanhado por um aumento progressivo da massa molar relativa das PCL. O ensaio conduzido a 30 °C por 8 h levou a um rendimento de reação moderado a baixo (35%), produzindo oligômeros com valores de  $M_n$  iguais a 3400 g·mol<sup>-1</sup> e PDI de 1,66. O aumento do tempo de reação para 24 h na mesma temperatura, levou a obtenção quantitativa de PCL de  $M_n$  igual a 6500 g·mol<sup>-1</sup> com PDI similar (1,69) (Figura 57). Estes valores de PDI provavelmente estão relacionados com a ocorrência de reações de transesterificação inter- e intramoleculares (Ver Figura 8), no entanto, ainda inferiores aqueles obtidos para alcóxidos de titânio(IV) mononucleares (PDI de 1,5 a 3,2)<sup>49</sup>.



**Figura 57.** Variação da massa molar e do rendimento em função do tempo ( $\epsilon\text{-CL/I} = 500$  a  $30^\circ\text{C}$ ). Os valores de PDI encontram-se entre parêntese.

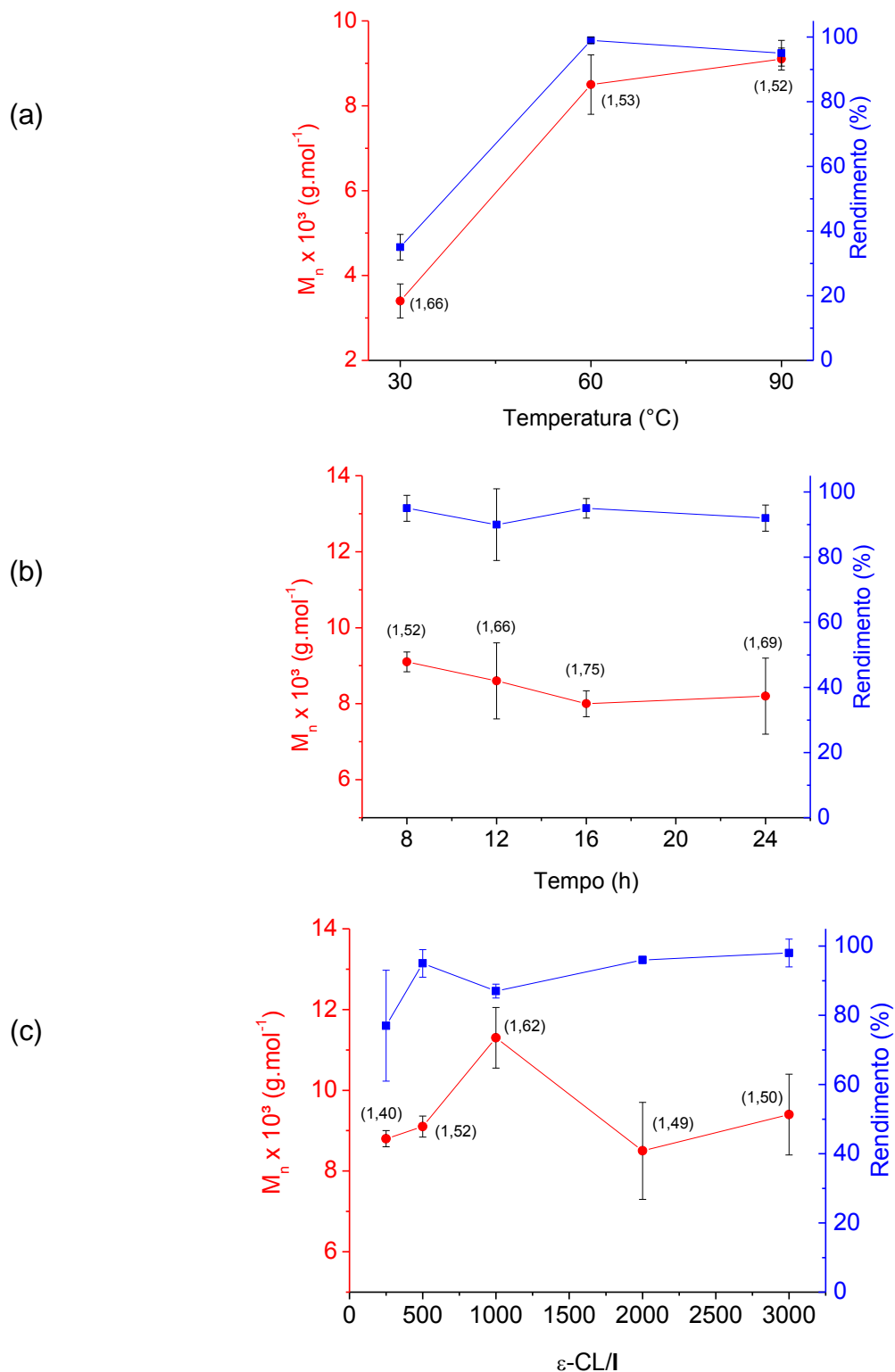
Um tratamento estatístico do tipo  $2^3$  foi realizado com os dados gerados nos ensaios Is1 a Is10, selecionando as variáveis tempo e temperatura como parâmetros de controle e a massa molar como parâmetro de resposta. Os resultados do tratamento estão apresentados na 58 na forma de gráficos de superfície de resposta e de superfície de contorno. A região vermelha intensa mostra as condições em que os maiores valores de massa molar são obtidos. As faixas de temperatura entre  $60$  e  $90^\circ\text{C}$  e de tempo entre  $8$  e  $9$  h ressaltadas em vermelho encontram-se dentro da validade estatística.



**Figura 58.** Resultado do planejamento fatorial  $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios Is1 a Is10,  $\epsilon$ -CL/I de 500) para a polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador I.

O tratamento estatístico apresentado acima só leva em consideração as massas molares das PCL, mas não informa sobre o rendimento e a polidispersão dos polímeros. Então, novos gráficos foram preparados procurando evidenciar as melhores condições de reação. A Figura 59a correlaciona a  $M_n$  (GPC), o PDI e os rendimentos com a variação da temperatura do meio de reação para os ensaios com a razão  $\epsilon$ -CL/I de 500 mantidos por 8 h. O gráfico demonstra novamente a influência da temperatura nos valores de  $M_n$  e enfatiza um expressivo aumento do rendimento de polimerização, acompanhado de uma diminuição dos valores de PDI.

A fixação da temperatura de reação em 90 °C e da razão  $\epsilon$ -CL/I em 500 e a variação do tempo de 8 a 24 horas levou a um pequeno decréscimo dos valores de  $M_n$  e um aumento nos valores de PDI (Figura 59b). O resultado evidenciou que a reação se completa em até 8 horas e em tempos maiores começam a ocorrer reações de despolimerização. Assim, novos ensaios variando-se a proporção  $\epsilon$ -CL/I poderiam ser realizados nestas condições.



**Figura 59.** Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$  em massa, empregando o iniciador I. Os valores de PDI encontram-se entre parêntese.

- a) variação da massa molar e rendimento em função da temperatura ( $\epsilon\text{-CL/I} = 500$  a  $90^\circ\text{C}$ );  
 b) variação da massa molar e rendimento em função do tempo ( $\epsilon\text{-CL/I} = 500$  por 8h);  
 c) variação da massa molar e rendimento em função da proporção  $\epsilon\text{-CL/I}$  a  $90^\circ\text{C}$  por 8h;

Um aumento progressivo da massa molar foi observado a medida em que a relação  $\varepsilon$ -CL/I aumenta de 250 até 1000. O resultado pode ser atribuído a menor quantidade de sítios ativos responsáveis pela iniciação da polimerização e conseqüentemente um maior crescimento da cadeia polimérica. No entanto, a diminuição dos valores de massa molar em meios mais diluídos pode estar relacionada à desagregação da espécie trinuclear em meios muito diluídos.

Na literatura é difícil encontrar exemplos de alcóxidos polinucleares estruturalmente similares ao  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) que tenham sido empregados como iniciadores da polimerização da  $\varepsilon$ -CL. No entanto, é possível encontrar relatos sobre o emprego de complexos polinucleares, como o alcóxido tetramérico  $[(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{-}\mu_3\text{-O})(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-O})_2)\text{Ti}_4(\text{OPri})_{10}]$  sobre a polimerização do *rac*-lactídeo. Este complexo foi empregado na polimerização do *rac*-lactídeo em solução, produzindo PLA com massas molares iguais a  $8800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e valores de PDI iguais a 1,22<sup>55</sup>. Comparativamente, I é um complexo trinuclear que foi capaz de promover a polimerização da  $\varepsilon$ -CL em larga faixa de temperatura, tempos e concentração de iniciador, gerando polímeros com índice de polidispersidade dentro da faixa relatada na literatura para a polimerização da  $\varepsilon$ -CL assistida pela maioria dos alcóxidos de titânio(IV) (1,5 a 1,8)<sup>12</sup>.

### 5.3.1.2 Ensaio de polimerização da $\varepsilon$ -CL em massa empregando o iniciador I

A possibilidade de realizar a polimerização na ausência de solvente é bastante atraente aos processos industriais<sup>86</sup>. A alta solubilidade de I na  $\varepsilon$ -CL permitiu que ensaios de polimerização em massa fossem realizados. Nestes experimentos, as reações conduzidas a 30 °C renderam PCL de  $M_n$  abaixo de  $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , em rendimentos de no máximo 40%, mesmo após 24 h de reação. Diante deste resultado, optou-se por variar a temperatura entre 70 e 130 °C, a razão  $\varepsilon$ -CL/I entre 500 e 3000 e avaliar diferentes tempos de reação (TABELA 19).

**TABELA 19.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM MASSA COM  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4] (\text{I})$

Ensaio	M/I	T °C	Tempo min	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^d$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
Im1	500	70	300	99	98	57162	6850	6460	1,47	8,8
Im2	500	90	30	99	96	57162	6280	6370	1,52	9,0
Im3	500	100	10	99	96	57162	6960	7050	1,47	8,1
Im4	500	110	10	99	98	57162	7420	7620	1,49	7,5
Im5	500	120	5	99	98	57162	7180	7230	1,50	7,9
Im6	500	130	5	99	90	57162	6270	7190	1,50	7,9
Im7	750	90	30	99	93	85675	8550	7815	1,45	11,0
Im8	750	100	10	99	95	85675	7865	8145	1,47	10,5
Im9	750	110	10	99	98	85675	8320	7535	1,49	11,4
Im10	750	120	5	99	97	85675	8665	8100	1,46	10,6
Im11	1000	70	5	99	0	ND	ND	ND	ND	-
Im12	1000	90	30	99	92	114198	9120	5870	1,61	19,5
Im13	1000	100	15	99	95	114198	11400	8415	1,49	13,6
Im14	1000	110	15	99	95	114198	11400	8690	1,48	13,1
Im15	1000	120	5	99	85	114198	11400	7450	1,51	15,3

Concentração do iniciador em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ :  $\epsilon\text{-CL/I} = 500$  ( $17,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/I} = 750$  ( $11,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/I} = 1000$  ( $8,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados<sup>b</sup> Massa molar teórica calculada com a fórmula:  $M_{\epsilon\text{-CL}} \times ([\epsilon\text{-CL}] / [\text{I}]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal)<sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H<sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 ND = Não determinado<sup>e</sup> Calculado por  $(M_n(\text{teórico})/M_n(\text{GPC}))$ .

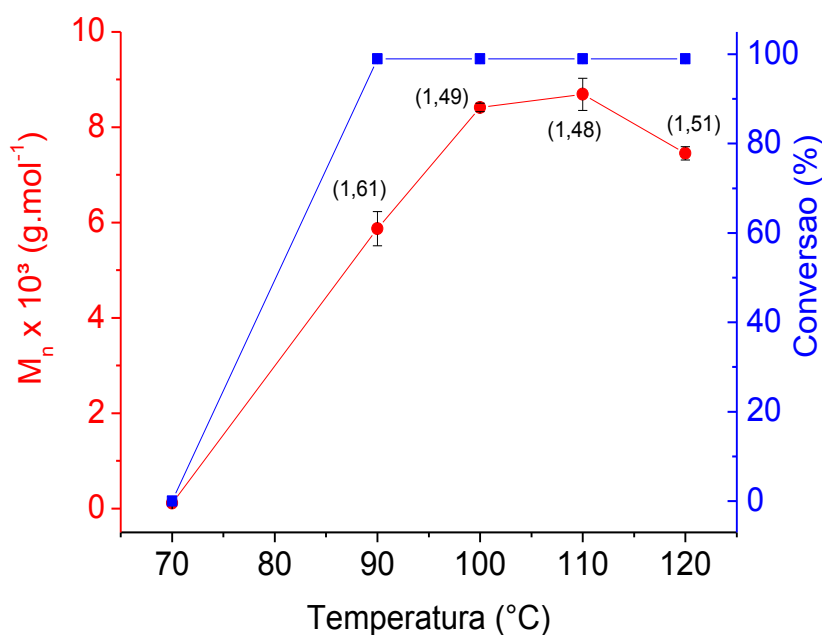
Os resultados apresentados na TABELA 19 mostram uma pequena variação de massa molar e PDI para todas as condições avaliadas na faixa de temperatura entre 90 e 130 °C e nas razões  $\epsilon\text{-CL/I}$  igual a 500 e 750. Assim como observado nos ensaios em solução, a atividade do iniciador I mostrou-se fortemente dependente da temperatura de reação, principalmente no que diz respeito ao tempo para que a polimerização se completasse.

As reações de polimerização conduzidas em massa apresentam um aumento da viscosidade do meio de reação com o passar do tempo, o que dificulta o acesso do monômero ao centro metálico, enquanto que em solução, este efeito não é observado, justificando os maiores valores de  $M_n$  encontrados para estes ensaios. A polimerização em massa mostrou-se mais vantajosa, principalmente a 110 °C, pois em poucos minutos, foi possível atingir rendimentos superiores a 90%, enquanto que em solução foi preciso no mínimo 8 h.

Para as reações conduzidas na razão  $\epsilon\text{-CL/I}$  igual a 500 a 750 e a 90 °C foram obtidas PCL em rendimentos quantitativos, com  $M_n(\text{GPC})$  próximas a 6400 e 7815  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  em 5 h e em 30 minutos, respectivamente. Enquanto que a 120 °C, apenas 5 min de reação foram necessários para obter PCL com  $M_n$  de

$7230 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  quantitativamente. Estes experimentos sugerem a necessidade de ativação térmica de **I**.

Para a razão  $\varepsilon\text{-CL/I}$  igual a 1000, observa-se um efeito da ativação térmica em função da concentração do iniciador (Figura 60). As reações conduzidas a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  não geraram nenhum produto de polimerização, enquanto que um aumento da temperatura em apenas  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  produziu PCL quantitativamente ( $M_n = 5870 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). O aumento da temperatura para  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  levou a um aumento da massa molar para  $8690 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . No entanto, ao se trabalhar a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  observa-se um ligeiro decréscimo da  $M_n$ , sugerindo que algum evento térmico possa estar ocorrendo a esta temperatura.



**Figura 60.** Variação da massa molar e rendimento em função da temperatura para a proporção  $\varepsilon\text{-CL/I}$  igual a 1000.

Estudos sobre a estabilidade térmica do alcóxido **I** por calorimetria diferencial de varredura foram realizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa<sup>76</sup>. Na análise foi observado um pico endotérmico agudo em  $118,7 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuído à fusão de **I**, e que a decomposição térmica se inicia em temperaturas acima de  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes resultados evidenciam claramente que não ocorre decomposição térmica de **I** em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, sugerindo a ocorrência de outros efeitos no meio de reação (Ver seção 5.5.3.6).



Comparativamente, o alcóxido monomérico  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  foi empregado na polimerização em massa da  $\epsilon$ -CL com razão  $\epsilon$ -CL/ $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  igual a 300 a 100 °C por 1h, produzindo PCL com elevados valores de PDI (1,89,  $M_n$  de  $10350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>47</sup>, enquanto que o alcóxido **I** em condições similares (ensaio Im3, Figura 23) foi capaz de oferecer um melhor controle sobre a polidispersidade (PDI de 1,49,  $M_n$  de  $8415 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Da mesma forma, o emprego do  $[\text{Ti}(\text{aminodiol})(\text{OPr}^i)_2]$  na polimerização em massa da  $\epsilon$ -CL a 100 °C por 10 min (razão  $\epsilon$ -CL/iniciador de 300)<sup>52</sup>, gerou PCL com massas molares superiores aos obtidos por **I** em condições similares ( $13470 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), porém um baixo controle sobre os valores de PDI foi novamente observado (PDI de 1,95). A razão  $\epsilon$ -CL/iniciador igual a 300 empregada na literatura é muito próxima à concentração equivalente de centros de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  para a razão  $\epsilon$ -CL/**I** de 1000 (TABELA 19, ensaio Im12), o que evidencia um maior controle de **I** frente à polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona quando comparado com o  $[\text{Ti}(\text{aminodiol})(\text{OPr}^i)_2]$  e  $[\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4]$ .

Em meios mais diluídos do iniciador ( $\epsilon$ -CL/**I** igual 1000, 2000 e 3000) o processo de polimerização foi menos controlado que os conduzidos em solução. Por exemplo, no ensaio conduzido a 110 °C por 15 min ( $\epsilon$ -CL/**I** de 1000) foi possível a obtenção de PCL com valores de  $M_n$  de  $8860 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , no entanto os valores de PDI foram superiores a 1,4, evidenciando que a polimerização foi conduzida de forma descontrolada, provavelmente pela existência de múltiplas espécies potencialmente ativas em solução.

### **5.3.1.3 Avaliação que os metais ferro(II) e titânio(IV) desempenham na atividade de $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ (**I**) frente a ROP da $\epsilon$ -CL**

O alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**) possui os metais titânio no cátion  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$  e ferro na forma do ânion tetracloroferrato. Em princípio os dois metais poderiam ser ativos para a polimerização da  $\epsilon$ -CL por ROP nas etapas de iniciação e/ou propagação. A abordagem inicialmente planejada neste trabalho para avaliar o papel que os metais desempenham, foi empregar complexos que contenham os íons presentes em **I**, substituindo os

contra íons por outros que sejam reconhecidamente inativos para a reação de polimerização de ésteres cíclicos via ROP.

Para tal estudo, inicialmente pensou-se em preparar um alcóxido de fórmula  $[Ti_3(OPr^i)_{11}][BPh_4^-]$  (onde  $BPh_4^-$  = tetrafenilborato). O uso deste ânion foi proposto por existirem relatos de que a polimerização do *L*-lactídeo, assistida por complexos de ítrio iônicos, tem sua atividade reduzida quando o ânion  $BPh_4^-$  está presente na estrutura do iniciador<sup>121</sup>. No entanto, não foi obtido sucesso na síntese deste alcóxido pela reação de substituição direta do ânion  $[FeCl_4]^-$ . Provavelmente a rota não foi bem sucedida devido à alta solubilidade e volume estérico do ânion  $BPh_4^-$  no meio de reação.

O complexo  $[N(CH_3)_4][FeCl_4]^{122}$  foi escolhido por apresentar o ânion  $[FeCl_4]^-$  com o cátion orgânico tetrametilamônio, inativo para a polimerização do *rac*-lactídeo. Os ensaios de polimerização em massa foram conduzidos empregando o complexo  $[N(CH_3)_4][FeCl_4]$  na mesma razão  $\epsilon$ -CL/Fe presente em I (TABELA 20).

**TABELA 20.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM MASSA EMPREGANDO OS INICIADORES  $[N(CH_3)_4][FeCl_4]$ ,  $Ti(OPr^i)_4$  E  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$  (I)

Iniciador	[M]/[iniciador]	Temp. (°C)	Tempo (min)	Rendimento <sup>a</sup> (%)	$M_n$ <sup>c</sup> (GPC) g mol <sup>-1</sup>	PDI
$[N(CH_3)_4][FeCl_4]$	500	120	480	0	-	-
$[N(CH_3)_4][FeCl_4]$	500	140	60	0	-	-
$[N(CH_3)_4][FeCl_4]$	500	160	60	3	-	-
$[Ti(OPr^i)_4]$	167	90	25	92	8640	1,42
$[Ti(OPr^i)_4]$	167	120	5	98	7945	1,48
$[Ti(OPr^i)_4]$	167	120	60	97	6855	1,50
I	500	90	25	96	6368	1,52
I	500	120	5	98	7226	1,50
I	500	120	60	90	8094	1,44

<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados; <sup>b</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56; (-) = Não determinado.

O complexo  $[N(CH_3)_4][FeCl_4]$  mostrou baixa atividade, produzindo PCL com rendimento máximo de 3% quando a reação foi conduzida a 160 °C por 1 h. O resultado está de acordo com dados da literatura que relatam uma baixa atividade de sais de tetraalquilamônio com este ânion, mesmo quando condições drásticas de reação (150 e 180 °C) são empregadas<sup>123</sup>. Nestes sistemas, a formação dos centros ativos foi atribuída a decomposição térmica do complexo para produzir o sal  $(R_4N)Cl$  inativo (onde R =  $(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2$ ,  $(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2$  e  $C_4H_9$ ) e  $FeCl_3$ ,<sup>60; 123</sup> que é

conhecido como um iniciador pouco ativo deste tipo de polimerização. Nossos resultados com  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{FeCl}_4]$  sugerem que a atividade de **I** deve-se principalmente ao cátion  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ .

Buscou-se avaliar se a atividade apresentada por **I** seria similar quando comparado com outro complexo que contivesse o mesmo centro metálico coordenado ao mesmo tipo de ligante. Assim, foi utilizado o alcóxido  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  disponível em nosso laboratório.

Os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL foram conduzidos em massa empregando a razão  $\epsilon$ -CL/ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  igual a 167 por apresentar a mesma concentração de centros de titânio(IV) que a razão  $\epsilon$ -CL/**I** = 500 (TABELA 20). De modo geral, as reações com  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  geraram PCL com  $M_n$  e PDI similares aos apresentados na TABELA 20, com pequena vantagem para **I** quando o ensaio foi realizado a 120 °C, provavelmente devido à ativação térmica deste iniciador (ver estudos cinéticos).

Uma comparação direta entre estruturas mononuclear *versus* trinuclear ainda não é recomendável, pois por ser um líquido, a nuclearidade de  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  não é bem estabelecida. Dados de crioscopia para os *n*-alcóxidos  $\text{Ti}(\text{OE}^t)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  e  $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$  indicam que estes são triméricos em soluções concentradas e apontam para equilíbrios de agregação e desagregação, a medida em que as soluções vão sendo diluídas.<sup>124</sup> Segundo trabalhos desenvolvidos por Bradley e colaboradores nas décadas de 50 a 70, apenas os complexos de titânio(IV) com álcoois terciários volumosos realmente possuem um grau de agregação 1,<sup>125</sup> todos os outros formam misturas complexas.

A discussão permanece até os dias atuais. Diversos métodos espectroscópicos já foram utilizados (RMN de  $^1\text{H}$ , RMN, RMN multinuclear, IV e Raman) na tentativa de elucidar a questão<sup>89</sup>. Este ano foi submetida uma publicação em congresso que procura avaliar a estrutura do  $\text{Ti}(\text{OPri})_4$  em solução com tolueno 0,05 mol L<sup>-1</sup> por EXAFS<sup>126</sup>. Segundo o estudo, na solução avaliada predomina a espécie tetraédrica mononuclear, no entanto, este trabalho ainda em desenvolvimento, não informa a respeito de estudos com variação de concentração ou temperatura da solução.

### 5.3.1.4 Considerações sobre a polinuclearidade de I na polimerização da $\epsilon$ -CL

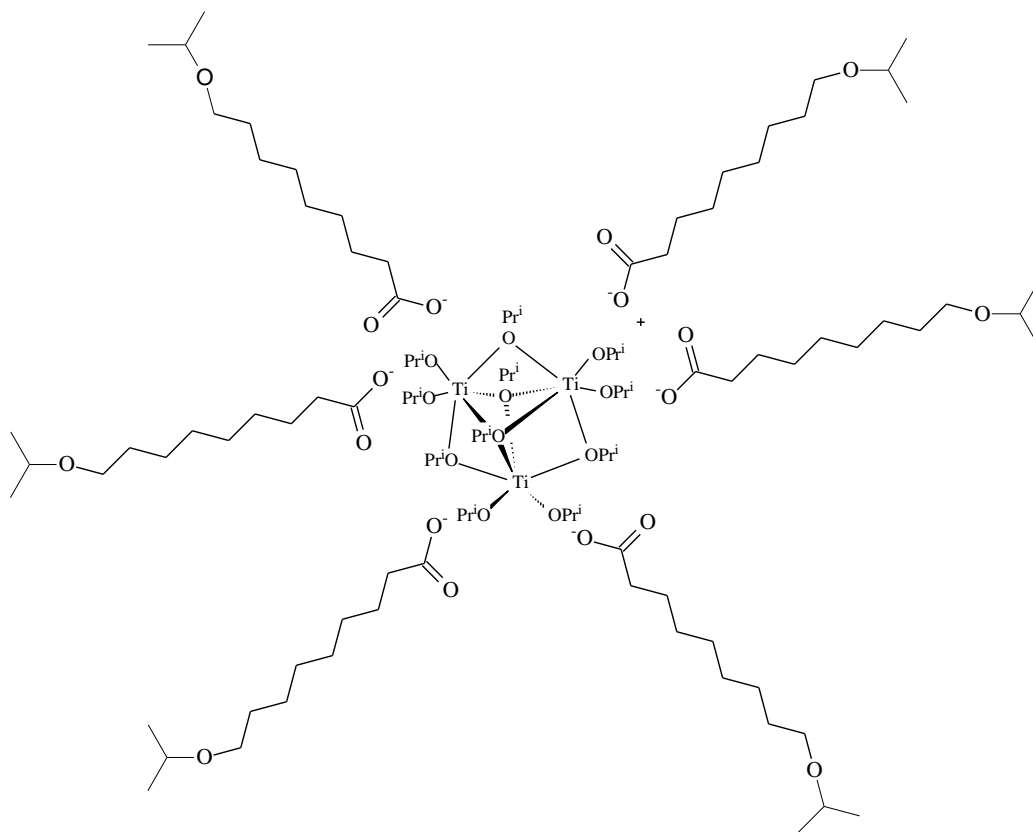
A polimerização da  $\epsilon$ -CL utilizando  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) foi menos controlada que as reações relatadas por nosso grupo de pesquisa com os monômeros *rac*-lactídeo e *L*-lactídeo LA<sup>76</sup>. Os valores estreitos de PDI observados para o polilactídeo, variando de 1,2 a 1,4 evidenciaram que as reações de transesterificação inter- e intramoleculares estavam menos presentes nos sistemas com LA do que na polimerização da  $\epsilon$ -CL (Tabela 3). Os valores de PDI obtidos para as PCL preparadas empregando I são constantes e próximos a 1,5 para a polimerização em massa e variam de 1,5 a 1,8 para a polimerização em solução.

Diferentemente dos sistemas em que os iniciadores possuem apenas um ou dois grupos alcóxidos devido a presença de ligantes quelantes, bloqueando posições para coordenação do monômero, o iniciador I possui vários ligantes isopropóxidos potencialmente ativos, dificultando uma descrição minuciosa do sistema.

Buscando compreender um pouco mais sobre a estrutura das espécies presentes no meio de reação, que pudessem ser potencialmente ativas para a polimerização da  $\epsilon$ -CL, inicialmente foi realizada uma análise por RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, 263 K) do iniciador I em solução com tolueno- $d_6$ . O espectro registrado apresentou sinais muito alargados em 12,90 e 3,88 ppm referentes aos átomos de hidrogênios metínicos e metílicos do grupo isopropila, respectivamente. O deslocamento químico para frequências (mais altas) e o alargamento dos sinais deve-se principalmente a rápida relaxação nuclear induzida pelo paramagnetismo do contra íon contendo ferro(III). O perfil alargado do espectro impossibilitou qualquer racionalização do espectro e os ensaios de acompanhamento de reação por RMN de  $^1\text{H}$  foram abandonados.

Um parâmetro que auxilia no entendimento dos sistemas catalíticos envolvendo a polimerização de ésteres cíclicos por abertura de anel é a relação entre a massa molar teórica ( $M_n(\text{teórico})$ ) e a massa molar obtida experimentalmente ( $N_n$ ). O valor de ( $M_n(\text{teórico})$ ) é calculado hipoteticamente a partir da conversão do monômero ( $\alpha_c$ ), retirada do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e não leva em consideração o número de alcóxidos ativos (ver Seção 4.5). A massa molar experimental pode ser obtida por diferentes técnicas, como por exemplo RMN de  $^1\text{H}$  ( $M_n(\text{RMN } ^1\text{H})$ ) ou GPC





**Figura 61.** Esquema da estrutura do cátion  $[Ti_3(OPr^i)_{11}]^+$  mostrando 6 cadeias de PCL crescendo a partir dos isopropóxidos terminais.

Quando o mesmo tratamento foi aplicado as PCL preparadas na razão  $\epsilon$ -CL/I igual a 500, nas diversas condições de temperatura e tempo de reação, os valores de  $N_n$  calculados para a polimerização em massa, mostraram que o número de cadeias crescentes varia entre 7,5 e 9,0; ou seja, de 2,5 e 3,0 cadeias poliméricas crescentes por centro de titânio. As diferenças entre os resultados com PLA e PCL podem estar associadas a maior solubilidade de I no monômero  $\epsilon$ -CL, favorecendo a quebra da estrutura trinuclear, ou o rompimento de algumas ligações entre o Ti e os alcóxidos em ponte.

Estudos da reatividade de alcóxidos de  $La(OPr^i)_3$ <sup>79</sup> e  $Al(OPr^i)_3$ <sup>88</sup> para a ROP de lactídeos e  $\epsilon$ -caprolactona evidenciaram que, assim como observado com I, o número de alcóxidos ativos varia tanto com o tipo de monômero quanto com a razão monômero/iniciador. Estes dados refletem uma eficiência não quantitativa dos diferentes alcóxidos devido à existência de um equilíbrio entre espécies de diferentes nuclearidades que podem ser geradas em solução variando-se a concentração ou temperatura.<sup>90; 130</sup>

A proposta da existência de um equilíbrio de agregação/desagregação da espécie  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$  dissolvida na  $\varepsilon$ -CL torna-se mais evidente quando se aplica o mesmo tratamento de cálculo de  $N_n$  para os meios mais diluídos de reação. Quando a razão  $\varepsilon$ -CL/I aumenta para 750 e 1000, os valores de  $N_n$  aumentam e ficam entre 9,4 e 11,4 cadeias crescentes de PCL por molécula de I, tanto para as polymerizações em massa quanto em solução. Os resultados evidenciam que em meios diluídos, o processo de polymerização não é mais controlado pela estrutura de I. Os altos valores de  $N_n$  refletem a complexidade dos meios diluídos, pois a presença de várias espécies potencialmente ativas favorece a ocorrências de reações laterais de transesterificação e de ciclização, não sendo possível racionalizar o sistema nestas condições<sup>79</sup>.

### 5.3.2 POLIMERIZAÇÃO DA $\varepsilon$ -CAPROLACTONA EM SOLUÇÃO INICIADA PELO ALCÓXIDO $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ (**IB**)

As reações de alcoólise do alcóxido  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$  (**I**) com neopentanol resultaram em um alcóxido trinuclear de titânio(IV) sem a presença de ferro(III) em sua estrutura  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**). O iniciador **IB** teve sua estrutura recentemente confirmada por difratometria de raios X de monocristal. Embora os experimentos tenham sido feitos em duplicata, os resultados apresentados a seguir ainda são preliminares, alguns experimentos precisam ser repetidos e os ensaios de polymerização em massa não foram iniciados.

O iniciador  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) foi avaliado frente as reações de polymerização da  $\varepsilon$ -caprolactona somente em solução, empregando-se o mesmo procedimento utilizado para os ensaios conduzidos com o iniciador **I**. Os ensaios de polymerização da  $\varepsilon$ -CL em solução empregando o iniciador **IB** foram inicialmente conduzidos mantendo-se a relação  $\varepsilon$ -CL/**IB** igual a 500, variando-se a temperatura entre 30 e 90 °C e os tempos de reação entre 8 e 16 h. O iniciador **IB** mostrou-se ativo em todas as condições testadas, promovendo conversões quantitativas e massas molares mais elevadas em condições de reações brandas (TABELA 21). Os dados de  $M_n$  determinados por GPC e por RMN de  $^1\text{H}$  apresentaram uma boa correlação, mostrando que as diferentes metodologias de

propostas neste trabalho para o cálculo de  $M_n$  das PCL quando a polimerização é iniciada por neopentóxidos foi adequada (Seção 4.5.2).

**TABELA 21.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO EMPREGANDO O INICIADOR  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**).

Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^d$ (GPC) g·mol <sup>-1</sup>	PDI <sup>e</sup>
<b>IBs1</b>	500	30	8	99	90	63346	7695	9000	1,44
<b>IBs2</b>	500	30	12	99	95	63346	7670	8600	1,79
<b>IBs3</b>	500	30	16	99	95	63346	7135	8600	1,48
<b>IBs4</b>	500	30	24	99	97	63346	6870	9400	1,50
<b>IBs5</b>	500	60	8	99	90	63346	7280	9300	1,43
<b>IBs6</b>	500	60	12	99	99	63346	7370	9800	1,46
<b>IBs7</b>	500	60	16	99	99	63346	7650	9200	1,50
<b>IBs8</b>	500	90	8	99	99	63346	7540	9400	1,49
<b>IBs9</b>	500	90	12	99	94	63346	7220	7300	1,43
<b>IBs10</b>	500	90	16	99	98	63346	7480	7100	1,46
<b>IBs11</b>	250	60	8	82	75	30245	4100	9000	1,34
<b>IBs12</b>	1000	60	8	95	99	115280	15300	8200	1,40
<b>IBs13</b>	2000	60	8	84	89	198600	25100	7400	1,46
<b>IBs14</b>	3000	60	8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>IBs15</b>	250	90	8	85	78	29103	3850	8600	1,38
<b>IBs16</b>	1000	90	8	99	97	119845	20500	7400	1,49
<b>IBs17</b>	2000	90	8	99	99	232841	33400	8000	1,60
<b>IBs18</b>	3000	90	8	ND	ND	ND	ND	ND	ND

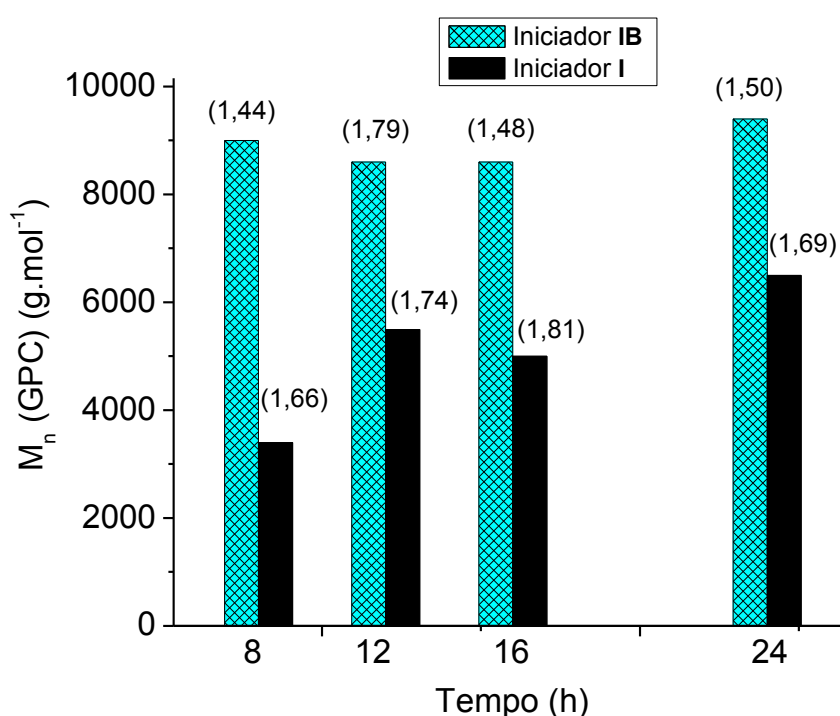
Concentração do iniciador em mmol·L<sup>-1</sup>:  $\epsilon$ -CL/**IB** = 250 (35 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/**IB** = 500 (17,5 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/**IB** = 1000 (8,8 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/**IB** = 1500 (5,8 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/**IB** = 2000 (4,4 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/**IB** = 3000 (2,9 mmol·L<sup>-1</sup>).<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados <sup>b</sup> Massa molar teórica calculada para as conversões quantitativas com a fórmula:  $M_{CL} \times ([CL] / [A]) \times \text{conversão} + 87$  (para o grupo terminal) <sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H <sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 ND = Não determinado Branco = experimentos conduzidos na ausência de iniciador

As massas molares das PCL ficaram com valores de  $M_n$  entre 7100 e 9800 g·mol<sup>-1</sup> e os PDIs entre 1,43 e 1,79. Os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por **IB** na proporção  $\epsilon$ -CL/**IB** igual a 500, apresentou valores de massa molar muito similares para as diversas condições testadas, mostrando-se menos dependentes das variáveis temperatura e tempo de reação. Neste caso, não foi observada uma ativação térmica do iniciador.

As reações conduzidas a 30 °C por 8 h, apresentaram um rendimento melhor (90%) que o obtido com **I** (35%) nas mesmas condições, onde foram isolados PCL com  $M_n$  de 9000 g·mol<sup>-1</sup> e PDI de 1,44 (Figura 62). Nas reações mantidas por 24 h na mesma temperatura, observou-se um pequeno aumento da massa molar sem prejuízo para o PDI, evidenciando que a reação com **IB** completa-se mais rapidamente em solução do que com o iniciador **I**. A maior ativação de **IB** a 30 °C pode estar associada à maior labilidade dos grupos –ONep terminais, devido ao



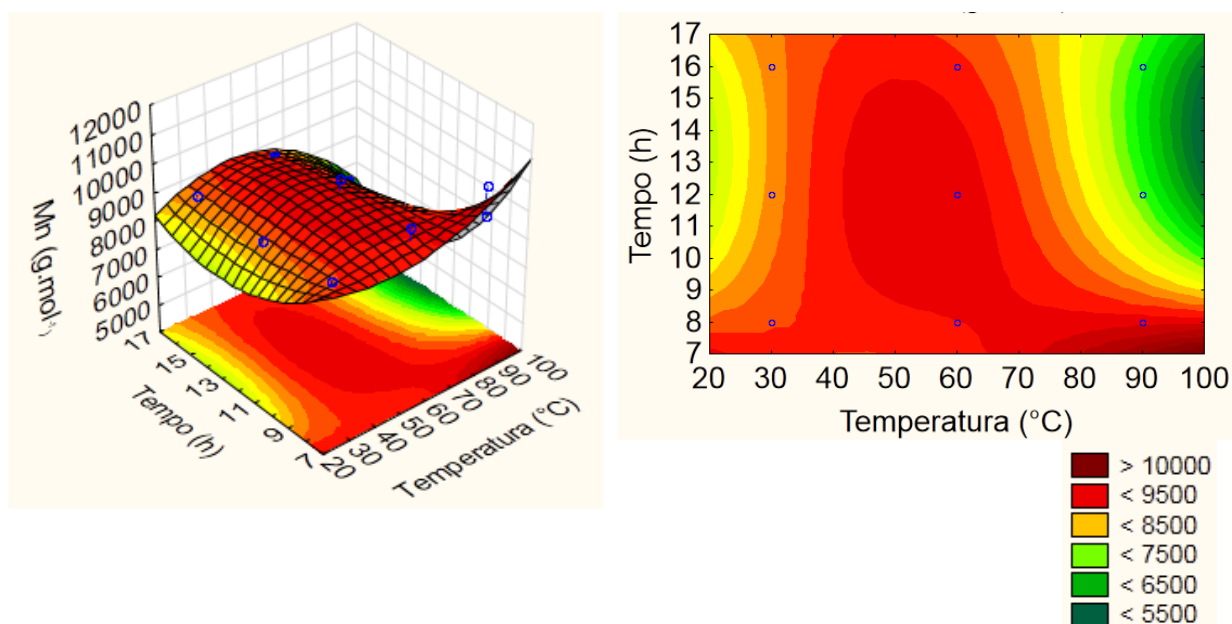
maior comprimento da ligações quando comparado aos grupos  $-OPr^i$  presentes em **I**. Isto favorece sua transferência para a cadeia polimérica da PCL como grupo terminal<sup>59</sup>. Por outro lado, o grupo  $-ONep$  em **IB** ( $pK_{a_{HONep}} = 18$ ) é uma base de Lewis mais forte que o grupo  $-OPr^i$  em **I** ( $pK_{a_{HOPri}} = 17$ ), o que permite um ataque nucleofílico mais eficiente na carbonila do monômero ( $\epsilon$ -caprolactona), permitindo que a polimerização se complete em condições mais brandas, como observado na Figura 62.



**Figura 62.** Comparação entre as massas molares relativas ( $M_n$  (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores **I** e **IB** quando submetidos as mesmas condições de reação de  $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 30°C. Os valores de massa molar foram graficados em função dos diferentes tempos de reação e os valores de PDI estão entre parênteses.

Na tentativa de determinar as melhores condições para obtenção da PCL com **IB**, os dados apresentados na TABELA 21 (ensaios **IBs1** a **IBs10**) foram estatisticamente tratados. O gráfico de superfície de resposta e o gráfico de superfície de contorno (Figura 63) sobre os valores de  $M_n$ , temperatura e tempo apontam para as condições de temperatura entre 45 e 65°C e tempos entre 8 e 16 h. Estes dados precisam ser analisados com cautela porque a variação das massas

molares encontra-se dentro do erro observado para a técnica de GPC em nossos sistemas.



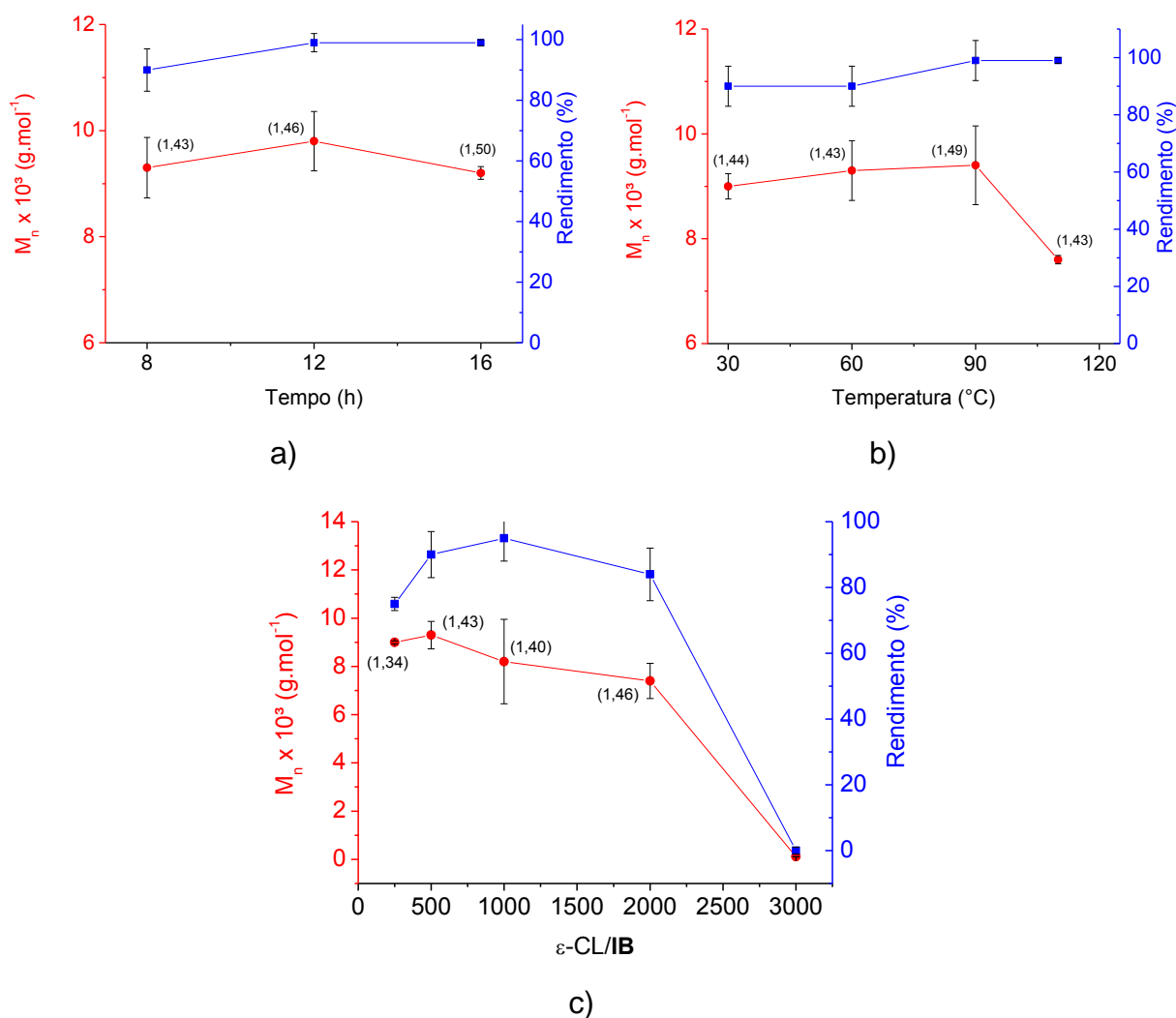
**Figura 63.** Resultado do planejamento fatorial  $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios **IBs1** a **IBs10**,  $\epsilon$ -CL/**IB** de 500) para a polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador **IB**.

A Figura 64a mostra um gráfico que correlaciona a variação de  $M_n$  e do rendimento em função do tempo empregado para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL na proporção  $\epsilon$ -CL/**IB** de 500 a 60°C entre 8 e 16 h. Novamente, em contraste com **I**, este gráfico aponta para uma baixa influência do tempo sobre os dados de  $M_n$  e rendimentos, considerando o erro experimental. Os PDI determinados para as PCL obtidas nestas temperaturas com **IB** apresentam, em uma tendência geral (1,4 a 1,5), valores menores que os observados para **I** (1,5 a 1,6), sugerindo que a polimerização com este iniciador é mais controlada.

A Figura 64b compara a variação dos valores de  $M_n$  e rendimentos em função da temperatura para os ensaios conduzidos por 8 h e  $\epsilon$ -CL/**IB** de 500 em diferentes temperaturas. Nestes ensaios é possível observar uma diminuição da massa molar das PCL, quando a temperatura do meio de reação foi 110°C. A redução dos valores de  $M_n$  observados a 110°C podem estar associados a uma inativação parcial do iniciador **IB** nesta temperatura. Em temperaturas inferiores a 110°C, as PCL apresentaram massas molares muito semelhantes.

Diante do exposto acima, pode-se afirmar que o iniciador **IB** é mais ativo em condições brandas do que **I**, necessitando de menor tempo para que a reação de polimerização se complete.

Para dar prosseguimento as reações de variação da proporção entre monômero e iniciador, escolheu-se a temperatura média em que os resultados apresentam reprodutibilidade (Figura 64). Inicialmente os experimentos de variação da razão  $\epsilon$ -CL/**IB** de 250 a 3000, foram realizados a 60 °C por 8 h (Figura 64c)

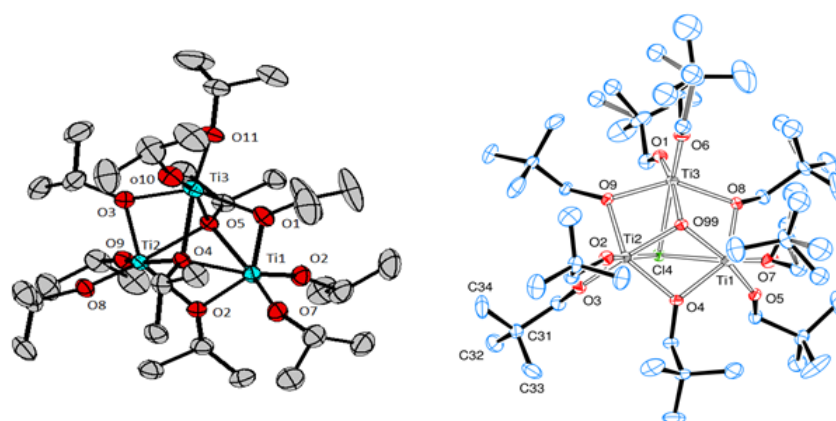


**Figura 64.** Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa, empregando o iniciador **IB**. Os valores de PDI encontram-se entre parêntese.

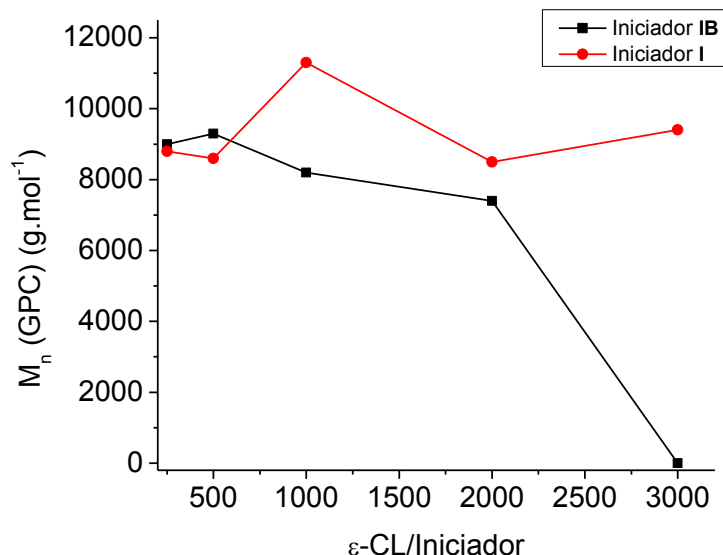
- a) variação da massa molar e rendimento em função do tempo ( $\epsilon$ -CL/**IB** = 500, 60°C);  
 b) variação da massa molar e rendimento em função da temperatura ( $\epsilon$ -CL/**IB** = 500);  
 c) variação da massa molar e rendimento em função da proporção  $\epsilon$ -CL/**IB** a 60°C/8h;

A Figura 64c mostra a variação de  $M_n$ , rendimento e PDI em função da proporção  $\epsilon$ -CL/**IB**. Nela, é possível observar que os ensaios conduzidos com a proporção  $\epsilon$ -CL/**IB** igual a 250, produziram PCL muito similares aquelas obtidas nos ensaios em que proporção  $\epsilon$ -CL/**IB** de 500 foi utilizada. No entanto, a medida em que o meio de reação fica mais diluído ( $\epsilon$ -CL/**IB** de 1000 a 3000), observa-se uma diminuição progressiva das massas molares das PCL, até a completa inativação de **IB** na razão  $\epsilon$ -CL/**IB** igual a 3000. A mesma tendência foi observada nos ensaios conduzidos a 90°C por 8h.

Os resultados obtidos até o momento demonstram que embora os dois iniciadores apresentem estruturas químicas semelhantes no estado sólido, em solução o comportamento frente a ROP da  $\epsilon$ -CL é diferenciado. Uma comparação entre os resultados com os dois iniciadores a partir da variação da razão  $\epsilon$ -CL/**IB** é apresentada na Figura 65.



**Figura 65.** Diagramas ORTEP evidenciando a similaridade das estruturas do cátion  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6]^+$  (**I**) (esquerda) e  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**) (direita).



**Figura 66.** Comparação entre as massas molares relativas ( $M_n$  (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores **I** e **IB** para a variação  $\epsilon\text{-CL/iniciador}$  de 250 a 3000 em reações que duraram 8 h. No sistema com o Iniciador **IB** os experimentos foram realizados 60 °C e no sistema com os Iniciador **I** a 90 °C.

O iniciador **I** é ativo mesmo nas condições de maior diluição (razão  $\epsilon\text{-CL/I}$  igual a 3000) enquanto que o iniciador **IB** demonstra uma atividade decrescente com sua diluição. Por outro lado, o iniciador **IB** não necessita de uma ativação térmica como observado para **I**, produzindo PCL com massas molares maiores e PDI mais estreito, mesmo a 30 °C. Provavelmente estes resultados possam ser atribuídos à formação de espécies ativas quimicamente diferentes em solução, mas que ainda são desconhecidas. A presença do grupos  $\mu_3\text{-O}$  e  $\mu_3\text{-Cl}$  na estrutura de **IB**, pode contribuir para manutenção do arcabouço trinuclear de titânio(IV), por serem menos ativos frente a ROP que os grupos isopropóxidos<sup>85</sup>.

### 5.3.3 Polimerização da $\epsilon\text{-caprolactona}$ iniciada pelo alcóxido $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II)

O alcóxido heterometálico  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (II) foi empregado como iniciador da polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$  em massa e em solução. Os estudos em solução foram conduzidos fixando a relação  $\epsilon\text{-CL/II}$  em 500, variando-se a temperatura de 30 a 110 °C e o tempo de 8 a 16 h (TABELA 22, ensaios IIs1 a IIs12). Já os estudos em massa foram conduzidos fixando a relação  $\epsilon\text{-CL/II}$  em 500,

variando-se a temperatura de 30 a 120 °C e o tempo de 5 a 60 min (TABELA 22, ensaios IIs1 a IIs12).

### 5.3.3.1 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Os resultados para a polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução mostraram que as PCL sintetizadas apresentaram uma variação de massa molar relativa ( $M_n$  (GPC)) de 6900 a 9100  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e os valores encontrados foram similares àqueles calculados a partir dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , para a maioria dos ensaios. A polimerização em solução empregando o iniciador **II** em condições brandas, 30 °C por 8 h, levou à obtenção de PCL com 77% de rendimento com  $M_n$  de 6900  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,61. As reações conduzidas por 16 h na mesma temperatura, geraram PCL similares.

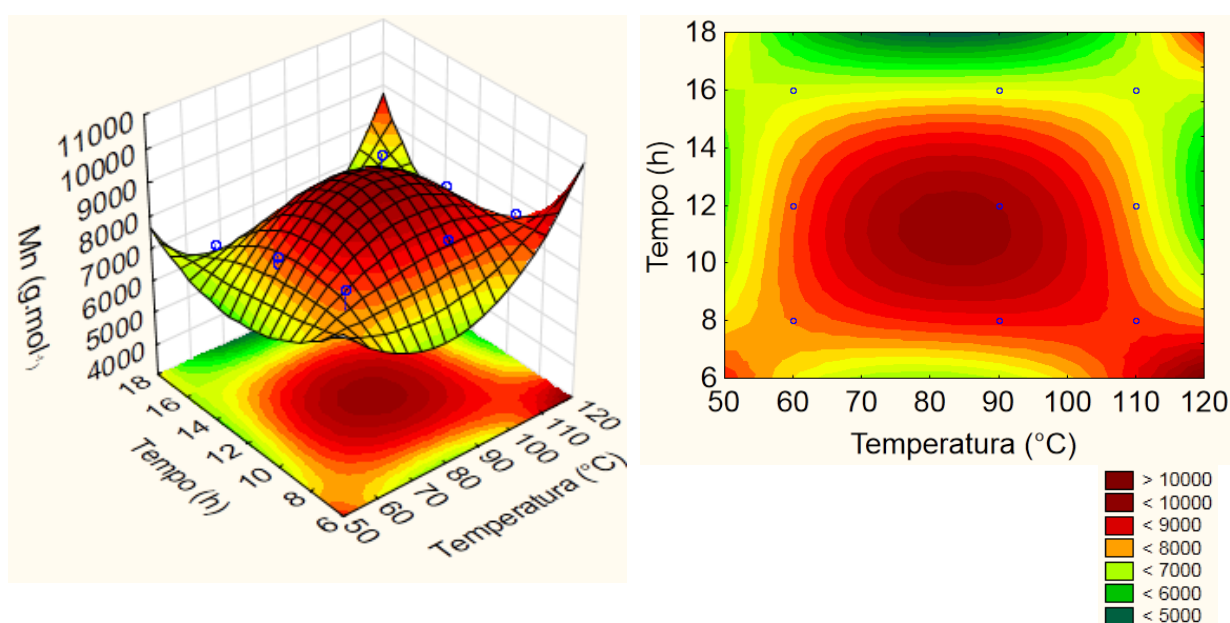
**TABELA 22.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO COM  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (**II**)

Ensaio	M/II	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^d$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
IIs1	500	30	8	86	77	55928	6280	6900	1,61	8,0
IIs2	500	60	8	99	93	63948	7760	8000	1,61	8,0
IIs3	500	90	8	99	98	63948	9470	9100	1,60	7,0
IIs4	500	110	8	99	86	63948	7876	8200	1,58	7,8
IIs5	500	30	12	89	66	57640	4570	7740	1,59	8,3
IIs6	500	60	12	99	96	63948	6280	8160	1,60	7,8
IIs7	500	90	12	99	81	63948	7070	8700	1,56	7,3
IIs8	500	110	12	99	86	63948	8330	8700	1,55	7,3
IIs9	500	30	16	89	87	57640	6050	6400	1,51	9,0
IIs10	500	60	16	99	85	63948	7000	7100	1,49	9,0
IIs11	500	90	16	99	91	63948	4600	7300	1,52	8,7
IIs12	500	110	16	99	85	63948	7190	7200	1,49	8,9
IIs13	250	90	8	99	89	35098	4100	7000	1,62	5,0
IIs14	1000	90	8	99	89	119846	10670	9600	1,58	12,5
IIs15	2000	90	8	99	99	232871	19170	10500	1,66	22,2
IIs16	3000	90	8	99	99	345882	24650	10500	2,65	32,7

Concentração do iniciador em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ :  $\epsilon\text{-CL/II} = 250$  (35  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/II} = 500$  (17,5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/II} = 1000$  (8,8  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/II} = 1500$  (5,8  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/II} = 2000$  (4,4  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\epsilon\text{-CL/II} = 3000$  (2,9  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados <sup>b</sup> Massa molar teórica calculada com a fórmula:  $M_{\epsilon\text{-CL}} \times ([\epsilon\text{-CL}] / [\text{II}]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal) <sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de  $^1\text{H}$  <sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 <sup>e</sup> Calculado por  $(M_n(\text{teórico})/M_n(\text{GPC}))$ .

Como nos sistemas anteriores, para avaliar a influência da temperatura e do tempo sobre o processo de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona, foi realizado um tratamento estatístico sobre os dados apresentados na TABELA 22. Este tratamento

estatístico resultou na construção de uma superfície de resposta e seu respectivo gráfico de superfície de contorno (Figura 67). Os gráficos foram construídos utilizando os dados de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução em que a temperatura foi variada entre 60 e 110°C e o tempo entre 8 e 16 h ( $\epsilon$ -CL/II de 500), pois apresentaram uma melhor correlação estatística quando comparado aos mesmos estudos em que foi inserido os dados obtidos a 30°C.



**Figura 67.** Resultado do planejamento fatorial  $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios IIs de 60 a 110°C,  $\epsilon$ -CL/II de 500) para a polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução empregando o iniciador II.

A região em vermelho intenso sugere que as PCL de massa molar mais elevadas possam ser obtidas no intervalo de temperatura de 75 a 95°C e os tempos entre 10 e 12 h para a proporção  $\epsilon$ -CL/I de 500. A análise dos dados apresentados na TABELA 22, mostraram que a condição de 90°C por 8 h é a mais adequada para obtenção destes polímeros nos quesitos rendimento e massa molar, sem prejuízo para o PDI, sendo essa a condição escolhida para dar prosseguimento aos nossos estudos.

A Figura 68a ilustra um gráfico da variação da massa molar ( $M_n$ ) e do rendimento em função do tempo para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução a 90°C para  $\epsilon$ -CL/I de 500. A polimerização se completa em menos de 8 horas. Tentativas de realizar reações mais prolongadas causam uma redução na massa molar devido à ocorrência de despolimerização.

A Figura 68b mostra um gráfico da variação da massa molar ( $M_n$ ) e rendimento em função da temperatura para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução por  $\epsilon$ -CL/I de 500. Novamente é possível observar um aumento gradativo da massa molar ( $M_n$ ) das PCL à medida em que se aumenta a temperatura de reação de 30 para 90°C. Quando a temperatura do meio de reação foi de 110°C, foi observado uma redução dos valores de  $M_n$  para 8200 g·mol<sup>-1</sup>.

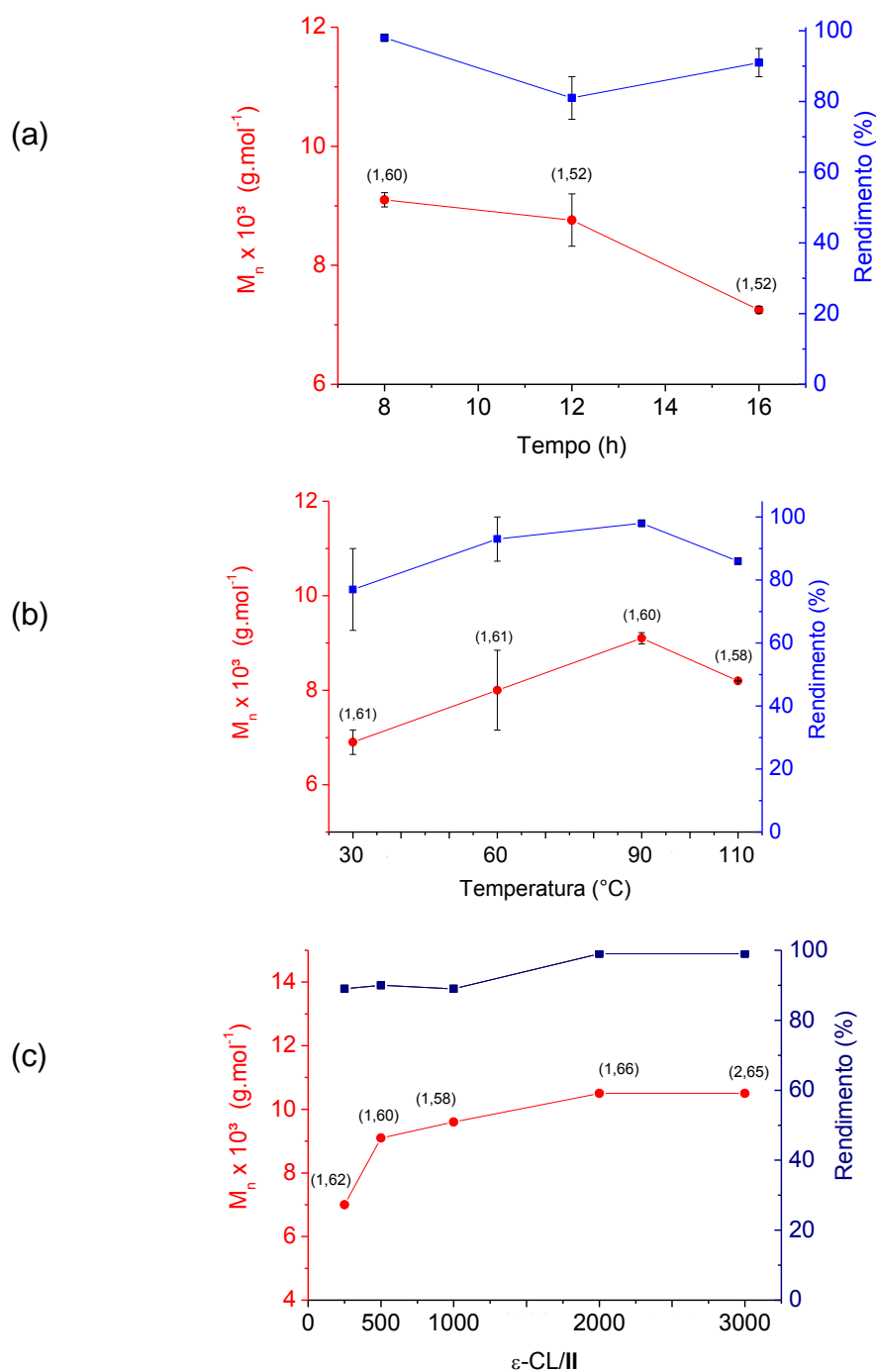
Para uma melhor comparação com os outros iniciadores, os estudos de variação da proporção  $\epsilon$ -CL/II de 250 a 3000, foram realizados na temperatura de 90 °C. Nestas condições, os ensaios demonstraram conversões quantitativas até mesmo nos meios mais diluídos. A Figura 68c mostra um gráfico da variação da massa molar ( $M_n$ ) e rendimento em função da proporção  $\epsilon$ -CL/II. Neste experimento, foi observado que as massas molares das PCL aumentam gradativamente à medida em que a proporção  $\epsilon$ -CL/II aumentou de 250 para 3000, devido ao menor número de sítios ativos presentes no meio de reação.

Entretanto, os valores de polidispersão tornam-se mais largos quando os meios de reação ficam mais diluídos ( $\epsilon$ -CL/II de 3000), evidenciando um menor controle do processo de polimerização oferecido pelo iniciador II. O baixo controle sobre a polimerização indica a ocorrência de reações laterais, mas também pode sugerir a presença de espécies ativas com nuclearidades diferentes no meio de reação. Este comportamento é similar ao observado para I e aponta para que a estrutura de II também possa ser rompida em meios diluídos. Como já dito anteriormente, este tipo de equilíbrio é comum na química de alcóxidos e dependente da concentração do alcóxido e da temperatura da solução.

A atividade catalítica de II é similar ou um pouco melhor que outros alcóxidos relatados na literatura, pois pôde produzir melhores resultados, em termos de  $M_n$  e PDI, em condições mais brandas. A literatura apresenta poucos exemplos de complexos contendo titânio(IV) empregados na mesma condição de II e não há relatos do emprego de alcóxidos contendo titânio e ferro(II), o que dificulta a comparação. O emprego do aminobisfenolato de titânio(IV) em solução,<sup>131</sup> que contém apenas dois grupos isopropóxido capazes de iniciar a ROP, foi capaz de produzir apenas oligômeros com  $M_n$  de 3800 g·mol<sup>-1</sup> e PDI de 2,06 em 24 h a 30°C, mostrando que o iniciador II é mais ativo nas mesmas condições de reação. Em contraste com II, o complexo binuclear  $[\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{BTP})_2]$ , (BTP = 2-(2*H*-benzotriazol-



2-yl)-4,6-di-tert-butylphenoxido)<sup>132</sup>, contendo apenas grupos isopropóxidos terminais, produziu polímeros com  $M_n$  de  $18000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,22) a  $30^\circ\text{C}$  por 6h com a razão  $\epsilon\text{-CL}/\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{BTP})_2$  igual a 450 na polimerização em solução da  $\epsilon\text{-CL}$ .<sup>132</sup>



**Figura 68.** Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (h), temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) para os ensaios de polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$  em solução empregando o iniciador II.

a) variação da massa molar e rendimento em função do tempo ( $\epsilon\text{-CL}/\text{II} = 500$ ,  $90^\circ\text{C}$ );

b) variação da massa molar e rendimento em função da temperatura ( $\epsilon\text{-CL}/\text{II} = 500$ ,  $8\text{h}$ );

c) variação da massa molar e rendimento em função da proporção  $\epsilon\text{-CL}/\text{II}$  a  $90^\circ\text{C}$  por  $8\text{h}$ ;

Os valores de PDI encontram-se entre parênteses

### 5.3.3.2 Avaliação da atividade dos iniciadores I e II frente às adições sucessivas de monômero

Para melhor explorar a atividade do iniciador II, foi realizado um teste de 3 adições sucessivas de 0,5 g de monômero a mistura de reação de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução. O experimento foi realizado a 90°C na razão  $\epsilon$ -CL/II igual a 500, com intervalos entre as adições de monômero de 8 h. Os resultados de rendimento, massa molar e PDI são apresentados na TABELA 23.

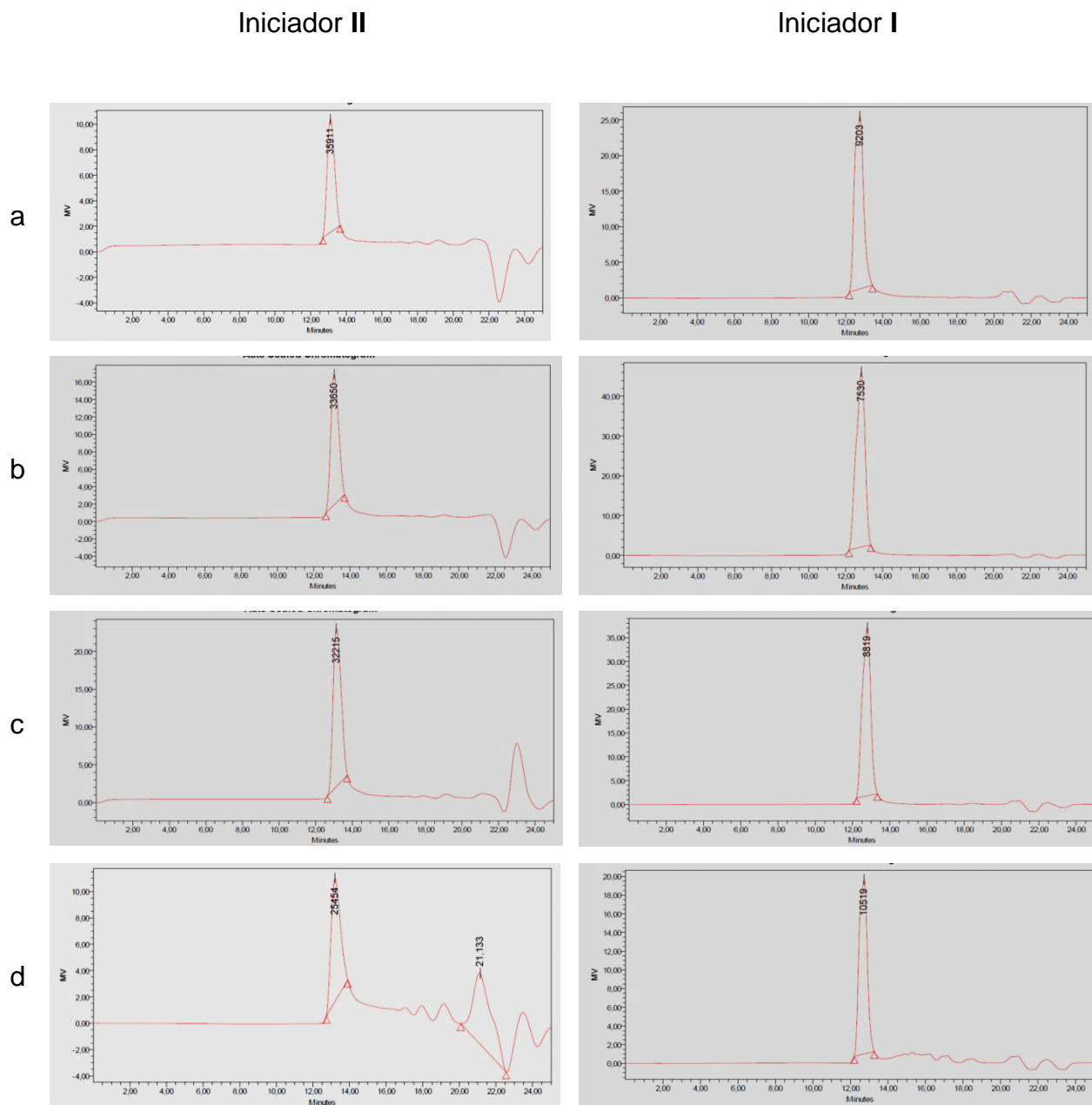
**TABELA 23.** TESTE DE VIABILIDADE DOS GRUPOS ALCÓXIDOS PARA O  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_4\}]$  (II) COM  $\epsilon$ -CL/II IGUAL A 500 A 90 °C POR 8 h

Ensaio	Volume de $\epsilon$ -CL (mL)	Tempo (h)	Conversão (%)	$M_n$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI
Mistura Inicial	0,5	8	99	9100	1,60
1° adição	+ 0,5	+ 8	99	15400	1,60
2° adição	+ 0,5	+ 8	75	14000	1,51
3° adição	+ 0,5	+ 8	50	13000	1,52

<sup>a</sup> Volume total de monômero adicionado; <sup>b</sup> Tempo total da reação no momento da adição de monômero; <sup>c</sup> Determinada por RMN de  $^1\text{H}$ ; <sup>d</sup> Massa molar relativa, determinada por GPC em THF, com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56.

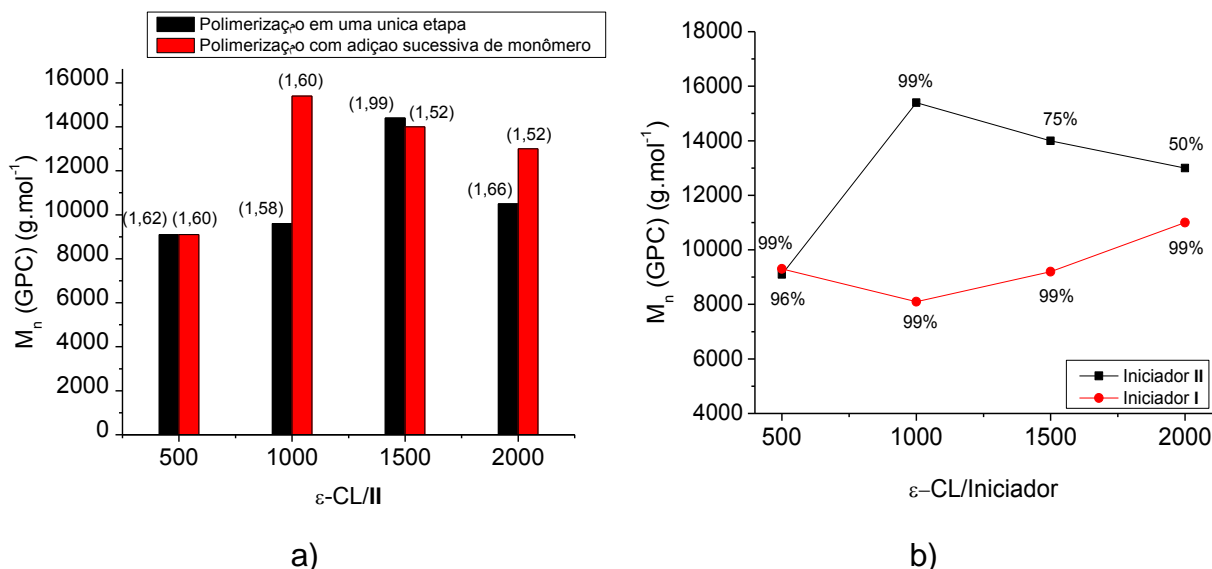
Para a primeira adição de uma quantidade extra de  $\epsilon$ -CL, foi observado uma conversão quantitativa do monômero. Neste ensaio, pôde-se observar que a massa molar da PCL aumentou de 9100 para 15400  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sem modificar o valor do PDI (1,60). Após a segunda e a terceira adição de monômero, os polímeros isolados apresentaram massa molar e PDI similares ao obtido após a primeira adição, mas com rendimentos de 75 e 50%, respectivamente, em relação a massa total de monômero adicionada.

Os cromatogramas das misturas de reação (Figura 69), registrados após a segunda e terceira adição de  $\epsilon$ -CL, apresentaram um pico mais largo característico da PCL e outro pico com maior tempo de retenção, atribuído ao monômero. Estes resultados sugerem que o alcóxido II apresenta sua atividade máxima para produção de PCL após a primeira adição extra de monômero.



**Figura 69.** Cromatogramas das amostras obtidas com as adições sucessivas de monômero. a) mistura inicial b) 1° adição, c) 2° adição e d) 3° adição. Resultados para o iniciador **II** a esquerda e para o iniciador **I** a direita.

Quando comparado com o experimento de polimerização em uma única etapa, observa-se que esta metodologia é mais eficaz para aumentar a  $M_n$  da PCL, para a razão  $\varepsilon$ -CL/II igual a 1000, do que a diluição do iniciador **II** no meio de reação. A Figura 70a apresenta uma comparação entre as PCL obtidas pelas duas metodologias.



**Figura 70.** a) Polimerização da  $\epsilon$ -CL iniciada por II comparando as PCL obtidas pelos dois métodos avaliados. Os valores de PDI foram colocados entre parênteses); b) Comparação entre as PCL obtidas pelo método da adição sucessiva com empregando os iniciadores I e II.

Quando experimentos similares foram realizados com  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I) obteve-se um resultado distinto (Figura 70b). Na polimerização iniciada por I, foram observadas massa molar e PDI das PCL similares entre si ( $M_n$  entre 8100 e 11000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para todos os experimentos, porém surpreendentemente com conversões quantitativas do monômero para todas as adições.

Ao contrário do observado para o iniciador II, os cromatogramas das misturas de reação registrados apresentaram-se bem resolvidos para os quatro ensaios conduzidos e os produtos eluíram com o mesmo tempo de retenção. Estes resultados sugerem que as espécies ativas geradas no meio de reação pelo alcóxido I conseguem provocar o crescimento das cadeias de PCL até um valor máximo de  $M_n$  e após, a cadeia polimérica é liberada pelo sítio catalítico, que por sua vez passa a se coordenar a outra molécula de monômero, reiniciando o processo de polimerização.

### 5.3.3.3 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

O alcóxido  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (II) também foi empregado na polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa. Este alcóxido mostrou-se menos solúvel no monômero, necessitando de agitação para sua completa solubilização. Inicialmente,

os ensaios foram conduzidos mantendo-se a proporção  $\varepsilon$ -CL/II em 500, onde variou-se a temperatura entre 30 e 120 °C e o tempo entre 5 min e 24 h (TABELA 24).

**TABELA 24.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA COM  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_4\}]$  (II)

Ensaio	M/II	T °C	Tempo min	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^d$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
IIm1	500	30	1440	90	85	58208	3100	3900	1,77	14,9
IIm2	500	60	30	57	40	39376	6390	6000	1,65	6,7
IIm3	500	60	60	97	75	62202	7880	7490	1,59	8,3
IIm4	500	90	5	90	80	58208	7100	7200	1,61	8,1
IIm5	500	90	30	98	83	63948	7730	9100	1,53	7,0
IIm6	500	90	60	98	98	62773	8790	8630	1,51	7,3
IIm7	500	120	5	99	95	63948	6730	7780	1,55	8,2
IIm8	500	120	30	99	95	63948	6900	7900	1,59	8,1
IIm9	500	120	60	99	80	63948	7400	8300	1,55	8,6
IIm10	250	90	30	99	80	35098	4400	6800	1,65	5,2
IIm11	1000	90	30	99	90	119846	11245	9880	1,56	12,1
IIm12	1500	90	30	99	95	176365	18310	6100	2,46	28,9

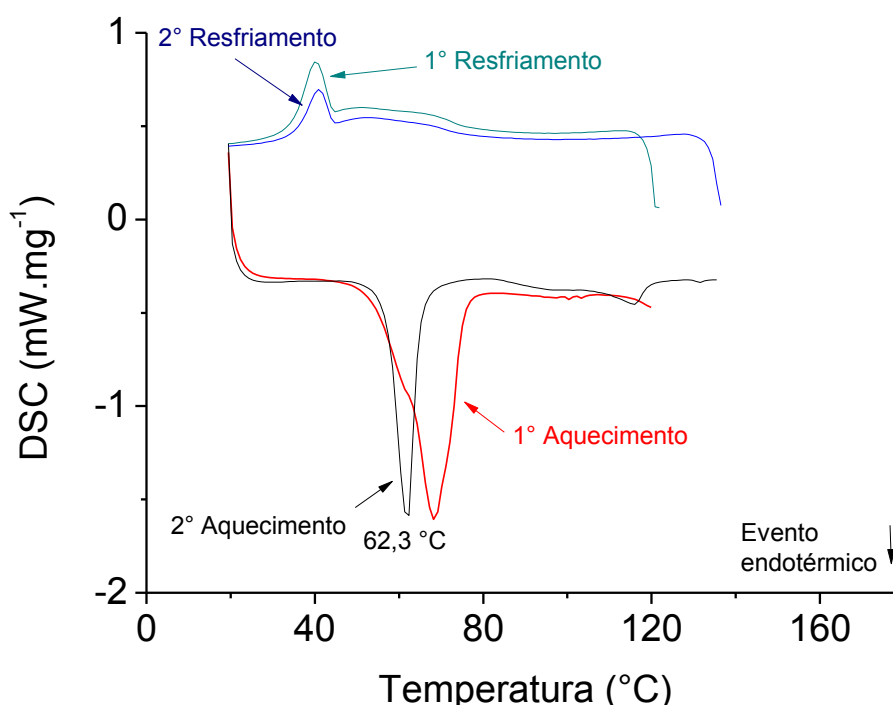
Concentração do iniciador em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ :  $\varepsilon$ -CL/II = 250 ( $35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\varepsilon$ -CL/II = 500 ( $17,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\varepsilon$ -CL/II = 1000 ( $8,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\varepsilon$ -CL/II = 1500 ( $5,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados <sup>b</sup> Massa molar teórica calculada com a fórmula:  $M_{\varepsilon\text{-CL}} \times ([\varepsilon\text{-CL}] / [\text{II}]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal) <sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H <sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 <sup>e</sup> Calculado por  $(M_{n(\text{teórico})}/M_{n(\text{GPC})})$ .

Nestes ensaios, não foram observadas evidências de formação de PCL para os experimentos conduzidos a 30°C por períodos inferiores a 24 h na proporção  $\varepsilon$ -CL/II igual a 500. De forma similar ao relatado para o iniciador I, o melhor resultado a 30 °C foi obtido com o tempo de reação de 24 h, pois os rendimentos foram elevados (85%) e as PCL apresentaram valores de  $M_n$  de  $3900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,77.

O aumento da temperatura de 30 para 60°C, possibilitou a obtenção de PCL com valores de  $M_n$  de  $7490 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI de 1,59) em apenas 1 h de reação (Figura 72a). Ao dobrar a temperatura do experimento (de 60 para 120°C), mantendo o tempo constante (1 h), foi possível isolar PCL com  $M_n$  de  $8300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sem modificação dos valores de PDI (1,59). Novamente, o resultado aponta para a necessidade de ativação térmica destes iniciadores quando a polimerização é realizada empregando o próprio monômero como solvente.

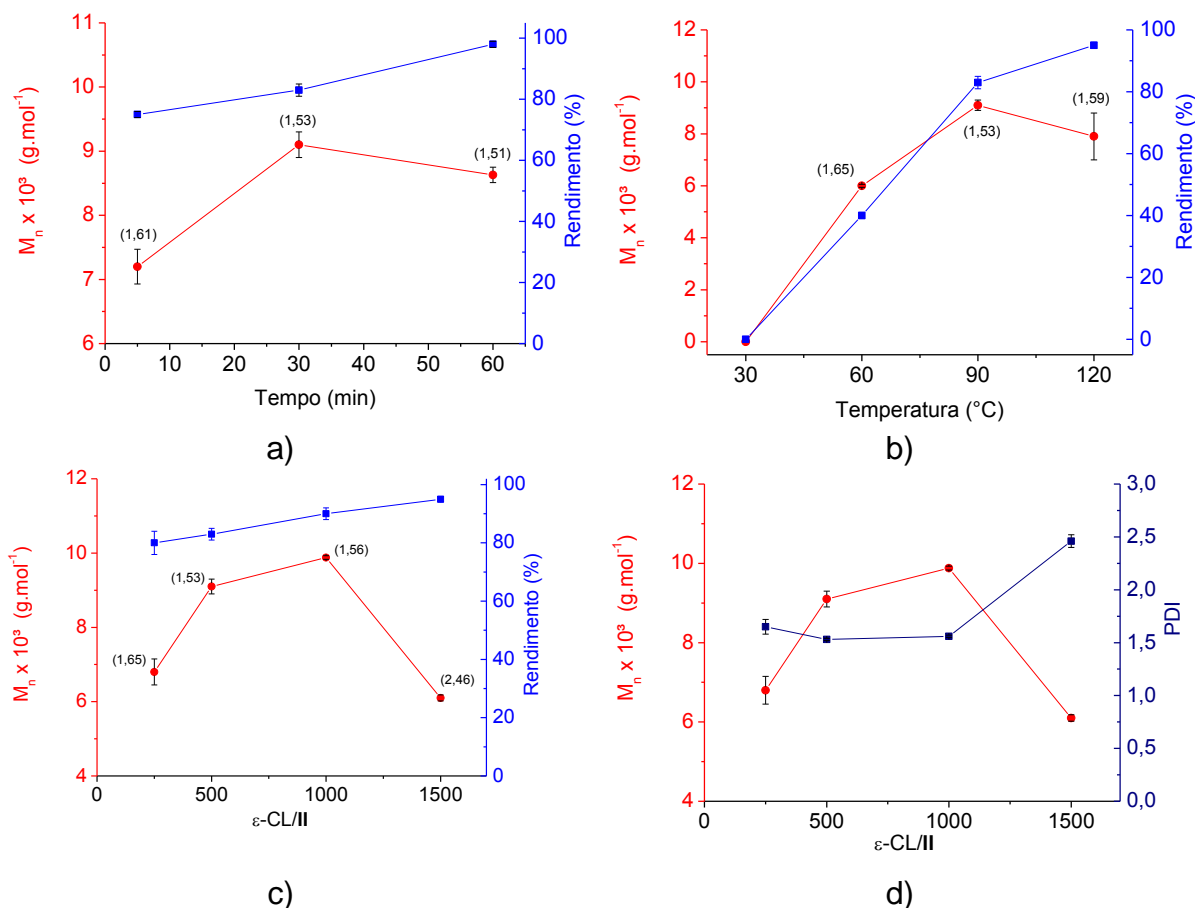
De fato, a análise de CED de II mostrou um evento endotérmico alargado, centrado em a 68,4°C, e um ombro em 62,4 °C para o primeiro aquecimento, atribuídos à uma possível decomposição de uma pequena parte do sólido do

alcóxido ocorrido durante o fechamento do cadinho fora da “glove-box”. No segundo aquecimento, foi observado um pico estreito centrado em 62,3°C, que foi atribuída ao ponto de fusão do alcóxido II. Este comportamento difere-se do alcóxido  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$ , cujo ponto de fusão determinado por CED foi de 118,4 °C.<sup>76</sup> Esta temperatura foi superior à utilizada nos experimentos de polimerização da  $\epsilon$ -CL.



**Figura 71.** Análise calorimétrica por CED de II. A amostra foi submetida à uma rampa de aquecimento, partindo-se da temperatura ambiente até 120 °C, sendo utilizado 5 min de isoterma ao inverter a rampa de aquecimento para resfriamento, empregando taxa aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, sob  $\text{N}_{2(g)}$  como gás carreador.

A Figura 72b ilustra um gráfico da variação da massa molar ( $M_n$ ) e rendimento em função do tempo para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa a 90°C por 30 min para  $\epsilon$ -CL/II de 500. Este gráfico mostra que, para 90°C, no tempo de 30 min de reação, são isolados polímeros com massas molares mais elevadas ( $M_n$  de 9100  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,53), quando comparado as PCL geradas em diferentes tempos, sem alterar significativamente os valores de PDI. Desta forma, estabelecemos a condição de 90 °C por 30 min para realizar novos ensaios de polimerização, variando-se a proporção  $\epsilon$ -CL/II de 250 até 3000 (TABELA 24, ensaios II m10 ao II m12).



**Figura 72.** Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura ( $^{\circ}$ C) para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa, empregando o iniciador II.

a) variação da massa molar e rendimento em função da tempo ( $\epsilon$ -CL/II = 500,  $90^{\circ}$ C);

b) variação da massa molar e rendimento em função do temperatura ( $\epsilon$ -CL/II = 500, 30min);

c) variação da massa molar e rendimento em função da proporção  $\epsilon$ -CL/II a  $90^{\circ}$ C, ensaios em massa por 30 min;

d) variação da massa molar e PDI em função da proporção  $\epsilon$ -CL/II a  $90^{\circ}$ C, ensaios em massa por 30 min

Os valores de PDI encontram-se entre parênteses.

A variação da proporção  $\epsilon$ -CL/II para os ensaios conduzidos a  $90^{\circ}$ C por 30 min (Figura 72c) mostra que que o iniciador II é ativo até razão  $\epsilon$ -CL/II de 1500, levando a conversões quantitativas do monômero. O gráfico apresenta uma tendência de aumento de massa molar com a diluição do iniciador até a  $\epsilon$ -CL/II de 1000 como esperado, pela redução do número de centros capazes de iniciar a polimerização a partir da diluição do iniciador. No entanto, os experimentos na razão  $\epsilon$ -CL/II de 1500 apresentam uma diminuição significativa da massa molar e um alargamento dos valores de PDI (2,46, Figura 72d), novamente indicando que em meios mais diluídos, possa haver múltiplas espécies dando origem à novas cadeias.

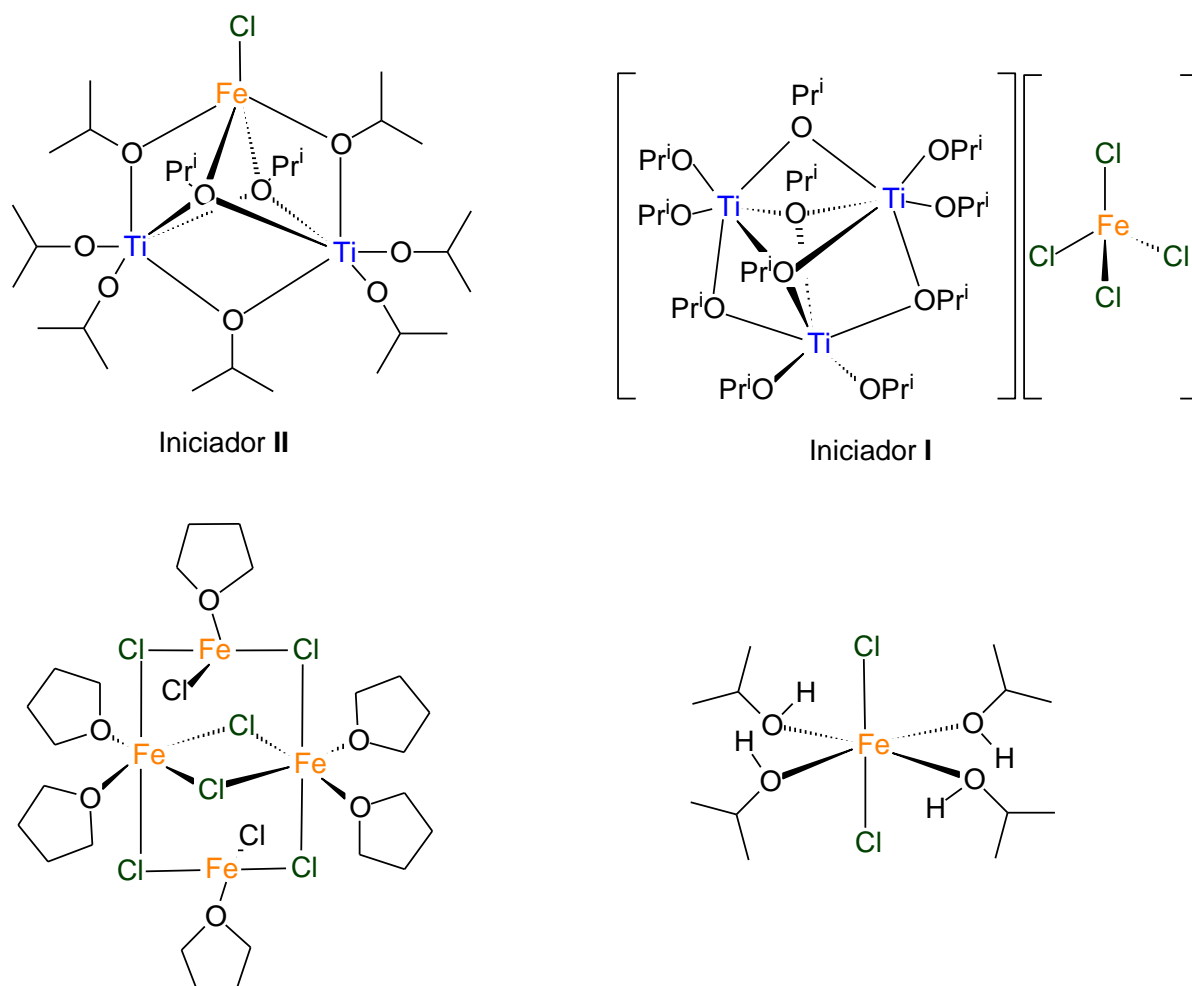
Ao contrário do observado com o iniciador **I**, as tentativas de se trabalhar com razões  $\varepsilon$ -CL/II de 2000 e 3000 não levou a um consumo do monômero. Os meios de reação foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$ , na tentativa de determinar uma baixa conversão ( $\alpha_c$ ), mas os espectros registrados são típicos do monômero.

#### 5.3.3.4 AVALIAÇÃO QUE OS METAIS FERRO(II) E TITÂNIO(IV) DESEMPENHAM NA ATIVIDADE DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$ (II) FRENTE A ROP DA $\varepsilon$ -CL

Buscando avaliar o papel dos diferentes metais presentes na estrutura do alcóxido **II**, outros complexos contendo titânio(IV) ou ferro(II) foram empregados em ensaios de polimerização da  $\varepsilon$ -CL em condições similares de reação. Como desenvolvido para o sistema com o iniciador **I**, buscou-se empregar compostos que pudessem auxiliar no entendimento do papel que os metais desempenham e, neste caso, avaliar ainda o efeito da presença de um cloro terminal coordenado ao ferro(II).

A dificuldade de encontrar alcóxidos de ferro(II) homometálicos, bem descritos na literatura e solúveis em solventes orgânicos, nos levou a selecionar os seguintes complexos para avaliar a atividade do centro de ferro(II): (i) o complexo tetranuclear  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]^{112}$ , que contém ligantes cloro terminais e em ponte; (ii) o complexo neutro mononuclear *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ ,<sup>75</sup> que possui dois ligantes cloro terminais e 4 moléculas de isopropanol coordenadas ao centro metálico. O isopropanol é frequentemente empregado como co-iniciador da ROP de lactonas, pois seu mecanismo de ativação pode formar o alcóxido responsável pela polimerização no meio de reação. (iii) o sal de ferro(II) anidro,  $\text{FeCl}_2$ . A Figura 73 apresenta a estrutura do iniciador **I** e dos complexos  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  e *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ .



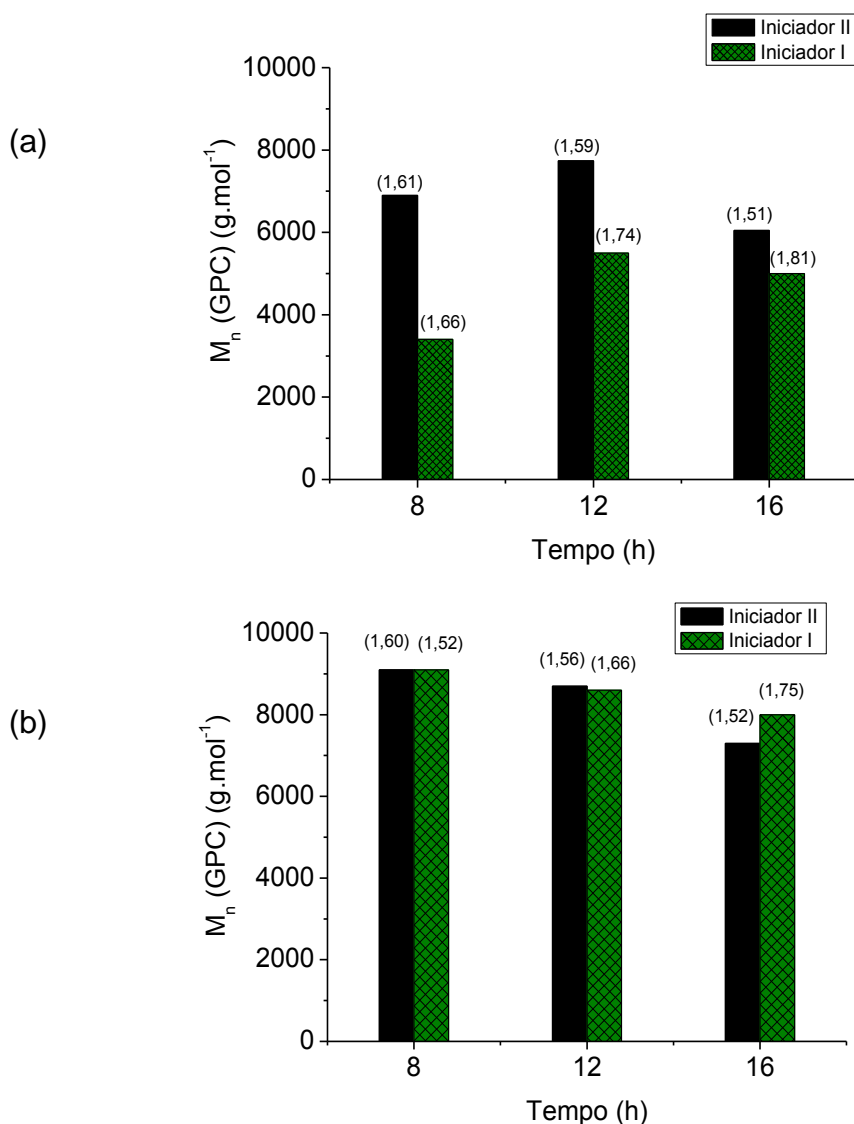


**Figura 73.** Representação das estruturas de  $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  (II),  $[Ti_3(OPr^i)_{11}][FeCl_4]$  (I),  $[Fe_4Cl_8(THF)_6]$  e  $[FeCl_2(Pr^iOH)_4]$ .

O sistema de titânio já avaliado para a polimerização de  $\epsilon$ -caprolactona mais próximo estruturalmente ao iniciador II é o  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$  (I), que contém ferro(III) na forma do ânion inativo  $[FeCl_4]^-$ . O iniciador I é polinuclear do tipo triângulo, onde pode-se em uma primeira aproximação, substituir um dos centros de titânio(IV), por outro metal potencialmente ativo, no caso ferro(II).

A Figura 74a mostra um gráfico correlacionando as massas molares produzidas por II em comparação a I para as reações conduzidas a 30°C entre 8 e 16 h para a proporção  $\epsilon$ -CL de 500. Neste caso, as PCL produzidas por II apresentaram valores de  $M_n$  maiores e com PDI mais estreitos que os obtidos por I nas mesmas condições, indicando que o processo de polimerização é melhor controlado pelo trinuclear heterometálico contendo ferro(II) do que por I. Isto pode estar associado a maior estabilidade de II comparado ao I quando dissolvido em

solução. O resultado com o iniciador **II** se contrapõe ao iniciador **I**, no qual o arcabouço trinuclear provavelmente é fragmentado desde os momentos iniciais de reação e formando múltiplas espécies ativas responsáveis pela polimerização.



**Figura 74.** Comparação entre as massas molares relativas ( $M_n$  (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores **II** e **I** quando submetidos as mesmas condições de reação de a)  $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 30°C, b)  $\epsilon$ -CL/iniciador de 500 a 90°C. Comparação entre as massas molares relativas ( $M_n$  (GPC)) obtidas para as PCL preparadas com os iniciadores **II** e **I** para a variação  $\epsilon$ -CL/iniciador de 250 a 3000 em reações que duraram 8 h a 90°C. Os valores de PDI estão entre parênteses.

Entretanto, o aumento da temperatura do meio de reação para 90°C, indica uma ativação térmica de **I**, pois nos mesmos tempos de reação, as PCL passaram a apresentar valores de  $M_n$  que se equiparam aos valores obtidos por **II** nas mesmas condições, sem prejuízo nos índices de polidispersão ( $\epsilon$ -CL = 500, Figura 74b).

Assim como no sistema I, o alcóxido  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  também foi utilizado para comparação. Os experimentos realizados com o  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  foram conduzidos para polimerização em massa, fixando a razão  $\varepsilon\text{-CL}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  em 250, pois nesta concentração existe a mesma quantidade de centros de titânio(IV) presentes na razão  $\varepsilon\text{-CL}/\text{II}$  igual a 500 (TABELA 25). Os ensaios tiveram a temperatura variada entre 60 e 120 °C e o tempo foi de 30 e 60 min. Todos os polímeros sintetizados empregando  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  apresentaram valores de  $M_n$  similares e variaram entre 7200 e 7900  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e valores de PDI ficaram entre 1,48 e 1,69, com conversões quantitativas (TABELA 25, ensaios 1 ao 7). Os valores de  $N_n$  ficaram entre 4 e 5, o que é compatível com a provável natureza mononuclear deste iniciador quando dissolvido na  $\varepsilon\text{-CL}$ . A diferença entre o valor teórico e o experimental está associada às ocorrências de reações laterais, como demonstrado pelos valores de PDI.

Baseado nos dados de GPC, as atividades dos alcóxidos II e o  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  frente à polimerização da  $\varepsilon\text{-CL}$  em massa foi muito semelhante, pois as PCL produzidas são similares em relação aos valores de  $M_n$  e PDI, apontando para uma pequena vantagem para o iniciador II, quando a reação foi conduzida a 90 °C por 30 min. Estes resultados sugerem que o centro de titânio(IV) contribui diretamente para o crescimento das cadeias poliméricas.

**TABELA 25.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\varepsilon\text{-CL}$  EM MASSA COM  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ .

Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n^d$ (GPC) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
1	250	60	0,5	97	80	34527	6200	7200	1,69	4,8
2	250	60	1	99	94	35098	6300	7750	1,66	4,5
3	250	90	0,5	96	80	34242	7520	7490	1,67	4,6
4	250	90	1	99	93	35098	7390	7410	1,66	4,7
5	250	120	0,5	100	99	35098	7750	7900	1,68	4,5
6	250	120	1	100	95	33956	8550	7700	1,67	4,4
7	250	130	1	99	76	35098	6500	7200	1,48	4,9

<sup>a</sup> Rendimento baseado nos sólidos isolados <sup>b</sup> Massa molar teórica calculada com a fórmula:  $M_{\varepsilon\text{-CL}} \times ([\varepsilon\text{-CL}] / [\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal) <sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H <sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56 <sup>e</sup> Calculado por  $(M_n^{\text{teórico}}/M_n^{\text{GPC}})$ .

De modo comparativo, os complexos  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  e  $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$  (Figura 73) também foram empregados na polimerização da  $\varepsilon\text{-CL}$  em massa e solução, e demonstraram baixa atividade na ROP da  $\varepsilon\text{-CL}$  em concentrações similares ao alcóxido II. Os dados sobre a polimerização da  $\varepsilon\text{-CL}$  empregando os complexos  $[\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{THF})_6]$  e  $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$  encontram-se na TABELA 26.

**TABELA 26.** POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EMPREGANDO OS COMPLEXOS *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(Pr<sup>i</sup>OH)<sub>4</sub>] [Fe<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(THF)<sub>6</sub>] e [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>]

Polimerização	Iniciador	$\epsilon$ -CL/ Iniciador	T °C	T h	Rend %	M <sub>n</sub> (GPC) g mol <sup>-1</sup>	PDI
Massa	[FeCl <sub>2</sub> (Pr <sup>i</sup> OH) <sub>4</sub> ]	500	90	8	-	-	-
Solução	[FeCl <sub>2</sub> (Pr <sup>i</sup> OH) <sub>4</sub> ]	500	90	20	20	1690	1,10
Massa	[Fe <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (THF) <sub>6</sub> ]	500	90	8	-	-	-
Solução	[Fe <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (THF) <sub>6</sub> ]	500	90	8	-	-	-
Massa	[Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ]	250	90	0,5	80	7490	1,67
Massa	[Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ]	250	120	1	95	7700	1,67
Massa	Iniciador II	500	90	0,5	95	9090	1,53
Massa	Iniciador II	500	120	0,08	90	7780	1,55

A melhor atividade obtida com o complexo *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(Pr<sup>i</sup>OH)<sub>4</sub>] foi de 20% quando longos tempos de reação foram empregados. Este resultado era esperado, quando o cloreto de ferro(II) anidro foi testado para a polimerização  $\epsilon$ -CL em massa, na razão  $\epsilon$ -CL/FeCl<sub>2</sub> igual a 500 a 120°C por 1 h. Nestes ensaios, não foi possível isolar nenhum produto. Por outro lado, a literatura relata a aplicação de outros compostos contendo ferro como iniciador da ROP, como exemplo, o composto FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, cujos ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa na presença de coiniciadores (álcoois), produziram polímeros com valores de PDI variando entre 1,41 e 2,15.<sup>133</sup>

Fang e colaboradores relataram a síntese de um complexo contendo ferro(II) coordenado a um ligante 2,6-di(1H-pirazol-3-il)piridina ([Fe(bppyH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>])<sup>29</sup>, o qual mostrou-se completamente inativo frente a ROP da  $\epsilon$ -CL, mesmo na presença de coiniciadores, enquanto que o composto de ferro(III) análogo ([Fe(bppyH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]) demonstrou grande atividade na polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução com tolueno. Seu melhor resultado revelou um rendimento de 93%, gerando PCL com valores de M<sub>n</sub> de 17200 g·mol<sup>-1</sup> e PDI de 1,14.<sup>29</sup>

Neste sentido, nossos resultados sugerem que a atividade do centro metálico de ferro(II) presente na estrutura do alcóxido II, deve ocorrer por meio das pontes alcóxido que formam a unidade trinuclear. O papel do centro de ferro(II) seria de compartilhar a densidade eletrônica das pontes alcóxido entre os centros de

ferro(II) e do titânio(IV), aumentando a acidez de Lewis dos centros metálicos de titânio(IV), e consequentemente aumentando a reatividade dos  $-OPr^i$  terminais.

### 5.3.3.5 Considerações sobre a polinuclearidade de II na polimerização da $\epsilon$ -CL

Novamente, a polimerização da  $\epsilon$ -CL empregando o  $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$  (II) foi menos controlada que as reações conduzidas com o monômero *rac*-lactídeo. Neste caso, os PLA demonstraram valores de PDI entre 1,30 e 1,37, enquanto que para as PCL, os PDIs ficaram entre 1,51 e 1,77, para os ensaios em massa e entre 1,49 e 1,61, para os ensaios em solução em condições de reação similares. Isto evidencia uma menor ocorrência de reações de transesterificação inter- e intramolecular nos sistemas de *rac*-lactídeo (Tabela 3), provavelmente relacionada à reatividade seletiva do LA à uma das espécies ativas geradas pela presença do equilíbrio de agregação e desagregação de I.

Buscando um melhor entendimento sobre o sistema II, novamente o parâmetro que relaciona a massa molar teórica ( $M_n(\text{teórico})$ ) e a massa molar obtida experimentalmente foi utilizado  $N_n$  (TABELA 22 e 25). Novamente as massas molares determinadas por GPC não estão de acordo com os valores teóricos ( $M_n(\text{teor.})$ ), porque o cálculo não leva em conta o número real de alcóxidos ativos. O problema associado a este tratamento é que a reatividade dos ligantes presentes no complexo não são iguais. Alguns estudos envolvendo haloalcóxidos de titânio(IV) sugerem que a reatividade dos ligantes segue a ordem, devido às diferenças de compartilhamento da densidade eletrônica:



Para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL assistidas por II nas melhores condições, tanto em solução quanto em massa, os valores de  $N_n$  são próximos a 7 cadeias crescentes de PCL por molécula de II, o qual foram atribuídos aos 4 ligantes  $-OPr^i$  terminais e 3 ligantes  $\mu-OPr^i$  (TABELA 22 e 25). Estes resultados estão de acordo com ordem das atividades dos grupos alcóxidos previamente relatadas na literatura; e com a estrutura de II (Figura 22). Quando 7 grupos isopropóxidos ativos por molécula de I são levados em consideração, os valores de

$M_n$  teóricos para as PCL variam entre 7890 e 9130 g mol<sup>-1</sup>, o que está de acordo com os valores calculados por RMN de <sup>1</sup>H.

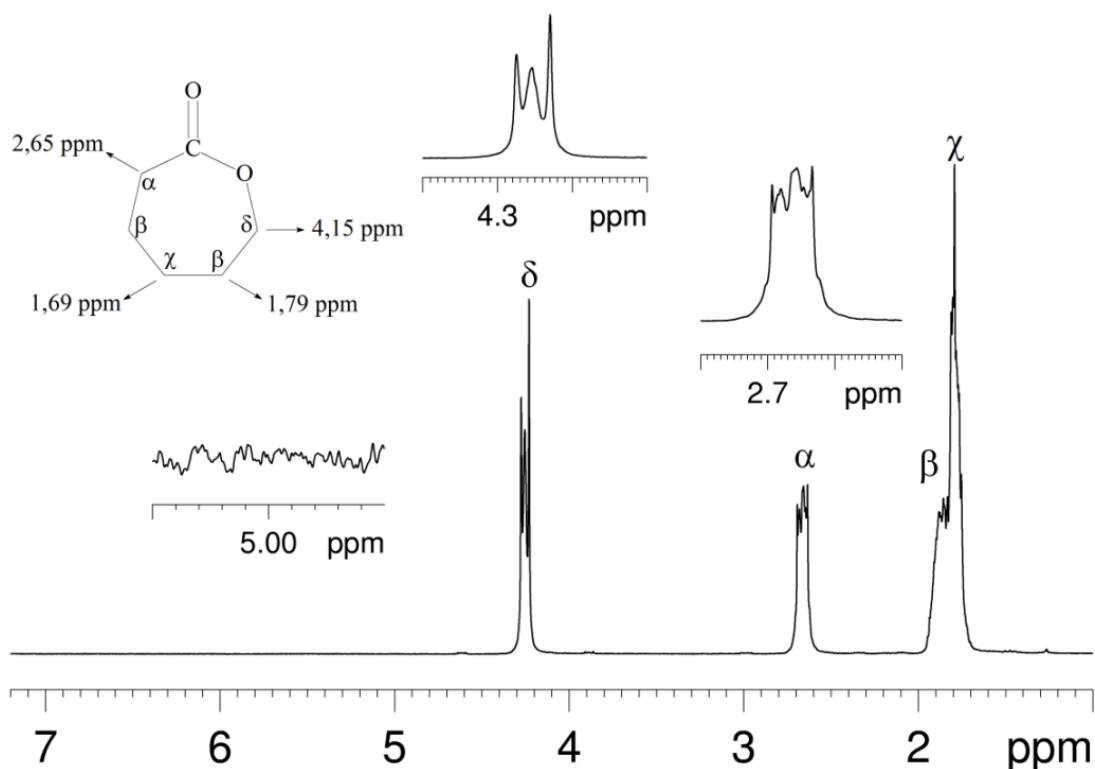
Entretanto, quando a proporção  $\epsilon$ -CL/II é maior que 500, ou seja, em meios mais diluídos, os valores de  $N_n$  passam a ser maiores que 9,0, os quais refletem a presença de reações laterais de transesterificação,<sup>79</sup> sugerindo que a estrutura polinuclear de II não se mantém em meios diluídos, gerando a coexistência de um número desconhecidos de possíveis espécies que contêm sítios coordenantes capazes de iniciar a polimerização da  $\epsilon$ -CL.

De modo geral, o alcóxido II mostrou-se ativo para a polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução e em massa, sendo que a presença do solvente, possibilitou a síntese de polímeros com massas molares mais elevadas. Os valores de PDI foram similares em ambos os processos (1,53 a 2,65). Estes valores de PDI indicam a ocorrência de reações de transesterificação inter- e intramolecular nos experimentos assistidos por II.

#### **5.4. CONFIRMAÇÃO DO MECANISMO DE COORDENAÇÃO-INERÇÃO**

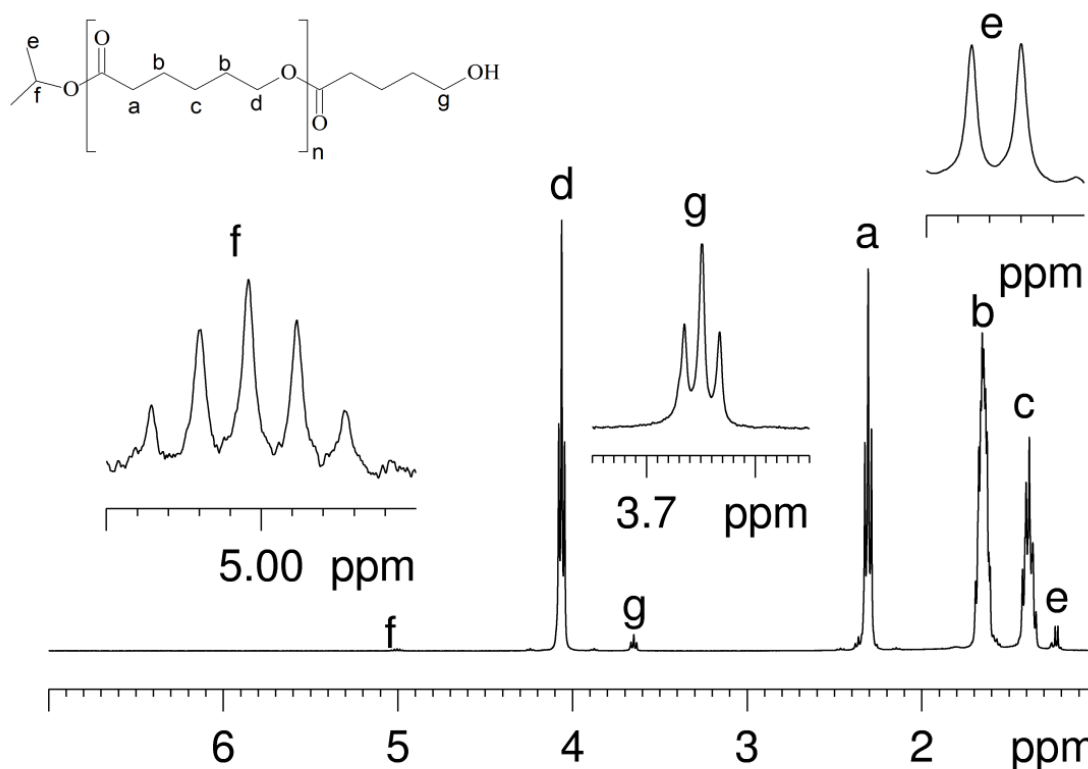
A técnica tradicionalmente empregada para confirmar se polimerização por abertura de anel da  $\epsilon$ -CL se dá pelo mecanismo de coordenação-inerção é a RMN de <sup>1</sup>H.<sup>51</sup> No procedimento desta análise, inicialmente é realizada uma comparação entre os espectros do monômero e da PCL para confirmar a polimerização, e em uma segunda etapa, avalia-se a presença dos sinais referente ao grupo alcóxido transferido para o final da cadeia polimérica durante a etapa de iniciação (Figura 29).

O espectro registrado para o monômero apresentou um tripleto em 2,65 ppm atribuído ao acoplamento dos hidrogênios do grupo  $CH_2$  ( $\alpha$ ) com os hidrogênios do  $CH_2$  ( $\beta$ ) (Figura 76). O tripleto em 4,15 ppm encontra-se em regiões de maiores frequências devido ao efeito de desblindagem provocado pelo oxigênio. Os multipletos em 1,69 e 1,79 ppm são atribuídos aos  $CH_2$  ( $\chi$  e  $\beta$ ) com grupos  $CH_2$  vizinhos, presentes no esqueleto da lactona.<sup>52</sup>



**Figura 75.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) registrados em  $\text{CDCl}_3$  para a  $\epsilon\text{-CL}$

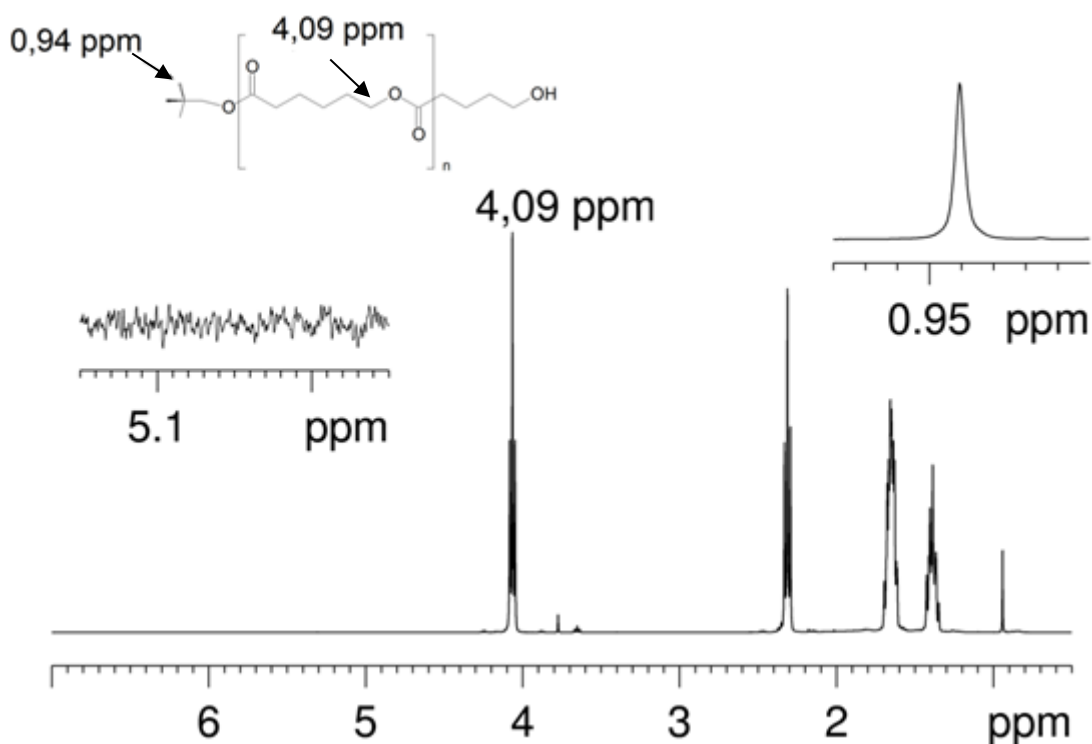
Uma vez que os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados para os produtos de todas as reações com os iniciadores **I** e **II** foram muito semelhantes, foi apresentado apenas um espectro representativo dos sistemas (Figura 76). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado para a PCL apresentou sinais em 2,31 ppm atribuído aos hidrogênios  $\text{CH}_2$  (**a**). Este sinal é proveniente do mesmo grupo  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$ ), que no espectro do monômero é observado em 2,64 ppm. Os sinais centrados em 5,01 ppm (**f**) e 1,2 ppm (**e**) foram atribuídos aos hidrogênios metínico, ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) e aos hidrogênios metílicos do mesmo grupo ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente). A presença destes sinais é largamente aceita como indicativo do mecanismo de coordenação-inserção na ROP da  $\epsilon\text{-CL}$ .



**Figura 76.** Espectro representativo de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) registrados em CDCl<sub>3</sub> para poli(ε-caprolactona).

O sinal em 5,01 ppm é um septeto devido ao acoplamento <sup>3</sup>J com os grupos metílicos (**e**). Este septeto em 5,01 ppm foi atribuído ao hidrogênio metínico (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), confirmando a transferência do grupo isopropóxido proveniente da estrutura dos iniciadores **I** e **II** para a cadeia carbônica da poli(ε-caprolactona), como grupo terminal. O grupo hidroximetilênico (**g**) foi observado como um tripleto em 3,67 ppm, enquanto que o tripleto de maior intensidade em 4,06 ppm refere-se aos grupos metilênicos (**d**) adjacentes à carbonila.<sup>134</sup>





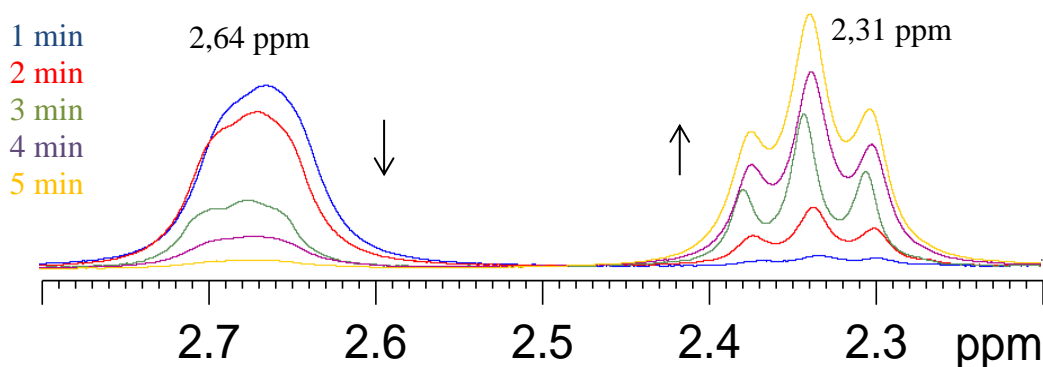
**Figura 77.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz) registrados em CDCl<sub>3</sub> para a poli(ε-caprolactona) obtida com o alcóxido [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-Cl)(μ-ONep)<sub>3</sub>(ONep)<sub>6</sub>] (**IB**).

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H da PCL (Figura 77) evidenciam um simpleto de forte intensidade em 0,94 ppm, atribuído aos hidrogênios metílicos presentes nos grupos (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub> (-ONep), transferido da estrutura do alcóxido **IB** para a cadeia polimérica como grupo terminal, indicando que **IB** opera pelo mecanismo de coordenação-inserção, da mesma forma em que foi observado para os outros complexos testados neste trabalho.

## 5.5 ESTUDOS CINÉTICOS

Nesta parte do trabalho serão apresentados os dados obtidos para os estudos cinéticos da polimerização da ε-CL em massa iniciada pelos iniciadores **I**, **IB**, **II** e [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>]. Tais estudos foram realizados utilizando a informação do desaparecimento dos sinais dos grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>) da ε-CL em 2,64 ppm e o aparecimento dos sinais referentes ao mesmo grupo na PCL em 2,31 ppm, no espectro de RMN de <sup>1</sup>H, como parâmetros para se correlacionar as variações das concentrações das espécies químicas com alguma grandeza observável (Figura 78).

Estes sinais não são sobreponíveis, permitindo que a reação de polimerização da  $\epsilon$ -CL seja acompanhada pela integração dos sinais em diferentes tempos de reação.



**Figura 78.** Representação dos sinais monitorados no RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz). O sinal em 2,64 ppm ( $\text{CH}_2$ ) da  $\epsilon$ -caprolactona e o sinal em 2,31 ppm ( $\text{CH}_2$ ) do polímero

As reações foram conduzidas em massa para a razão  $\epsilon\text{-CL/I}$ ,  $\epsilon\text{-CL/IB}$  e  $\epsilon\text{-CL/II}$  iguais a 500 e para  $\epsilon\text{-CL}[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  igual a 250, variando-se a temperatura de 90 a 130°C. Os gráficos de  $-\ln(1-\alpha_c)$  em função do tempo e  $\ln(k_p)$  em função de  $T^{-1}$  são apresentados na Figura 79a até a Figura 82a.

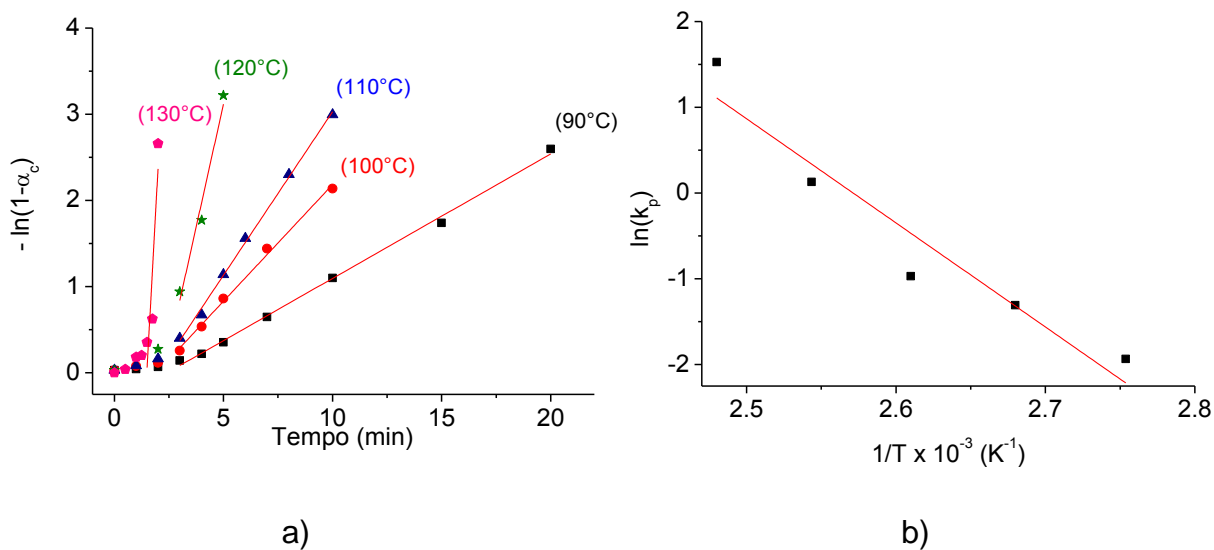
Para todos os alcóxidos, o processo de polimerização mostrou-se de primeira ordem em relação ao consumo de monômero, permitindo o cálculo dos valores das constantes de velocidade aparente ( $k_p$ ), como mostrada na TABELA 27.

Para as reações conduzidas com o alcóxido **I**, uma conversão quantitativa do monômero ( $\alpha_c \sim 1$ ) foi atingida em menos de 10 min nos ensaios conduzidos em temperaturas acima de 100 °C (Figura 79a). Os valores de  $k_p$  calculados para o alcóxido **I** a 120 e 130°C foram de 7,8 e 32 vezes mais rápidos que a 90 °C, respectivamente.

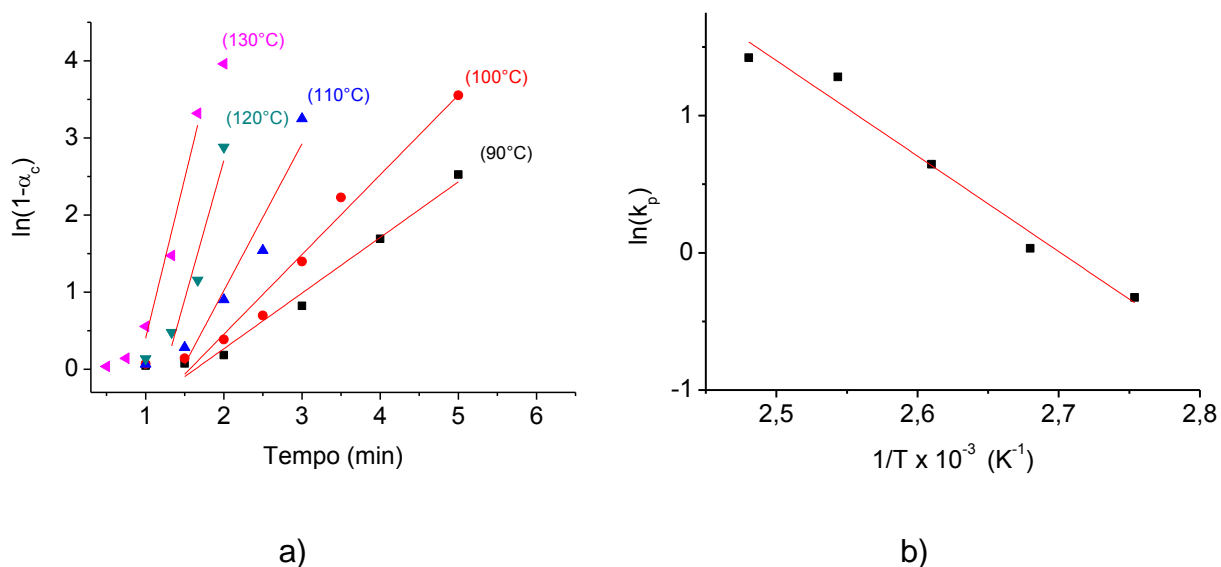
O alcóxido **IB** demonstrou uma grande atividade, atingindo conversões próximas a 100% em 3 min de reação quando a temperatura foi  $\geq 110^\circ\text{C}$  (Figura 80a). Tempos de indução próximos a 1 min foram observados em todos os ensaios realizados, indicando que a altas temperaturas, a etapa de iniciação é a etapa lenta do processo, seja pela coordenação do monômero aos sítios catalíticos das espécies ativas presentes nos meios de reação, seja pela formação das espécies ativas.

O cálculo dos valores de  $k_p$  foram 4,01 e 5,74 vezes mais rápido a 120 e 130°C, respectivamente, que os ensaios realizados a 90°C. Além disto, este

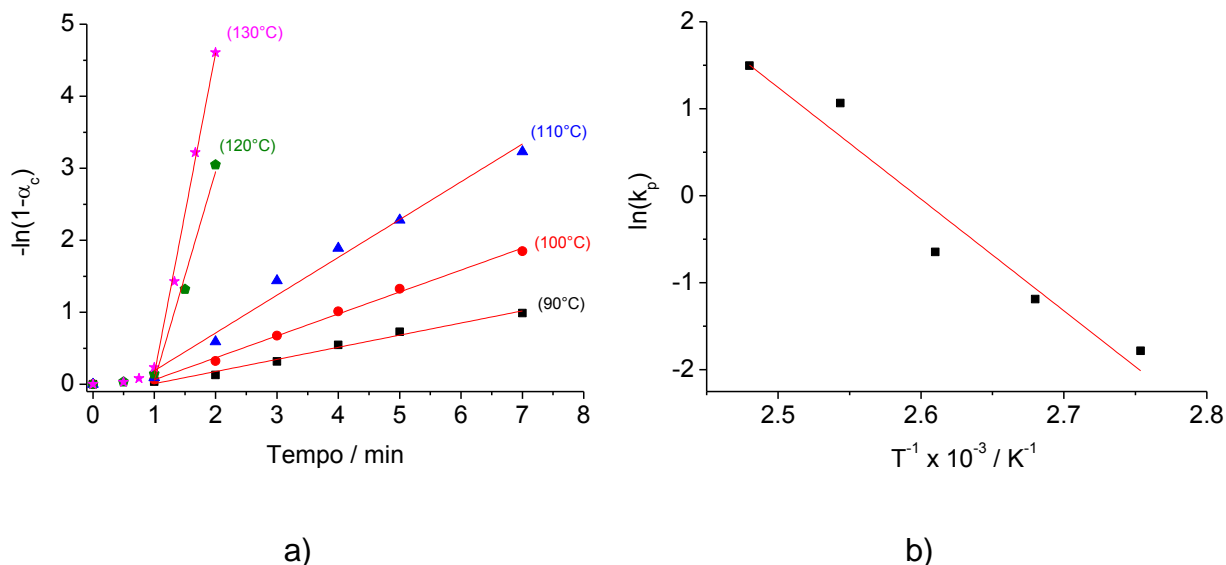
iniciador (**IB**) apresenta uma cinética de polimerização muito mais lenta quando comparado ao iniciador **I** nas mesmas condições de reação.



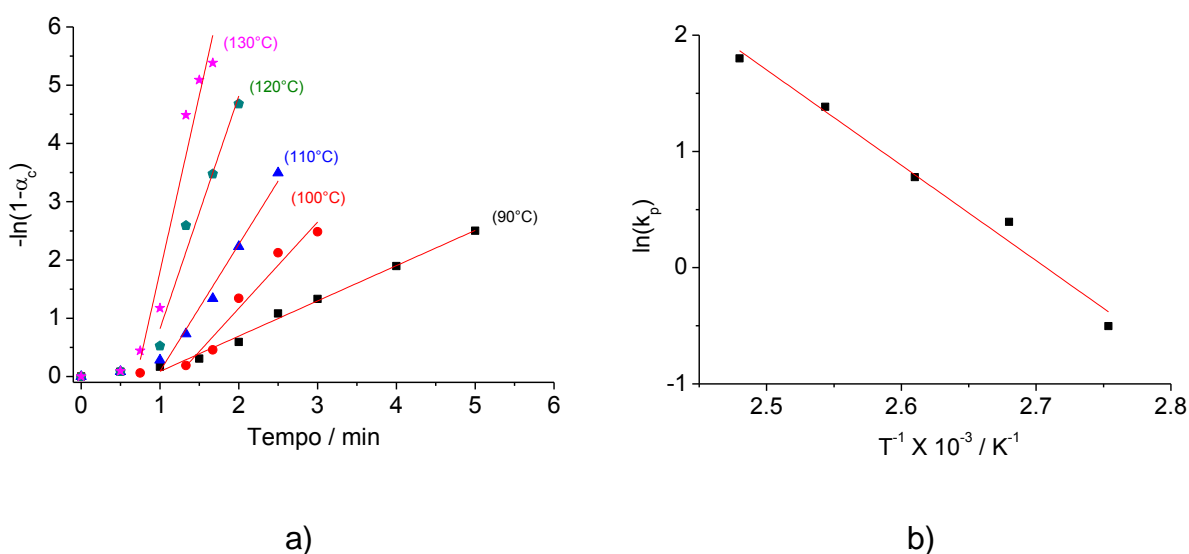
**Figura 79.** a) Gráfico de  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo  $\varepsilon\text{-CL/I} = 500$  e b) Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador **I**.



**Figura 80.** a) Gráfico de  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo  $\varepsilon\text{-CL/IB} = 500$  e b) Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador **IB**.



**Figura 81.** a) Gráfico de  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs tempo  $\varepsilon\text{-CL}/\text{II} = 500$  e b) Gráfico de  $\ln(k_p)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador II



**Figura 82.** a) Gráfico de  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo  $\varepsilon\text{-CL}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 250$  e b) Gráfico de  $\ln(k_p)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ .

O processo de polimerização da  $\varepsilon\text{-CL}$  foi muito rápido com os iniciadores avaliados. O complexo II alcançou conversões maiores que 90% em menos de 3 min a partir de 110 °C (Figura 81a). Os valores de  $k_p$  calculados para o alcóxido II, nos ensaios de realizados a 120 e 130 °C, mostraram-se 17 a 26 vezes maiores do que os seus equivalentes nos processos conduzidos a 90 °C.

Já o complexo  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  mostrou uma velocidade da reação apenas 10 vezes maior a 130°C, quando comparada aos ensaios conduzidos a 90°C, indicando um efeito bem menos expressiva em relação à temperatura.

De maneira semelhante, Li e colaboradores determinaram os valores das constantes de velocidade para o complexo  $Ti(OCH_2CCl_3)_4$ <sup>51</sup> para a polimerização da  $\epsilon$ -CL na mesma faixa de temperatura empregadas neste trabalho. Os valores encontrados por Li foram, 0,41; 0,65; 1,18; 2,13 e 3,82 para as temperaturas de 90 a 130°C, respectivamente. Comparativamente, para o  $Ti(OPr^i)_4$  foram de: 0,605; 1,483; 2,177; 3,993 e 6,053 no mesmo intervalo de temperaturas, indicando uma maior atividade do grupo  $-OPr^i$  frente ao ligante  $-OCH_2CCl_3$ .

A relação  $k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pI}$  e  $k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pII}$  mostra uma mudança abrupta para os experimentos conduzidos a 120 e 130 °C e sugerem que, acima destas temperaturas, a cinética de polimerização da reação promovida pelos alcóxidos **I** e **II** possa ser efetuada por um outro mecanismo onde, provavelmente, ocorra a quebra da estrutura trinuclear, gerando espécies de menor nuclearidade no meio de reação.

No entanto,  $k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pIB}$  apresenta valores médios próximos a 1,20 em todas as temperaturas analisadas, sugerindo que a espécie ativa esteja presente no meio de reação desde os momentos iniciais de reação.

**TABELA 27.** CONSTANTES DE VELOCIDADE ( $k_p$ ) PARA A ROP DA  $\epsilon$ -CL EMPREGANDO  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$  (**I**),  $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6]$  (**IB**)  $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$  (**II**), E  $Ti(OPr^i)_4$  PARA  $\epsilon$ -CL/INICIADOR IGUAIS A 500, 500, 500 E 250, RESPECTIVAMENTE.

Temp. (°C)	$k_{pI}$ ( $min^{-1}$ )	$k_{pIB}$ ( $min^{-1}$ )	$k_{pII}$ ( $min^{-1}$ )	$k_{p[Ti(OPr^i)_4]}$ ( $min^{-1}$ )	$k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pI}$	$k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pIB}$	$k_{pTi(OPr^i)_4}/k_{pII}$
90	0,146	0,722	0,168	0,605	4,14	0,83	3,59
100	0,270	1,034	0,304	1,483	6,86	1,43	4,90
110	0,379	1,906	0,525	2,177	5,74	1,14	4,14
120	1,138	3,604	2,903	3,993	3,53	1,10	1,37
130	4,610	4,147	4,463	6,053	1,31	1,46	1,35

As Figura 79b a Figura 82b mostram os gráficos de  $\ln(k_p)$  em função da  $T^{-1}$  para os iniciadores **I**, **IB**, **II** e  $Ti(OPr^i)_4$ , respectivamente. Tais gráficos permitiram o cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ) para polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por esses iniciadores. Os valores de energia de ativação para os iniciadores **I**, **IB**, **II** e  $Ti(OPr^i)_4$  encontram-se na TABELA 29.

**TABELA 28.** VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) PARA OS INICIADORES **I**, **IB**, **II** e  $Ti(OPr^i)_4$

Iniciador	Energia de ativação ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
$[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ ( <b>I</b> )	30,5
$[Ti_3(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-ONep)_3(ONep)_6]$ ( <b>IB</b> )	57,9
$[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$ ( <b>II</b> )	106,7
$Ti(OPr^i)_4$	65,7

Os valores das energias de ativação encontrados para os iniciando-se **I**, **IB** e  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  foram similares aqueles relatados na literatura; para outros alcóxidos de titânio(IV). Para o complexo  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_4$ ,<sup>42</sup> o valor de  $E_a$  de  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi encontrado e para o complexo  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ ,<sup>44</sup> a  $E_a$  foi de  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O alcóxido **II** apresentou uma maior complexidade cinética quando comparado aos demais iniciadores, o que tornou difícil a obtenção de valores confiáveis da  $E_a$  dentro da faixa de temperatura estudada (90 a 130 °C). Em temperaturas inferiores a 120 °C, o valor de  $E_a$  obtido foi de  $106,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , um pouco maior que os relatados para **I** e  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ .

## 5.6 ESTUDOS PRELIMINARES DA POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA EMPREGANDO INICIADOR $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ (**III**)

O alcóxido de ferro(III)  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**III**) foi testado na polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução de tolueno e em massa (TABELA 29). Para os ensaios de polimerização em solução com tolueno, o alcóxido **III** mostrou-se inativo mesmo em meios concentrados de iniciador e longos tempos de reação. Para as reações de polimerização em massa, o alcóxido **III** demonstrou-se ativo em uma ampla faixa de temperatura e concentração, embora sua solubilidade no monômero seja baixa. Inicialmente as condições testadas mantiveram a razão  $\epsilon\text{-CL/III}$  igual a 500, onde variou-se a temperatura entre 30 e 120 °C e os tempos entre 5 e 60 min (TABELA 29, ensaios **III**m1 a **III**m9). As PCL apresentaram massas molares ( $M_n$ ) entre 3300 e  $10400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e os PDI entre 1,43 e 1,67.

Nos ensaios conduzidos em temperaturas inferiores a 60°C e tempos menores que 30 min, não foi possível observar formação de poli( $\epsilon$ -caprolactona). No entanto, os ensaios demonstraram uma forte dependência do tempo, pois as reações conduzidas a 30 °C por 1 h não geraram polímeros, enquanto que um aumento do tempo para 24 h na mesma temperatura, levou a obtenção de PCL com 77% de rendimento.

**TABELA 29.** ENSAIOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM MASSA COM  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8](\text{III})$

Ensaio	M/I	T °C	Tempo min	Conv $\alpha_c$ %	Rend <sup>a</sup> %	$M_n^b$ (teórico) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^c$ (RMN <sup>1</sup> H) g·mol <sup>-1</sup>	$M_n^d$ (GPC) g·mol <sup>-1</sup>	PDI <sup>e</sup>	$N_n$
III m1	500	30	1440	85	77	55357	3500	7100	1,57	7,8
III m2	500	60	30	46	27	33100	3800	3300	1,43	10,1
III m3	500	60	60	57	49	39338	3770	6000	1,50	6,6
III m4	500	90	5	33	28	25681	3820	5200	1,46	4,9
III m5	500	90	30	99	91	63347	6840	9700	1,50	6,6
III m6	500	90	60	99	85	63347	6250	8000	1,65	7,9
III m7	500	120	5	99	95	63347	6300	8400	1,63	6,2
III m8	500	120	30	99	95	63947	6100	8400	1,67	7,7
III m9	500	120	60	99	90	63947	6000	8500	1,65	7,5
III m10	1000	90	30	99	96	120986	15670	16700	2,29	7,3

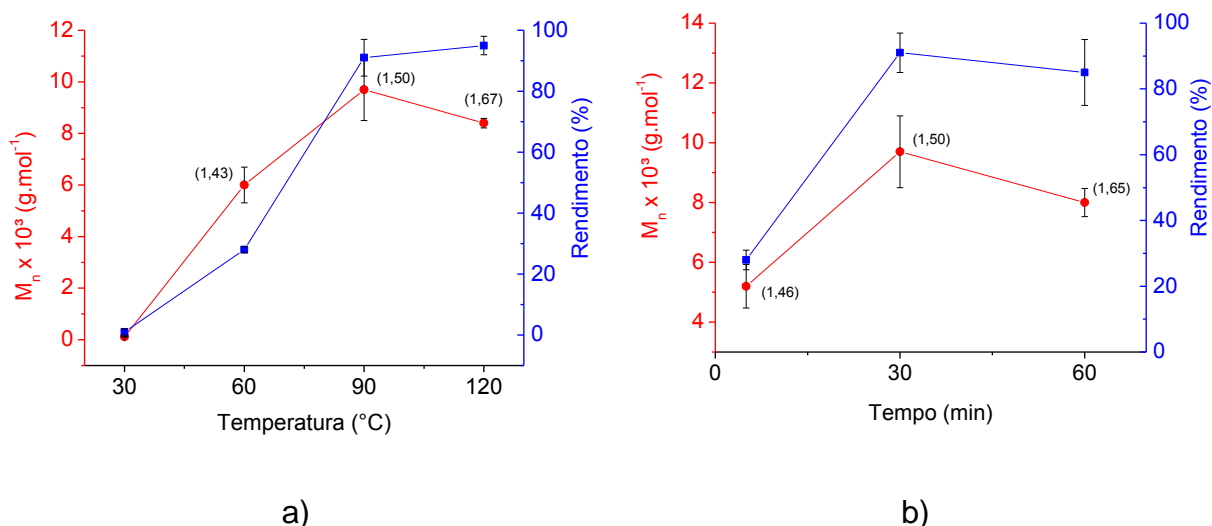
Concentração do iniciador em mmol·L<sup>-1</sup>:  $\epsilon$ -CL/III = 500 (17,5 mmol·L<sup>-1</sup>),  $\epsilon$ -CL/III = 1000 (8,8 mmol·L<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>

Rendimento baseado nos sólidos isolados<sup>b</sup> Massa molar teórica com a fórmula:  $M_{\epsilon\text{-CL}} \times ([\epsilon\text{-CL}] / [\text{III}]) \times \text{conversão} + 60$  (para o grupo terminal)<sup>c</sup> Massa molar calculada por RMN de <sup>1</sup>H<sup>d</sup> Massa molar numérica relativa ( $M_n$ ) determinada por GPC em THF com massas corrigidas pelo coeficiente 0,56<sup>e</sup> Calculado por ( $M_{n(\text{teórico})}/M_{n(\text{GPC})}$ ).

A Figura 83a mostra variação da massa molar ( $M_n$ ) e rendimento em função da temperatura por 30 min para a proporção de  $\epsilon$ -CL/III de 500. Nesta figura observa-se um aumento expressivo dos rendimentos a medida em que a temperatura do meio de reação aumenta de 30 para 120°C. Ainda observa-se um aumento progressivo dos valores de  $M_n$  dos polímeros até 90°C, seguido de uma leve redução nos valores de  $M_n$  a 120°C, sugerindo uma diminuição da atividade de III nesta temperatura.

A Figura 83b mostra a variação da massa molar ( $M_n$ ) e rendimento em função do tempo para os ensaios conduzidos a 90°C na proporção de  $\epsilon$ -CL/III de 500. Este gráfico mostra que ocorreu um aumento dos valores de  $M_n$  quando o tempo de reação aumenta de 5 para 30 min de reação, enquanto que a 60 min, é observado um decréscimo dos valores de  $M_n$ , sem prejuízos para os rendimentos de reação.

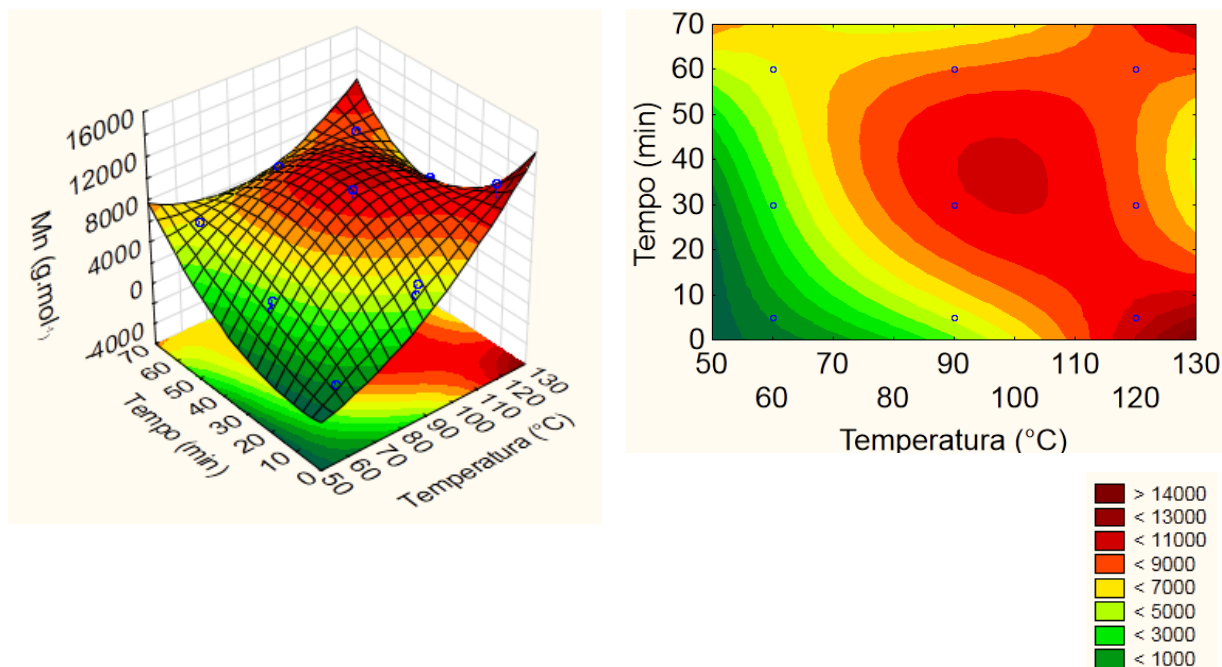
De forma geral, as polimerizações da  $\epsilon$ -CL conduzidas a 120°C demonstram valores de PDI mais alargados, quando comparados aos ensaios conduzidos em temperaturas menores e não resultaram em incremento significativo na massa molar das PCL.



**Figura 83.** Variação da massa molar ( $M_n$ ), rendimento (%), tempo (min), temperatura (°C) para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa, empregando o iniciador III.  
 a) variação da massa molar e rendimento em função da temperatura ( $\epsilon$ -CL/III = 500 e 30 min);  
 b) variação da massa molar e rendimento em função do tempo ( $\epsilon$ -CL/III = 500 a 90°C);  
 O valores de PDI encontram-se entre parênteses.

Para melhor entender o efeito do tempo e da temperatura sobre o processo de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona, foi realizado um tratamento estatístico sobre os dados apresentados na TABELA 29. Este tratamento estatístico resultou na construção de uma superfície de resposta e seu respectivo gráfico de superfície de contorno (Figura 84). O gráfico de superfície de resposta apresentou um aspecto gaussiano, evidenciando uma região ótima (vermelho intenso) para obtenção de PCL com massa molares elevados. A partir da superfície de contorno foi possível observar que a condição ótima estabelecida para as reações de polimerização da  $\epsilon$ -CL encontra-se na faixa de temperatura entre 90 e 105°C e tempos entre 30 e 50 min e estão de acordo com o observado na Figura 83.





**Figura 84.** Resultado do planejamento fatorial  $2^3$ : Superfície de resposta (esquerda) e superfície de contorno (direita) (ensaios III m1 ao III m9,  $\varepsilon$ -CL/III de 500) para a polimerização da  $\varepsilon$ -CL em massa empregando o iniciador III.

Assim, a condição ótima estabelecida pelos ensaios foi aquela em que a polimerização ocorreu a 90  $^{\circ}\text{C}$  por 30 min, na qual as PCL apresentaram  $M_n$  de 9700  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  com PDI de 1,50 (TABELA 29, ensaio III m5). Aumentando-se a relação  $\varepsilon$ -CL/III de 500 para 1000 nas condições ótimas (90  $^{\circ}\text{C}$  por 30 min), levou a obtenção de PCL com massa molar de 16700  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , no entanto, com um alargamento dos valores de PDI (2,29), indicando perda sobre o controle da reação devido a ocorrência de reações laterais de transesterificação, da mesma forma que os iniciadores I e II.

Para a maioria dos ensaios de polimerização da  $\varepsilon$ -CL, o valor de  $N_n$  calculado ficou próximo a 8 cadeias crescentes de PCL por molécula de III, o qual corresponde aos 8 ligantes  $\mu$ -OPr<sup>i</sup> presentes na estrutura de III. Se 8 grupos isopropóxidos por molécula de III forem levados em consideração, os valores de  $M_n$  teóricos para as PCL variam entre 3160 e 15120  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , corroborando os valores calculados por RMN de  $^1\text{H}$ . O RMN de  $^1\text{H}$  também evidencia que o iniciador III também opera pelo mecanismo de coordenação-inserção.

Surpreendentemente, quando a  $\varepsilon$ -CL/III foi maior que 500, ou seja, em meios mais diluídos, os valores de  $N_n$  mantiveram-se próximos a 8, o que não foi observado para os estudos com os alcóxidos I e II. Os 8 ligantes isopropóxido em

ponte podem ter sido igualmente ativos frente a polimerização da  $\epsilon$ -CL ( $-\text{OPr}^i > \mu\text{-OPr}^i > \mu_3\text{-OPr}^i$ )<sup>128</sup>, refletindo em valores mais estreitos de polidispersidade, o que não é observado (PDI~1,5).

Estes resultados podem estar relacionados com a ocorrência de reações laterais ou com a solubilidade moderada do alcóxido **III** no monômero, refletindo em moléculas que iniciam a polimerização em diferentes tempos ou que os ligantes cloreto teriam alguma participação na ROP da  $\epsilon$ -CL como apontado pela literatura sobre a reatividade deste quando coordenado a centros de ferro(III) (alcóxido>alquil>haleto)<sup>48</sup>.

Um composto muito semelhante ao alcóxido **III** foi relatado por O'Keeffe e colaboradores, na qual o alcóxido  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$  (Figura 19) foi empregado em condições similares de polimerização, porém com o *rac*-lactídeo. O alcóxido  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$  difere do complexo **III** por ter os ligantes etóxido terminais na posição dos cloretos e ligantes em ponte  $\mu\text{-OEt}$  substituindo os ligantes  $\mu\text{-OPr}^i$ . Na polimerização em tolueno do *rac*-lactídeo, o alcóxido  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$ <sup>61</sup>, demonstrou grande atividade a 70 °C.

Em outro artigo do mesmo grupo de pesquisa, há relatos sobre o emprego de compostos similares ao alcóxido **II**, como os alcóxidos  $[\text{Fe}_2(\text{OCHPh}_2)_6]$  e o mononuclear  $\text{L}_2\text{FeOCHPh}_2$  ( $\text{L} = \text{N}, \text{N}'\text{-bis}(\text{trimetilsililbenzamidato})$ ) na polimerização em tolueno da  $\epsilon$ -CL. Dentre as condições testadas, o iniciador  $[\text{Fe}_2(\text{OCHPh}_2)_6]$ , em uma proporção/razão molar de  $\epsilon\text{-CL}/\text{Fe}^{\text{III}}$  igual a 500 a 25 °C por 25 min (similar a concentração testada neste trabalho), produziu PCL com  $M_n$  de 25600  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,20. Já o alcóxido mononuclear,  $\text{L}_2\text{FeOCHPh}_2$ , em uma razão  $\epsilon\text{-CL}/\text{Fe}^{\text{III}}$  de 400 a 25 °C por 16 h, produziu PCL de  $M_n$  de 27000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e PDI de 1,98.<sup>62</sup>

A literatura relata o emprego de outros complexos de fórmula  $\text{M}_5(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}$ ,  $\text{M} = \text{Y}^{135}$ , La, Sm, Yb<sup>136</sup>, Er<sup>137</sup>, Gd<sup>138</sup>, que são estruturalmente semelhantes ao alcóxido **III** na síntese de copolímeros em bloco de PCL/PLA, obtidos em solução de diclorometano/tolueno. O complexo  $\text{Y}(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}$  foi utilizado na proporção/razão molar 1:150 a 25 °C por 19 h produzindo um copolímero com  $M_n$  de 11400  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (teor de PCL igual 85%) e PDI de 1,20<sup>139</sup>, apontando um bom controle sobre a reação. Outros estudos, empregando os metais  $\text{La}_5(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}$ ,  $\text{Sm}_5(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}$  e  $\text{Yb}_5(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}$ , em diversos tempos de

reação em temperatura ambiente, indicaram que o número de cadeias crescentes ( $N_n$ ) ficou entre 10,0 e 15,0. Os autores ressaltam que os valores de  $N_n$  depende da natureza do metal presente na estrutura química do alcóxido<sup>136</sup>.

Ainda precisa ser feito para elucidar a atividade do alcóxido **III** na polimerização da  $\epsilon$ -CL. Neste sentido, tem sido realizado esforços para a preparação de álcoois complexos e alcóxidos de ferro(III) que sejam solúveis em tolueno ou que possam ser empregados na polimerização em massa.

## 5.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS

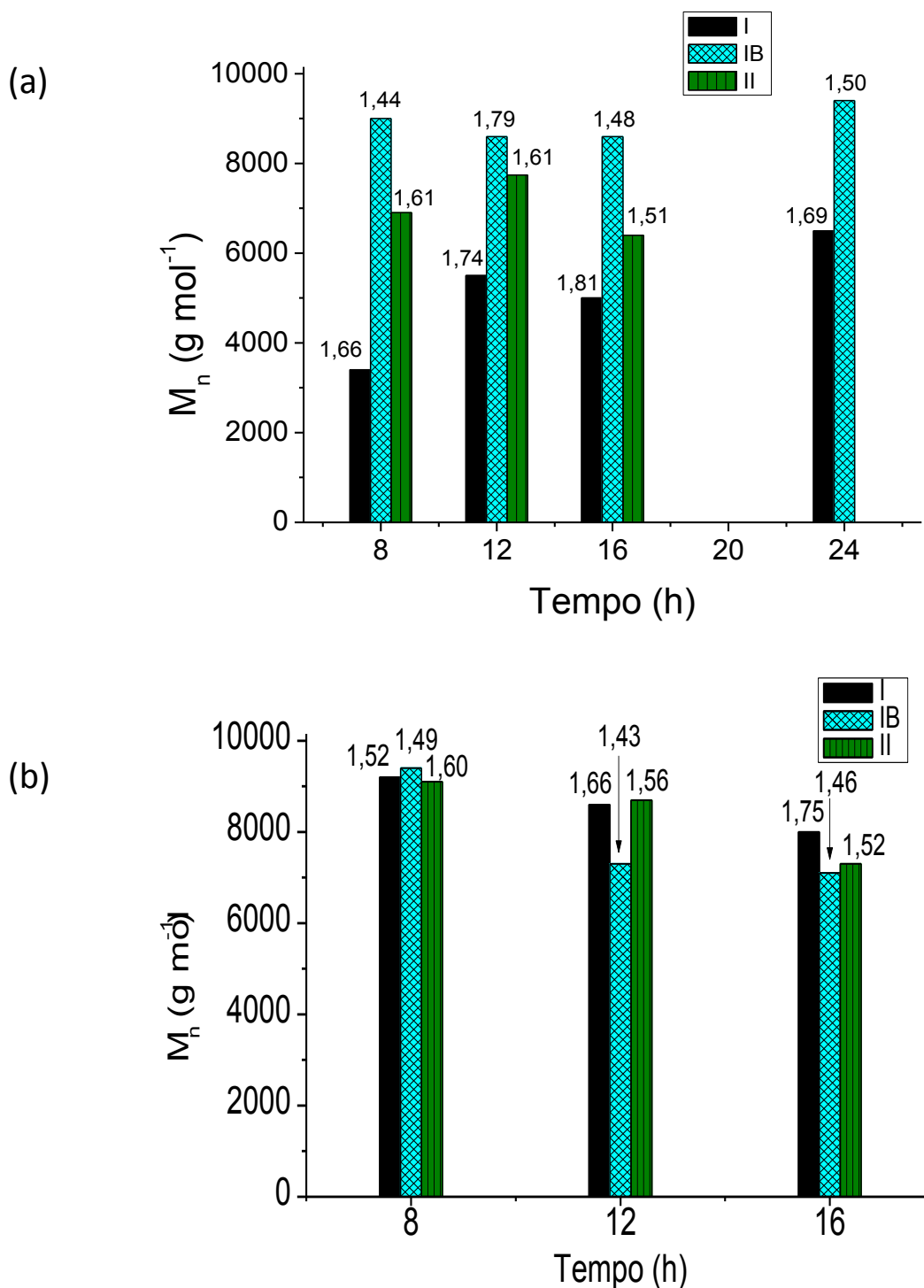
A comparação entre os resultados de polimerização empregando os iniciadores **I**, **IB** e **II**, a 30 °C em solução, evidenciou que o iniciador **IB** produz PCL de massa molar mais alta em apenas 8 h (Figura 85a). Uma PCL de massa molar similar pôde ser obtida com **II** quando a reação é mantida por um tempo maior, sugerindo que o ligante neopentóxido seja transferido mais facilmente como grupo terminal da cadeia polimérica, do que os isopropóxidos. A 90 °C todos os iniciadores mostraram-se muito similares, não sendo possível fazer uma clara distinção entre eles (Figura 85b). O resultado reflete a necessidade de ativação térmica de **I** e **II** que pode estar associada à ruptura de ligações da estrutura trinuclear. Estes comportamentos são refletidos nos valores das atividades, que apresentam valores crescentes à medida em que a proporção  $\epsilon$ -CL/Iniciador aumentou de 250 para 2000 (TABELA 31).

**TABELA 30.** VALORES DAS ATIVIDADES CALCULADAS PARA OS INICIADORES **I**, **IB** E **II** PARA A ROP DA  $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO A 90°C POR 8 h, NAS PROPORÇÕES  $\epsilon$ -CL DE 250, 500, 1000, 2000 E 3000.

$\epsilon$ -CL/Iniciador	Atividades (g/mmol-h)		
	$[\text{Ti}_3((\text{OPr}^i)_6)[\text{FeCl}_4](\text{I})]$	$[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9](\text{IB})]$	$[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPR}^i)_9\}](\text{II})]$
<b>250</b>	2,68 ± 0,5	2,76 ± 0,03	3,21 ± 0,16
<b>500</b>	6,63 ± 0,29	7,03 ± 0,05	6,99 ± 0,01
<b>1000</b>	12,34 ± 0,3	13,84 ± 0,4	12,7 ± 0,2
<b>2000</b>	27,39 ± 0,01	28,25 ± 0,01	27,96 ± 0,4
<b>3000</b>	41,52 ± 1,21	-	41,94 ± 0,61

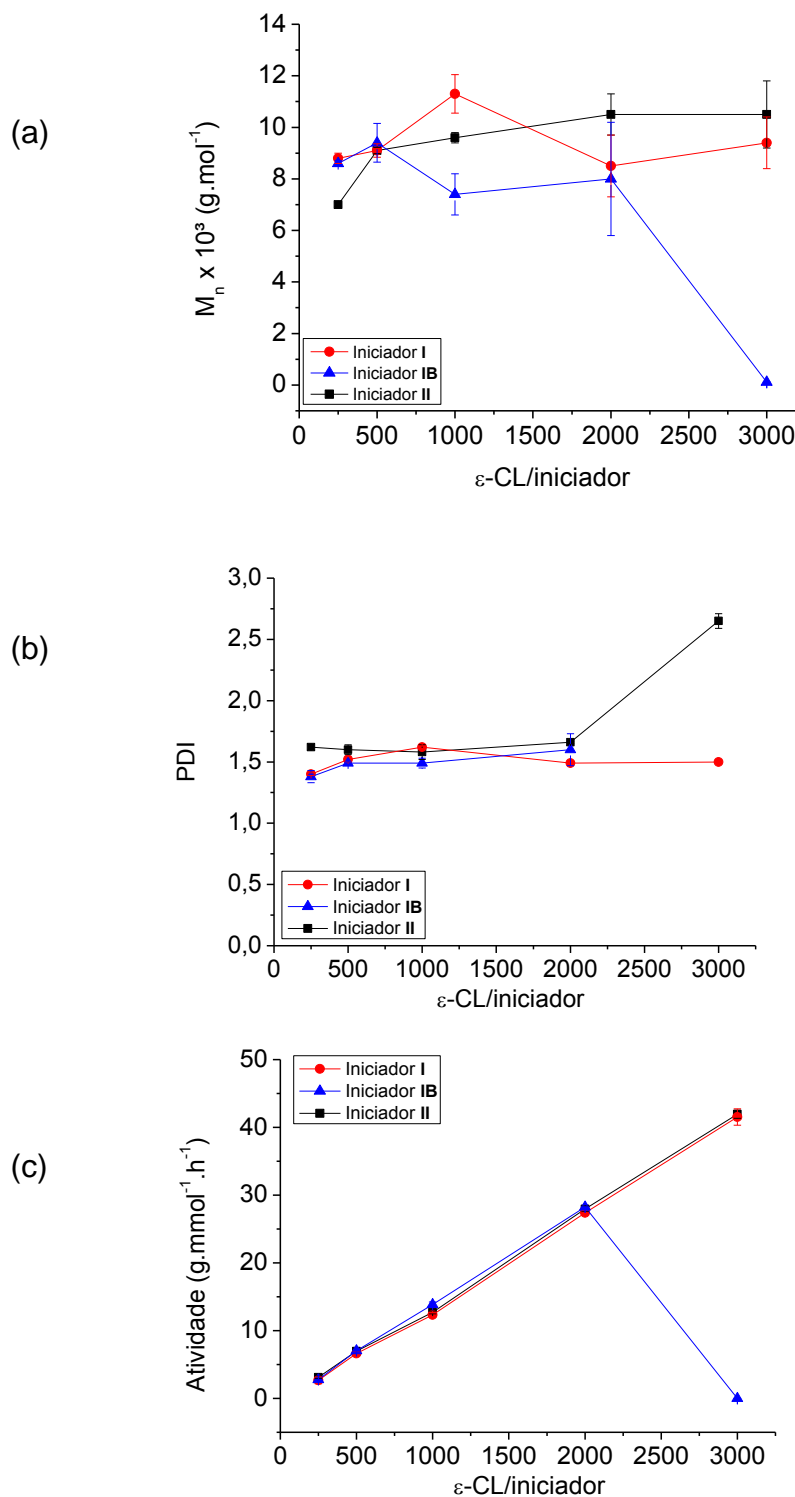
A Figura 86a mostra que as massas molares dos polímeros obtidos por **I**, apresentaram o maior valor de  $M_n$  na proporção  $\epsilon$ -CL/**I** igual a 1000 e que, em meios mais diluídos ( $\epsilon$ -CL/**I** de 2000 e 3000), **I** continuou ativo, porém gerando PCL de

massa molar menor. O iniciador **IB** apresentou massas molares equivalentes às obtidas por **I** e **II** apenas nos meios mais concentrados de iniciador ( $\epsilon$ -CL/**IB** de 250 e 500), enquanto que nos meios mais diluídos ( $\epsilon$ -CL/**IB** de 3000), nenhuma atividade foi observada.



**Figura 85.** Gráfico comparativo entre as massas molares relativas e PDI obtidos com os iniciadores  $[\text{Ti}_3((\text{OPr}^i)_6)[\text{FeCl}_4]]$  (**I**),  $[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$  (**IB**) e  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  (**II**), NA RAZÃO

$\epsilon$ -CL/INICIADOR DE 500, EM FUNÇÃO DO TEMPO: A) ENSAIOS CONDUZIDOS A 30 °C E B) ENSAIOS CONDUZIDOS A 90 °C



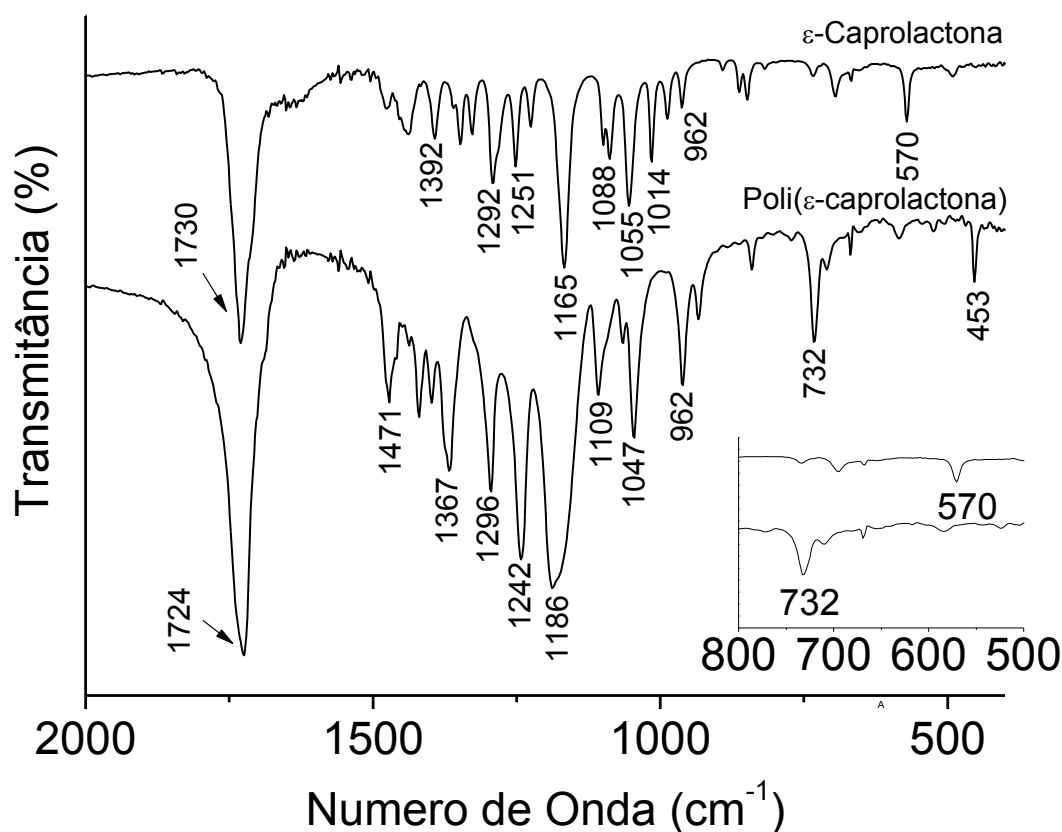
**Figura 86.** Gráficos da variação da proporção  $\epsilon$ -CL/Iniciador de 250 a 3000 para os iniciadores I, IB, II em função da a) massa molar ( $M_n$ ); c) polidispersão e d) atividade ( $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) dos iniciadores para os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução a 90°C por 8 h.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DOS ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA $\epsilon$ -CAPROLACTONA

Os polímeros foram caracterizados por espectrometria vibracional (IV e RAMAN), ressonância Paramagnética Eletrônica, Difractometria de Raios X de pó (DRX) e Calorimetria Diferencia de Varredura (CED). Os resultados da caracterização espectroscópica de todos os sólidos são muito semelhantes confirmando a obtenção da poli( $\epsilon$ -caprolactona). Deste modo, neste trabalho serão apresentados espectros representativos, exceto quando mencionado.

### 5.8.1 *Espetroscopias Vibracionais*

Os espectros de infravermelho das PCL apresentaram bandas de forte intensidade do grupo carbonílico  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $1724\text{ cm}^{-1}$  e bandas de fraca intensidade em  $1296\text{ cm}^{-1}$  e  $1186\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{O})$  da fase cristalina e fase amorfa da respectivamente (Ver Figura 4). As bandas em  $1242$  e  $1109\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{COC})$ . A banda em  $1165\text{ cm}^{-1}$  referente a  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  da  $\epsilon$ -CL foi deslocada para  $1186\text{ cm}^{-1}$  no polímero<sup>140</sup> e a banda em  $570\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração do anel lactônico desaparece do espectro do polímero (Figura 85 e TABELA 31).



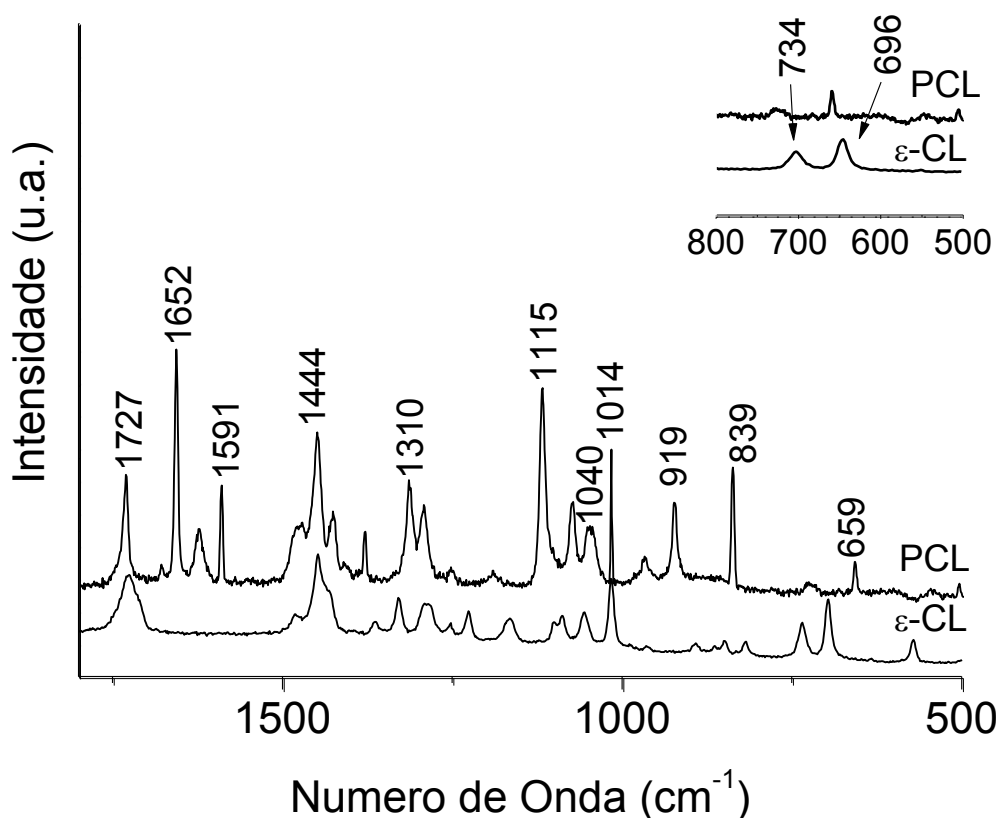
**Figura 85.** Espectros comparativos na região do infravermelho entre o monômero  $\epsilon$ -caprolactona e a poli( $\epsilon$ -caprolactona).

**TABELA 31.** ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS DOS ESTIRAMENTOS CARACTERÍSTICOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS POLÍMEROS OBTIDOS NESTE TRABALHO

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição Tentativa <sup>140</sup>
2949	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2865	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1726	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1294	$\nu(\text{C}-\text{C})$ e $(\text{C}-\text{O})$
1240	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$
1190	$\nu(\text{OCO})$
1170	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$
1157	$\nu_{\text{am}}(\text{C}-\text{C})$ e $(\text{C}-\text{O})$

Os espectros Raman do monômero e do polímero apresentam diferenças sutis, o que tornou difícil sua análise (Figura 86). A principal diferença entre os espectros foram as bandas de intensidade fraca em  $734 \text{ cm}^{-1}$  e  $696 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibração simétrica e assimétrica do anel lactônico do monômero, que desaparecem do espectro do polímero.<sup>141</sup> As bandas presentes no espectro do

polímero mostram bandas referentes a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $1727\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  em  $1444\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_t(\text{CH}_2)$  em  $1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{COC})$  em  $1114\text{ cm}^{-1}$ . Um resumo das atribuições tentativas encontram-se na TABELA 32.



**Figura 86.** Espectros Raman comparativos do monômero  $\epsilon$ -caprolactona com a poli( $\epsilon$ -caprolactona).

**TABELA 32.** ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS PARA AS VIBRAÇÕES OBSERVADAS NO ESPECTRO RAMAN DA  $\epsilon$ -CAPROLACTONA E DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO. VALORES EXPRESSOS EM  $\text{CM}^{-1}$ .

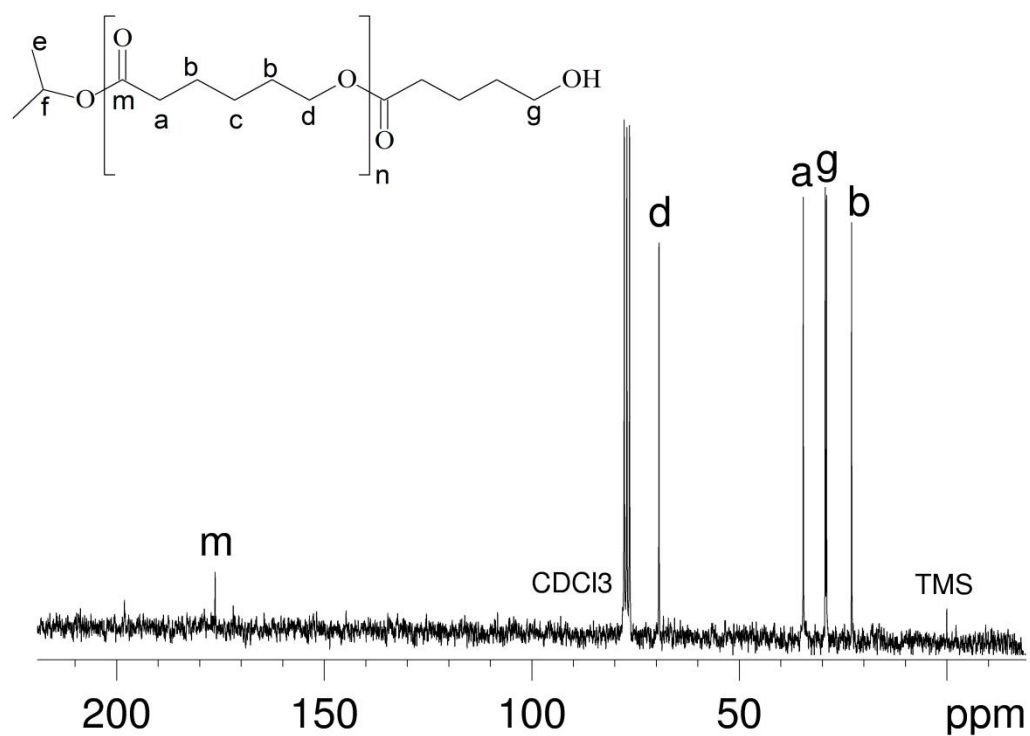
Atribuições tentativas	$\epsilon$ -caprolactona <sup>142</sup>	Poli( $\epsilon$ -caprolactona) <sup>142</sup>
$\nu(\text{C}-\text{COO})$	1013	915
$\nu(\text{C}-\text{C})$	-	960
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	-	1040
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu_s(\text{COC})$	1053	1066
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{COC})$	1090	1110
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1330	1307
$\delta(\text{CH}_2)$	1439	1440
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1720	1723

### 5.8.2 Espectroscopia de ressonância magnética de $^{13}\text{C}$ (RMN de $^{13}\text{C}$ )

A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 87) mostra os deslocamentos químicos característicos para os  $^{13}\text{C}$  na cadeia do polímero. Os sinais centrados em 24,6 (b),



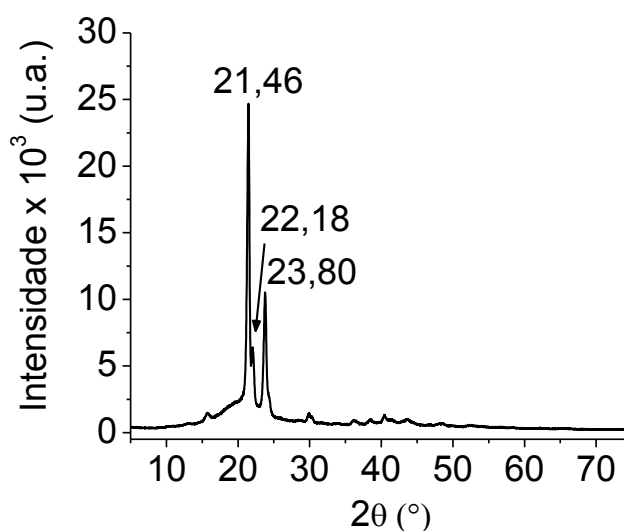
25,4 (**g**), 28,5 (**b**), 34,2 (**a**) e 64,3 (**d**) ppm referem-se aos carbonos metilênicos da cadeia principal, enquanto o sinal em 173,6 ppm (**m**) refere-se ao carbono carbonílico<sup>52</sup>.



**Figura 87.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) da poli( $\epsilon$ -caprolactona) em  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.8.3 Difractometria de raios X de pó

Os difratogramas de raios X de pó dos polímeros (Figura 88) mostraram picos de alta intensidade em  $21,46^\circ$ ,  $22,18^\circ$  e  $23,80^\circ$  em  $2\theta$  e um pico de menor intensidade em  $15,8^\circ$ . Estes picos foram atribuídos aos planos de reflexão (110), (111) e (200) respectivamente, como pode ser observado nos difratogramas na Figura 88<sup>143</sup>. Chatani e colaboradores sugerem uma célula unitária ortorrômbica com  $a = 7,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$  e  $c = 17,05 \pm 0,04 \text{ \AA}$  contendo quatro unidades repetitivas por célula, cadeia linear com conformação zig-zag não-planar<sup>26</sup>.



**Figura 88.** Difratomogramas de raios X de pó para a poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Na PCL, os grupos carboxílicos presentes na cadeia polimérica não se posicionam linearmente com os grupos metilênicos vizinhos, se mostrando levemente distorcidos. Os difratogramas de raios X de pó dos polímeros (Figura 88) apresentaram perfis muito semelhantes, independente da temperatura do meio de reação e do iniciador empregado na polimerização, diferenciando-se apenas por apresentar um halo amorfo maior naquelas amostras de aspecto ceroso (baixa massa molar).

### 5.8.4 Calorimetria diferencial exploratória (CED)

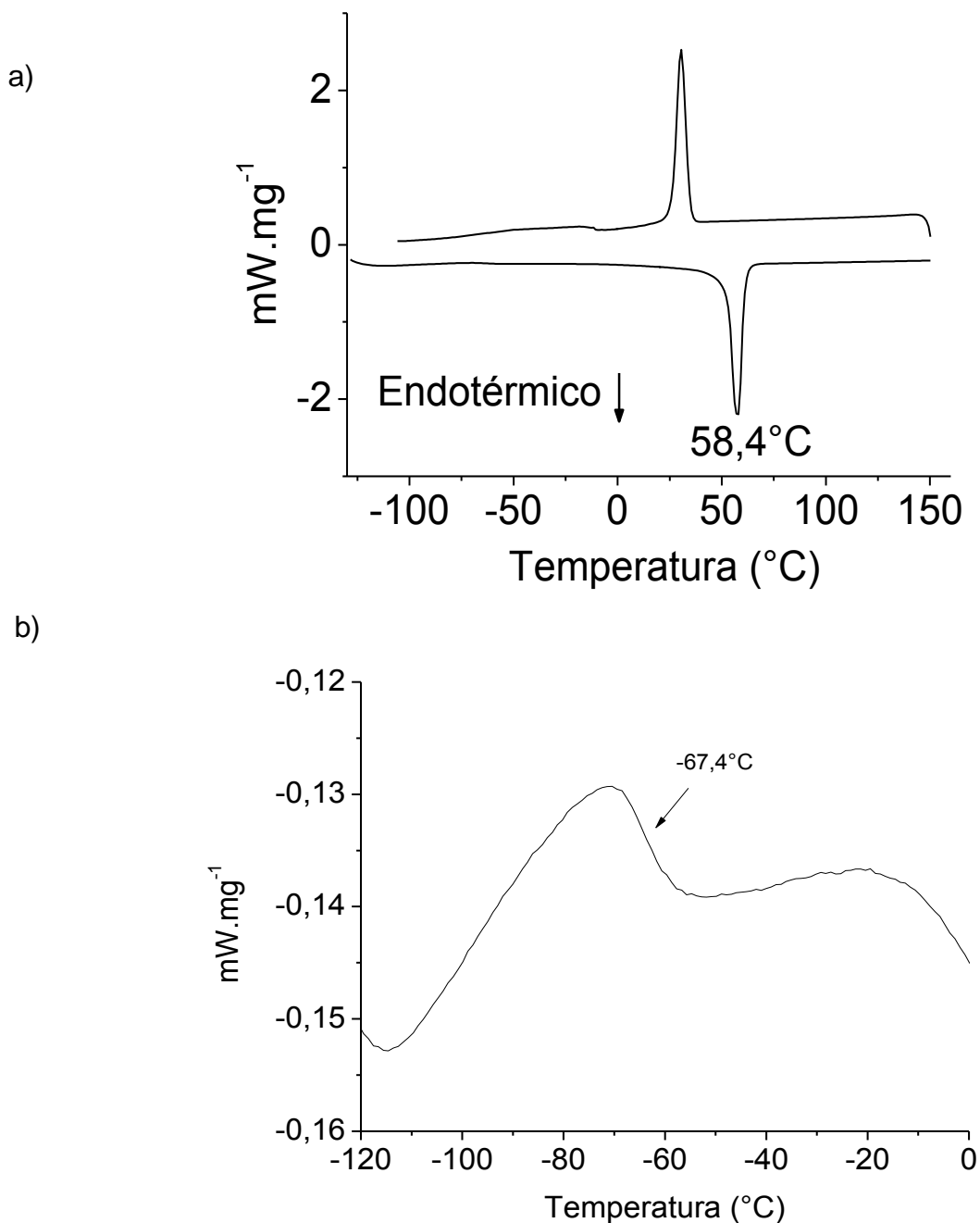
Na curva de CED (Figura 89), as amostras analisadas mostram-se semicristalinas, apresentando um pico de fusão atribuído a um único tipo de sólido

cristalino presente na amostra. O emprego dos diversos iniciadores na polimerização da  $\epsilon$ -CL, não modificaram a cristalinidade dos polímeros sintetizados, que ficaram entre 50 e 60 %<sup>139,140144144</sup>. A faixa da temperatura de fusão ( $T_m$ ) ficou entre 54 e 59 °C e as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) entre -68 e -60 °C e estão de acordo com os valores encontrados na literatura<sup>144</sup> (Tabela 33).

**Tabela 33.** ANÁLISES DE CED DE ALGUMAS POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONAS) SELECIONADAS

<b>Ensaio</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math>(°C)</b>	<b><math>\chi_c</math> (%)</b>	<b><math>M_n</math> (g·mol<sup>-1</sup>)</b>
Im2	-63,5	57,4	57	6370
Im4	- 62,7	58,4	57	7620
Im7	-67,4	58,4	58	6800
Im8	-66,9	58,1	50	9880
IIm6	-63.5	54.6	58	7620
IIm7	-63.8	57.4	60	7226
IIm10	- 64,4	55,9	50	6800
IIm11	- 64,1	57,5	49	9880
IIs13	- 64,1	58,4	58	7000

O grau de cristalinidade foi calculado pela relação entre a entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão da poli( $\epsilon$ -caprolactona) 100% cristalina, 139,3 J/g<sup>145</sup>.

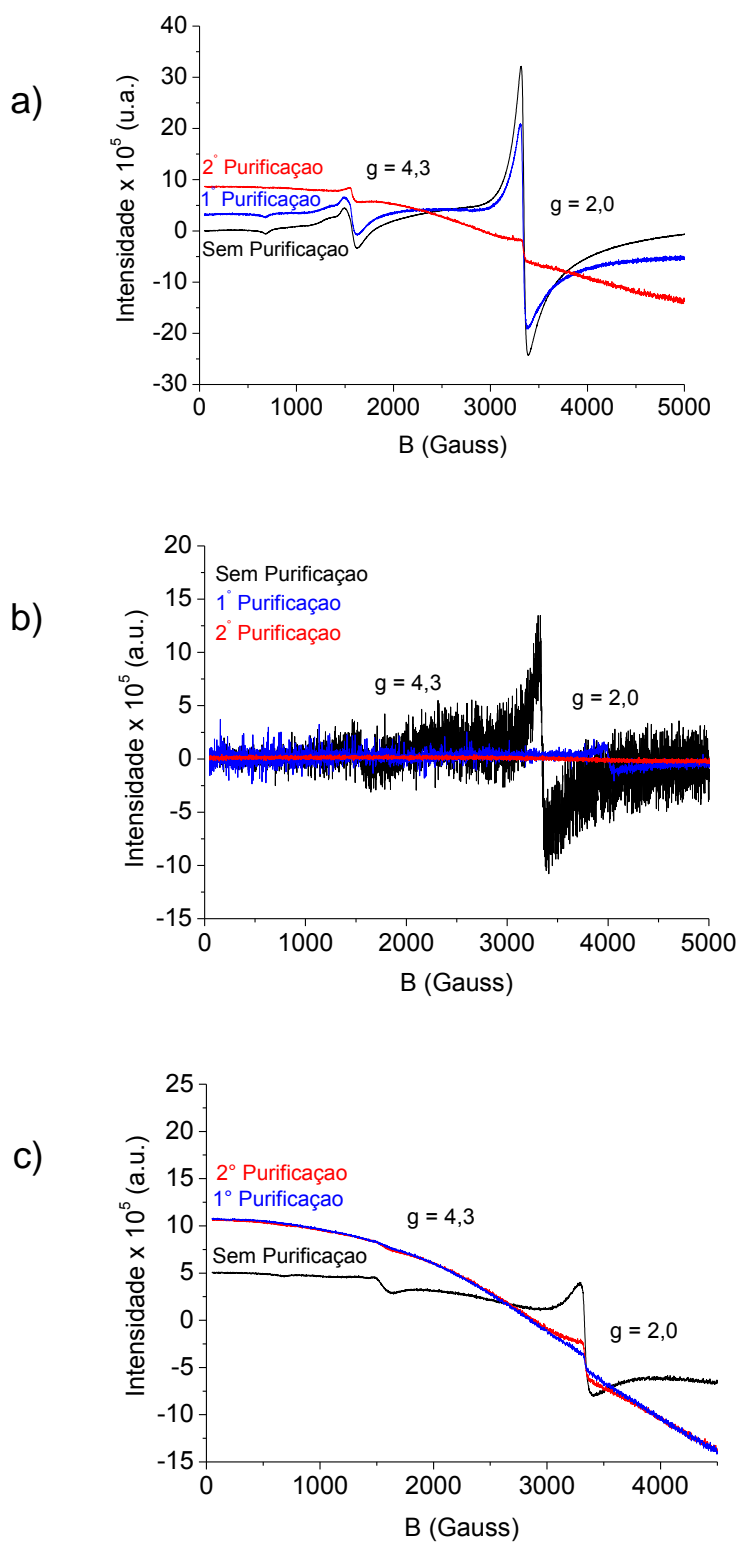


**Figura 89.** a) Curva típica de CED para as poli( $\epsilon$ -caprolactonas) e b) curva da  $T_g$  para as PCL.

### 5.8.5 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As análises de RPE dos iniciadores **I**, **II**, **III** apresentam espectros similares entre si (Figura 90), apesar do alcóxido **II** possuir metais que são silenciosos a técnica de RPE (ferro(II) e titânio(IV)). No entanto, os estudos de RPE das PCL a 77 K revelaram a presença de ferro(III) residual durante a precipitação dos polímeros, indicando a presença de ferro(III) spin alto ( $S = 5/2$ ) em ambiente rômico ( $g = 4,3$ ) e axial ( $g = 2,0$ )<sup>146</sup>. Ambos os espectros são compatíveis com aqueles

relatados para óxidos e oxo-hidróxidos de ferro(III). Provavelmente, o ferro(III) foi gerado durante a precipitação dos polímeros, que foi realizada ao ar<sup>147</sup>.



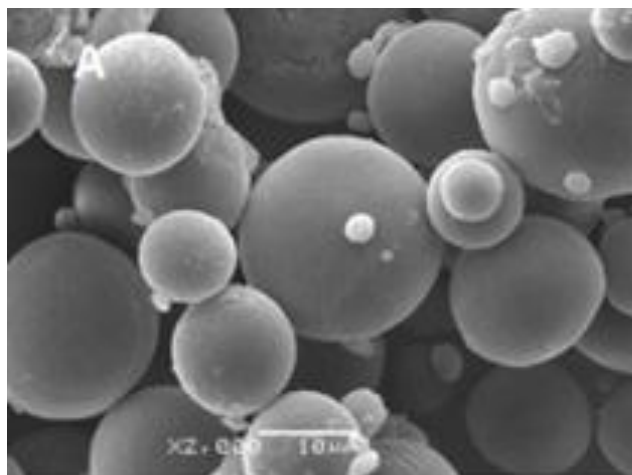
**Figura 90.** Espectros de RPE registrados para as PCL a 77 K. (a) lavagem da PCL obtida com o alcóxido I; (b) lavagem da PCL obtida com o alcóxido II; (c) lavagem da PCL obtida com o alcóxido III.

Quando os polímeros são submetidos a dois processos de purificação consecutivos, ou seja, ressuspensos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e reprecipitados com metanol gelado (10:1 v/v), os polímeros apresentaram redução significativa da intensidade do sinal de ferro(III) em ambos os espectros, indicando que este centro metálico não está ligado quimicamente à cadeia polimérica

#### 5.10 PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM AS PCL PREPARADAS NESTE TRABALHO

As microcápsulas foram sintetizadas a partir de uma solução de clorofórmio contendo 5% (m/v) de PCL através da técnica de evaporação/emulsão<sup>148</sup>. A solução recebeu a adição de álcool polivinílico (2% m/v), onde ficou sob agitação magnética por 5 min a 35°C. O clorofórmio foi removido por evaporação e agitação magnética a temperatura ambiente em 7 h. As microcápsulas foram isoladas por centrifugação (3500 rpm, 15 min). As microcápsulas foram secas em uma placa de Petri a temperatura ambiente.

A morfologia das microcápsulas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado na Figura 93. A análise revelou que as microcápsulas apresentaram um aspecto esférico com superfície lisa e com tamanho médio de 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro, mostrando-se adequado para o encapsulamento de fármacos<sup>149</sup>.



**Figura 91.** Imagem da microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro obtidas com as PCL sintetizadas neste trabalho.

## 6. CONCLUSÃO

Os quatro alcóxidos  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**),  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$  (**IB**),  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\}]$  (**II**) e  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**III**) mostraram-se ativos quando testados como iniciadores da polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona via mecanismo de coordenação-inserção.

Os alcóxido **I**, **IB** e **II** foram ativos tanto para a polimerização em massa quanto para a polimerização em solução, enquanto que o iniciador **III** foi ativo apenas nas polimerizações em massa. A inatividade de **III** em solução foi atribuída à sua baixa solubilidade em tolueno.

As reações de alcoólise de **I** com MeOH, HONep e HOCy mostrou-se mais complexa do que o relatado para sistemas contendo apenas titânio(IV). A redução do ferro(III) foi evidenciada no sistema com o HONep, no entanto ainda não possível afirmar se o mesmo acontece com HOCy. Os resultados evidenciaram ainda uma forte dependência da nuclearidade dos alcóxidos com o volume dos ligantes.

O uso de metanol levou a obtenção de espécies provavelmente poliméricas enquanto que o HOCy, permitiu apenas o isolamento de um complexo mononuclear  $[\text{Ti}(\text{THF})_3(\text{OCy})_3][\text{FeCl}_4]$  (**IE**). A presença de um grupamento espaçador  $-\text{CH}_2-$  em HONep permitiu a manutenção da polinuclearidade em **IB**, embora a redução do ferro(III), mesmo que parcial, tenha levado a formação da espécie comum na química de halocomplexos de ferro  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$ .

Os ensaios realizados com  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**) evidenciam que a unidade  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$  é a responsável pela atividade do iniciador. O aumento da atividade de **I** em temperaturas mais elevadas pode estar associada à quebra da unidade trinuclear de titânio(IV), permitindo a coordenação do monômero aos centros metálicos. No entanto, o número exato e a natureza das espécies presentes no meio de reação ainda não foi completamente elucidado.

O emprego do alcóxido trinuclear de titânio(IV) com ligantes neopentóxido (produto **IB**) na polimerização em solução da  $\epsilon$ -CL, mostrou que este complexo é um iniciador ativo. O iniciador **IB** mostrou-se mais ativo do que **I** em condições mais brandas (30 °C) produzindo polímeros com massas molares mais altas em tempos de reação mais curtos. Os ensaios levaram a produção de PCL com valores de massas molares em torno de  $9000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI  $\sim 1,5$ ) e a sua energia de ativação foi equivalente ao encontrado para o  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , sugerindo que os ligantes

–ONep não estariam dificultando a acessibilidade do monômero às espécies ativas presentes em solução.

O alcóxido **II** também produziu polímeros com massas molares dentro da faixa esperada para alcóxidos de titânio(IV). Por meio de estudos comparativos foi possível identificar um pequeno aumento das cadeias poliméricas das PCL em relação as obtidas com  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ . Os estudos cinéticos revelaram uma energia de ativação 3 vezes maior que a encontrada para o alcóxido **I** e cerca de 1,5 vezes maior que a encontrada para o alcóxido  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , o que sugere uma maior estabilidade da unidade trinuclear frente a temperatura.

Devido à complexidade estrutural do alcóxido **II**, ainda não há certeza sobre a composição correta da espécie ativa, no entanto os resultados obtidos até o presente momento, sugerem que a unidade trinuclear presente em **II** é a principal responsável pela atividade catalítica observada para as reações de polimerização nas condições otimizadas. Um efeito cooperativo entre os metais não foi claramente evidenciado.

Em **II** o centro de ferro mostrou-se pouco ativo provavelmente porque os  $\mu\text{-OPr}^i$  são menos ativos que os alcóxidos terminais. A presença do ligante cloro coordenado ao ferro também diminuiu a sua atividade frente a ROP da  $\epsilon\text{-CL}$ .

A respeito da nuclearidade de  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , nossos estudos com rac-lactídeo e  $\epsilon\text{-Cl}$  tem levado a um valor de  $N_n$  que tem variado entre 4 e 5 cadeias crescentes de monômero por centro de Ti, sugerindo que este seja mononuclear quando solubilizado nos monômeros.

Estudos preliminares com o alcóxido **III** mostrou-se que o ferro(III) é ativo frente à polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$  em massa conseguindo produzir polímeros com massas molares maiores que os obtidos com os alcóxido **I**, **IB**, **II** e  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ . O completo entendimento sobre a reatividade de **III**, ainda não foi atingido, no entanto, nossos resultados sugerem que apenas os grupos isopropóxidos estão envolvidos na ROP da  $\epsilon\text{-CL}$ .

O emprego de **IE** como iniciador da ROP poderá contribuir para a elucidação sobre a atividade deste alcóxidos comparada aos alcóxidos polinucleares já estudados neste trabalho frente a polimerização da  $\epsilon\text{-CL}$ , porém estes ensaios ainda não foram realizados.



Os resultados deste trabalho sugerem ainda que o ferro(III) é mais ativo para a ROP do que o ferro(II). Desta forma o emprego de alcóxidos de ferro(III) homo- ou heterometálicos poderá refletir em polímeros de massas molares maiores. A substituição do centro de ferro(II) na estrutura de **II** por átomos com maior dureza de Pearson, poderia melhorar a atividade da unidade trinuclear  $[MX_n\{Ti_2(O^iPr)_9\}]$ .

As PCL sintetizadas neste trabalho se mostraram adequadas para obtenção de microcápsulas, apresentando um aspecto esférico e tamanho adequado para aplicação no encapsulamento de fármacos.

## 7. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> ABIPLAST. .Indústria brasileira de transformação de material plástico. ([http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf)). 2013.
- <sup>2</sup> ALLEY, W. M.; HAMDEMIR, I. K.; JOHNSON, K. A.; FINKE, R. G. Ziegler-type hydrogenation catalysts made from group 8-10 transition metal precatalysts and AlR(3) cocatalysts: A critical review of the literature. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 315, n. 1, p. 1-27, Jan 2 2010.
- <sup>3</sup> SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, May-Jun 2008.
- <sup>4</sup> MENDHAM, J.; DENNEY, R.; BARNES, J.; THOMAS, M. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA (6ªEd).
- <sup>5</sup> WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, Oct 2010.
- <sup>6</sup> BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C. Polímero Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.
- <sup>7</sup> MACNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. R. Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations (The Gold Book) **Blackweell Science**, n. 2ªEd, 1997.
- <sup>8</sup> VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K. H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUE, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 377-408, 2012.
- <sup>9</sup> VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, Jun 2009.
- <sup>10</sup> MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, n. 23, p. 2335-2346, Dec 2000.
- <sup>11</sup> ARBAOUI, A.; REDSHAW, C.; HUGHES, D. L. Multinuclear alkylaluminium macrocyclic Schiff base complexes: influence of precatalyst structure on the ring opening polymerisation of epsilon-caprolactone. **Chemical Communications**, n. 39, p. 4717-4719, 2008.
- <sup>12</sup> ARBAOUI, A.; REDSHAW, C. Metal catalysts for epsilon-caprolactone polymerisation. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 801-826, Aug 2010.

- 13 VERT, M.; LI, S. M.; SPENLEHAUER, G.; GUERIN, P. Bioresorbability and Biocompatibility of Aliphatic Polyesters. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 432-446, Nov 1992.
- 14 OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 87-133, Feb 2002.
- 15 IDRIS, S. B.; DANMARK, S.; FINNE-WISTRAND, A.; ARVIDSON, K.; ALBERTSSON, A. C.; BOLSTAD, A. I.; MUSTAFA, K. Biocompatibility of Polyester Scaffolds with Fibroblasts and Osteoblast-like Cells for Bone Tissue Engineering. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 25, n. 6, p. 567-583, Nov 2010.
- 16 SANTOS, A. R.; WADA, M. L. F. Bioreabsorbable polymers for cell culture substrate and tissue engineering. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 308-317, Oct-Dec 2007.
- 17 HINGORANI, V.; JALNAWALA, S.; KOCHHAR, M.; RAI CHAUDHURY, G.; SENGUPTA, P. C.; DATEY, S.; MEHTA, S.; ROY, M.; SAXENA, N. C.; SAXENA, B. N. Phase II randomized comparative clinical trial of Norplant (six capsules) with Norplant-2 (two covered rods) subdermal implants for long-term contraception: report of a 24-month study. National Programme of Research in Human Reproduction. **Contraception**, v. 3, n. 51, p. 1-18, 2009.
- 18 WEI, X. W.; GONG, C. Y.; GOU, M. Y.; FU, S. Z.; GUO, Q. F.; SHI, S.; LUO, F.; GUO, G.; QIU, L. Y.; QIAN, Z. Y. Biodegradable poly(epsilon-caprolactone)-poly(ethylene glycol) copolymers as drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 381, n. 1, p. 1-18, Oct 20 2009.
- 19 RONG, H. J.; CHEN, W. L.; GUO, S. R.; LEI, L.; SHEN, Y. Y. PCL films incorporated with paclitaxel/5-fluorouracil: Effects of formulation and spacial architecture on drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 427, n. 2, p. 242-251, May 10 2012.
- 20 NIU, Y. Q.; LI, L. J.; CHEN, K. C.; CHEN, F. R.; LIU, X. Y.; YE, J. F.; LI, W.; XU, K. T. Scaffolds from alternating block polyurethanes of poly(-caprolactone) and poly(ethylene glycol) with stimulation and guidance of nerve growth and better nerve repair than autograft. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103, n. 7, p. 2355-2364, Jul 2015.
- 21 CHEN, T. T.; CAI, T. J.; JIN, Q.; JI, J. Design and fabrication of functional polycaprolactone. **E-Polymers**, v. 15, n. 1, p. 3-13, Jan 2015.
- 22 VAN NATTA, F. J.; HILL, J. W.; CAROTHERS, W. H. Studies of polymerization and ring formation. XVIII - e-caprolactone and its polymers. v. 56, p. 455-457, Feb 1934.
- 23 ROCCA, M.; CARR, G.; LAMBERT, A.; MACQUARRIE, D.; CLARK, J.; SOLVAY, S., 2003.
- 24 MINAMI, M.; KOZAKI, S., 2003.
- 25 SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica (7° Ed). **Editora LTC**, v. 1, 2000.
- 26 CHATANI, Y.; OKITA, Y.; TADOKORO, H.; YAMASHIT.Y. Structural Studies of Polyesters .3. Crystal Structure of Poly-Epsilon-Caprolactone. **Polymer Journal**, v. 1, n. 5, p. 555-&, 1970.

- 27 LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.
- 28 BIASOTO MANO, E. Introdução a polímeros. **Ed. Edgard Blucher LTDA**,
- 29 FANG, Y. Y.; GONG, W. J.; SHANG, X. J.; LI, H. X.; GAO, J.; LANG, J. P. Synthesis and structure of a ferric complex of 2,6-di(1H-pyrazol-3-yl)pyridine and its excellent performance in the redox-controlled living ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 22, p. 8282-8289, 2014.
- 30 WILLIAMS, C. K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 10, p. 1573-1580, 2007.
- 31 SATTAYANON, C.; KUNGWAN, N.; PUNYODOM, W.; MEEPOWPAN, P.; JUNGSUTTIWONG, S. Theoretical investigation on the mechanism and kinetics of the ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated by tin(II) alkoxides. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 12, p. 5377-5385, Dec 2013.
- 32 WU, J. C.; YU, T. L.; CHEN, C. T.; LIN, C. C. Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 5-6, p. 602-626, Mar 2006.
- 33 JEROME, C.; LECOMTE, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 9, p. 1056-1076, Jun 10 2008.
- 34 POUNDER, R. J.; DOVE, A. P. Towards poly(ester) nanoparticles: recent advances in the synthesis of functional poly(ester)s by ring-opening polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 260-271, May 2010.
- 35 ZHONG, Z. Y.; ANKONE, M. J. K.; DIJKSTRA, P. J.; BIRG, C.; WESTERHAUSEN, M.; FEIJEN, J. Calcium methoxide initiated ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone and L-lactide. **Polymer Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 51-57, Feb 2001.
- 36 SILVERNAIL, C. M.; YAO, L. J.; HILL, L. M. R.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Structural and mechanistic studies of bis(phenolato)amine Zinc(II) catalysts for the polymerization of epsilon-caprolactone. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 16, p. 6565-6574, Aug 6 2007.
- 37 WILLIAMS, C. K.; BROOKS, N. R.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Metalloenzyme inspired dizinc catalyst for the polymerization of lactide. **Chemical Communications**, n. 18, p. 2132-2133, 2002.
- 38 DUDA, A.; FLORJANCZYK, Z.; HOFMAN, A.; SLOMKOWSKI, S.; PENCZEK, S. Living Pseudoanionic Polymerization of Epsilon-Caprolactone - Poly(Epsilon-Caprolactone) Free of Cyclics and with Controlled End Groups. **Macromolecules**, v. 23, n. 6, p. 1640-1646, Mar 19 1990.
- 39 DECHY-CABARET, O.; MARTIN-VACA, B.; BOURISSOU, D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 12, p. 6147-6176, Dec 2004.

- 40 WEI, Y.; YU, Z. Y.; WANG, S. W.; ZHOU, S. L.; YANG, G. S.; ZHANG, L. J.; CHEN, G. D.; QIAN, H. M.; FAN, J. X. Synthesis, characterization and catalytic activity of organolanthanide(III) complexes with heterocyclic-functionalized fluorenyl ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 693, n. 13, p. 2263-2270, Jun 15 2008.
- 41 CORDULA, C. R.; LIMA, M. A.; SHINJO, S. K.; GESTEIRA, T. F.; POL-FACHIN, L.; COULSON-THOMAS, V. J.; VERLI, H.; YATES, E. A.; RUDD, T. R.; PINHAL, M. A. S.; TOMA, L.; DIETRICH, C. P.; NADER, H. B.; TERSARIOL, I. L. S. On the catalytic mechanism of polysaccharide lyases: evidence of His and Tyr involvement in heparin lysis by heparinase I and the role of Ca<sup>2+</sup>. **Molecular Biosystems**, v. 10, n. 1, p. 54-64, 2014.
- 42 ROE, J.; BOYLAND, E.; MILLICAN, K. Effects of oral administration of two tin compounds to rats over prolonged periods. **Food Cosmet Toxicology**, v. 3, n. 2, p. 227-280, 1965.
- 43 POSTIGO, L.; SANCHEZ-NIEVES, J.; ROYO, P.; MOSQUERA, M. E. G. Dinuclear dialkoxo-bridged cyclopentadienylsiloxo titanium complexes. **Dalton Transactions**, n. 19, p. 3756-3765, 2009.
- 44 MATHUR, S.; VEITH, M.; SIVAKOV, V.; SHEN, H.; HUCH, V.; HARTMANN, U.; GAO, H. B. Phase selective deposition and microstructure control in iron oxide films obtained by single-source CVD. **Chemical Vapor Deposition**, v. 8, n. 6, p. 277-283, Dec 2002.
- 45 KROHN, K. Zirconium alkoxide catalyzed oxidation of phenols, alcohols, and amines. **Synthesis-Stuttgart**, n. 10, p. 1115-&, Oct 1997.
- 46 UANG, B. J.; FU, I. P.; HWANG, C. D.; CHANG, C. W.; YANG, C. T.; HWANG, D. R. Development of beta-hydroxyamide/titanium complexes for catalytic enantioselective silylcyanation of aldehydes. **Tetrahedron**, v. 60, n. 46, p. 10479-10486, Nov 8 2004.
- 47 CAYUELA, J.; BOUNOR-LEGARE, V.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated with titanium n-propoxide or titanium phenoxide. **Macromolecules**, v. 39, n. 4, p. 1338-1346, Feb 21 2006.
- 48 PEREZ, Y.; DEL HIERRO, I.; SIERRA, I.; GOMEZ-SAL, P.; FAJARDO, M.; OTERO, A. Polymerization of epsilon-caprolactone using bulky alkoxo-titanium complexes and structural analysis of [Ti(OBorneoxo)(2)Cl-2(thf)(2)]. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 13, p. 3053-3059, Jun 15 2006.
- 49 MEELUA, W.; MOLLOY, R.; MEEPOWPAN, P.; PUNYODOM, W. Isoconversional kinetic analysis of ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone: Steric influence of titanium(IV) alkoxides as initiators. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 2, Jan 2012.
- 50 LING, J.; SHEN, J. G.; HOGEN-ESCH, T. E. A density functional theory study of the mechanisms of scandium-alkoxide initiated coordination-insertion ring-opening polymerization of cyclic esters. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3575-3581, Jul 17 2009.
- 51 LI, P. C.; ZERROUKHI, A.; CHEN, J. D.; CHALAMET, Y.; JEANMAIRE, T.; XIA, Z. Synthesis of poly(epsilon-caprolactone)-block-poly(n-butyl acrylate) by combining ring-opening polymerization and atom

- transfer radical polymerization with  $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CCl}_3](4)$  as difunctional initiator: I. Kinetic study of  $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CCl}_3](4)$  initiated ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1109-1117, Feb 23 2009.
- 52 DAKSHINAMOORTHY, D.; PERUCH, F. Titanium Complexes Based on Aminodiol Ligands for the Ring-Opening Polymerization of epsilon-Caprolactone, rac-beta-Butyrolactone, and Trimethylene Carbonate. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 49, n. 24, p. 5176-5185, Dec 15 2011.
- 53 TAKASHIMA, Y.; NAKAYAMA, Y.; WATANABE, K.; ITONO, T.; UEYAMA, N.; NAKAMURA, A.; YASUDA, H.; HARADA, A.; OKUDA, J. Polymerizations of cyclic esters catalyzed by titanium complexes having chalcogen-bridged chelating diaryloxo ligands. **Macromolecules**, v. 35, n. 20, p. 7538-7544, Sep 24 2002.
- 54 BURLAKOV, V. V.; LETOV, A. V.; ARNDT, P.; BAUMANN, W.; SPANNENBERG, A.; FISCHER, C.; STRUNKINA, L. I.; MINACHEVA, M. K.; VYGODSKII, Y. S.; ROSENTHAL, U.; SHUR, V. B. Zwitterionic titanoxanes  $\{\text{Cp}[\eta(5)\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Ti}\}_2\text{O}$  and  $\{(\eta(5)\text{-}(\text{PrC}_5\text{H}_4)\text{-Pr-i})[\eta(5)\text{-}1,3\text{-}(\text{PrC}_5\text{H}_3\text{B})\text{-Pr-i}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Ti}\}_2\text{O}$  as catalysts for cationic ring-opening polymerization. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 200, n. 1-2, p. 63-67, Jun 2 2003.
- 55 KIM, Y. J.; VERKADE, J. G. A tetrameric titanium alkoxide as a lactide polymerization catalyst. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, n. 15, p. 917-921, Oct 31 2002.
- 56 CHUCK, C. J.; DAVIDSON, M. G.; DU SART, G. G.; IVANOVA-MITSEVA, P. K.; KOCIOK-KOHN, 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**, v. 52, n. 19, p. 10804-10811, Oct 7 2013.
- 57 SENOUCI, A.; YAAKOUB, M.; HUGUENARD, C.; HENRY, M. Molecular templating using titanium(IV) (oxo)alkoxides and titanium(IV) (oxo)aryloxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 21, p. 3215-3230, 2004.
- 58 DAY, V. W.; EBERSPACHER, T. A.; CHEN, Y. W.; HAO, J. L.; KLEMPERER, W. G. Low-Nuclearity Titanium Oxoalkoxides - the Trititanates  $[\text{Ti}_3\text{O}](\text{Opri})(10)$  and  $[\text{Ti}_3\text{O}](\text{Opri})(9)(\text{Ome})$ . **Inorganica Chimica Acta**, v. 229, n. 1-2, p. 391-405, Feb 1995.
- 59 BOYLE, T. J.; TYNER, R. P.; ALAM, T. M.; SCOTT, B. L.; ZILLER, J. W.; POTTER, B. G. Implications for the thin-film densification of  $\text{TiO}_2$  from carboxylic acid-modified titanium alkoxides. Syntheses, characterizations, X-ray structures of  $\text{Ti-3}(\mu(3)\text{-O})(\text{O}_2\text{CH})(2)(\text{ONep})(8)$ ,  $\text{Ti-3}(\mu(3)\text{-O})(\text{O}_2\text{CMe})(2)(\text{ONep})(8)$ ,  $\text{Ti-6}(\mu(3)\text{-O})(6)(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)(6)(\text{ONep})(6)$ ,  $[\text{Ti}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)(\text{ONep})(3)](2)$ , and  $\text{Ti-3}(\mu(3)\text{-O})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_3)(2)(\text{ONep})(8)$  ( $\text{ONep} = \text{OCH}_2\text{CMe}_3$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 51, p. 12104-12112, Dec 29 1999.
- 60 GOWDA, R. R.; CHAKRABORTY, D.; RAMKUMAR, V. New Aryloxy and Benzyloxy Derivatives of Titanium as Catalysts for Bulk Ring-Opening Polymerization of epsilon-Caprolactone and delta-Valerolactone. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 20, p. 2981-2993, Jul 2009.

- 61 O'KEEFE, B. J.; MONNIER, S. M.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Rapid and controlled polymerization of lactide by structurally characterized ferric alkoxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 2, p. 339-340, Jan 17 2001.
- 62 O'KEEFE, B. J.; BREYFOGLE, L. E.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Mechanistic comparison of cyclic ester polymerizations by novel iron(III)-alkoxide complexes: Single vs multiple site catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 16, p. 4384-4393, Apr 24 2002.
- 63 REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SA, E. L.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F. Iron(III) and titanium(IV) oxoalkoxide chemistry: synthetic, structural, magnetochemical and spectroscopic studies of  $[\text{Ti}-3(\mu(3)\text{-OPri})(2)(\mu\text{-OPri})(3)(\text{OPri})(6)][\text{FeCl}_4]$  and  $[\text{Fe}-5(\mu(5)\text{-O})(\mu\text{-OPri})(8)\text{Cl}-5]$ . **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1168-1176, 2004.
- 64 \_\_\_\_\_. Iron(III) and titanium(IV) oxoalkoxide chemistry: synthetic, structural, magnetochemical and spectroscopic studies of  $\text{Ti}-3(\mu(3)\text{-OPri})(2)(\mu\text{-OPri})(3)(\text{OPri})(6) \text{FeCl}_4$  and  $\text{Fe}-5(\mu(5)\text{-O})(\mu\text{-OPri})(8)\text{Cl}-5$ . **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1168-1176, 2004.
- 65 SARAZIN, Y.; HOWARD, R. H.; HUGHES, D. L.; HUMPHREY, S. M.; BOCHMANN, M. Titanium, zinc and alkaline-earth metal complexes supported by bulky O,N,N,O-multidentate ligands: syntheses, characterisation and activity in cyclic ester polymerisation. **Dalton Transactions**, n. 2, p. 340-350, 2006.
- 66 CHEN, H. Y.; LIU, M. Y.; SUTAR, A. K.; LIN, C. C. Synthesis and Structural Studies of Heterobimetallic Alkoxide Complexes Supported by Bis(phenolate) Ligands: Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of L-Lactide. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 665-674, Jan 18 2010.
- 67 MCGUINNESS, D. S.; MARSHALL, E. L.; GIBSON, V. C.; STEED, J. W. Anionic iron(II) alkoxides as initiators for the controlled ring-opening polymerization of lactide. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 41, n. 23, p. 3798-3803, Dec 1 2003.
- 68 WANG, L.; ZHANG, J. F.; YAO, L. H.; TANG, N.; WU, J. C. Ring-opening polymerization of L-lactide catalyzed by robust magnesium-sodium/lithium heterobimetallic complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 6, p. 859-862, Jun 2011.
- 69 ESLAVA, S.; HENGESBACH, F.; MCPARTLIN, M.; WRIGHT, D. S. Heterometallic metal-titanium(IV) oxo cages: Key building blocks for hybrid materials. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 240, Aug 22 2010.
- 70 VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C.; HUCH, V. Synthesis, structure, and reactivity of iodo-functionalized heterobimetallic alkoxides of tin(IV): X-ray crystal structures of  $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Al}(\text{OPri})(4)\}_2]$ ,  $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Ti}(\text{OPri})(5)\}_2]$ ,  $[\text{I}_3\text{Sn}\{\text{Zr}(\text{OPri})(5)\}(\text{PrOH}-\text{O}-i)]$ , and  $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(3)\}_2]$ . **Organometallics**, v. 17, n. 6, p. 1044-1051, Mar 16 1998.
- 71 VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Synthesis and characterization of new alkoxotitanates of yttrium, barium, and copper: Single crystal x-ray diffraction structures of  $\text{Cl}_2\text{Y}\{\text{Ti}-2(\text{OPri})(9)\}$ ,  $\{\text{Ti}(\text{OPri})(5)\}\text{Ba}\{\text{Ti}-2(\text{OPri})(9)\}$ , and  $\text{ClCu}\{\text{Ti}-2(\text{OPri})(9)\}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 2391-2399, May 21 1997.

- 72 \_\_\_\_\_ . Synthesis and spectroscopic characterization of novel heterotermetallic isopropoxides: X-ray crystal structures of  $\text{ICd}\{\text{M}(2)(\text{OPri})(9)\}$  and  $\{[\text{Cd}(\text{OPri})(3)]\text{Ba}\{\text{M}(2)(\text{OPri})(9)\}\}_2$  (M=Ti, Hf). **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 25, p. 7295-7303, Dec 4 1996.
- 73 BOYLE, T. J.; ZECHMANN, C. A.; ALAM, T. M.; RODRIGUEZ, M. A.; HIJAR, C. A.; SCOTT, B. L. From clusters to ionic complexes: Structurally characterized thallium titanium double alkoxides. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 946-957, Feb 25 2002.
- 74 REIS, D. Isopropoxititanatos de ferro(III): Preparação, caracterização e aplicações. 2004.
- 75 NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SA, E. L.; SOARES, J. F. New Fe-II starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 4, p. 1219-1228, Mar 10 2004.
- 76 EGEVARDT, C.; GIESE, S. O. K.; SANTOS, A. D. D.; BARISON, A.; DE SA, E. L.; ZANDONA, A.; DA SILVA, T. A.; ZAWADZKI, S. F.; SOARES, J. F.; NUNES, G. G. epsilon-Caprolactone and Lactide Polymerization Promoted by an Ionic Titanium(IV)/Iron(III) Polynuclear Halo-Alkoxide. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 52, n. 17, p. 2509-2517, Sep 1 2014.
- 77 EGEVARDT, C. USO DE COMPLEXOS DE FERRO E TITÂNIO COM LIGANTES O-DOADORES NA CATÁLISE DA SÍNTESE DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS. **Dissertação de Mestrado**, 2013.
- 78 MENDHAN, J.; DENNEY, R.; BARNES, J.; THOMAS, M. Química analítica quantitativa (6ªed).
- 79 SAVE, M.; SCHAPPACHER, M.; SOUM, A. Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1 - General aspects and kinetics. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 5-6, p. 889-899, Mar 28 2002.
- 80 SHELDRICH, G. M. SHELXL-97: PROGRAM FOR CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT. **UNIVERSITY OF GOTTINGEN, GERMANY**, 1997.
- 81 PERRIN, D. D., AMAREGO, W.L.F. . Purification of Laboratory Chemicals. ed. **Oxford: Butterworth Heenemann**, Mar 1997.
- 82 HAMPDENSMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L. Synthesis and Characterization of Alkali-Metal Titanium Alkoxide Compounds  $\text{LiTi}(\text{O-I-Pr})_5$ ,  $\text{NaTi}(\text{O-I-Pr})_5$  - Single-Crystal X-Ray-Diffraction Structure of  $[\text{LiTi}(\text{O-I-Pr})_5]_2$ . **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 20, p. 4076-4081, Oct 3 1990.
- 83 NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIM, P. T.; SA, E. L.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F. Novel double alkoxides of titanium(IV) and iron(I)/(III): synthetic, structural and spectroscopic studies. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 519-522, 2002.
- 84 SLADE, E.; HOULTON, A.; SILVER, J.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J. Dynamic and Static Lattice Effects in Tetrachloroferrate(II) Salts - Their Influence Upon Mossbauer Quadrupole Splittings. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 8, p. 1217-1221, Apr 7 1993.



- 85 BOYLE, T. J.; ALAM, T. M.; MECHENBIER, E. R.; SCOTT, B. L.; ZILLER, J. W. Titanium(IV) neopentoxides. X-ray structures of  $\text{Ti-3}(\mu(3)\text{-O})(\mu(3)\text{-Cl})(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_6$  and  $[\text{Ti}(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_2$  (vol 36, pg 3294, 1997). **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 27, p. 6479-6479, Dec 31 1997.
- 86 LUCAS, E.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. **E-Papers Serviços Editoriais**, 2001.
- 87 CAULTON, K. G.; HUBERTPFALZGRAF, L. G. Synthesis, Structural Principles, and Reactivity of Heterometallic Alkoxides. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 6, p. 969-995, Sep-Oct 1990.
- 88 KOWALSKI, A.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Polymerization of L,L-lactide initiated by aluminum isopropoxide trimer or tetramer. **Macromolecules**, v. 31, n. 7, p. 2114-2122, Apr 7 1998.
- 89 HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 102-120, Jan 2003.
- 90 WESTRUP, K. C. M.; GREGORIO, T.; STINGHEN, D.; REIS, D. M.; HITCHCOCK, P. B.; RIBEIRO, R. R.; BARISON, A.; BACK, D. F.; DE SA, E. L.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F. Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 13, p. 3198-3210, Apr 2011.
- 91 ADAMS, R. W.; WINTER, G. TWO CRYSTALS FORMS OF TITANIUM(IV) METHOXIDE. **Australian Journal of Chemistry**, v. 20, p. 171-172, 1967.
- 92 REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; DE SA, E. L.; HUGHES, D. L.; SOARES, J. F. Vanadium-Lithium Alkoxides: Synthesis, Structure, Spectroscopic Characterisation and Accidental Degradation of Silicone Grease. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 613-626, 2009.
- 93 AMMALA, P. S.; BATTEN, S. R.; KEPERT, C. M.; SPICCIA, L.; VAN DEN BERGEN, A. M.; WEST, B. O. The reaction of iron carboxylates with titanium alkoxides. Isolation and structural characterisation of  $[\text{Ti-6}(\mu\text{-O})_6(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6]$ . **Inorganica Chimica Acta**, v. 353, p. 75-81, Sep 8 2003.
- 94 VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Novel ionogenic heterometal alkoxide derivatives. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2197-2198, Nov 21 1997.
- 95 ROTH, A.; FLORIANI, C.; CHIESIVILLA, A.; GUASTINI, C. Synthetic Methodology for Polyoxocyclopentadienyltitanium Complexes - Synthesis and Structure of  $\text{L}_6\text{Ti}_6\text{O}_8\text{-Ncln}$  ( $\text{L}=\text{Eta-5-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Eta-5-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  -  $\text{N}=4,2,0$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 21, p. 6823-6825, Oct 15 1986.
- 96 [HTTP://SDBS.DB.AIST.GO.JP/SDBS/CGI-BIN/CRE\\_LIST.CGI](http://SDBS.DB.AIST.GO.JP/SDBS/CGI-BIN/CRE_LIST.CGI).
- 97 ZHAO, H.; CLERAC, R.; SUN, J. S.; OUYANG, X.; CLEMENTE-JUAN, J. M.; GOMEZ-GARCIA, C. J.; CORONADO, E.; DUNBAR, K. R. A comparative structural and magnetic study of three compounds

- based on the cluster unit  $M_4Cl_8(THF)_6$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, n. 2, p. 281-292, Jul 2001.
- 98 NUNES, G. G. Alcóxidos polinucleares heterometálicos de vanádio, ferro e titânio: síntese, caracterização e aplicações. p. 137-179, 2004.
- 99 COTTON, F. A.; LUCK, R. L.; SON, K. A. New Polynuclear Compounds of Iron(II) Chloride with Oxygen Donor Ligands .2. Polymeric  $[FeCl_2(OPme_3)]_n$  and Mononuclear  $FeCl_2(OPme_3)_2$  - Syntheses, Properties and Single-Crystal Structure Determinations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 184, n. 2, p. 177-183, Jun 15 1991.
- 100 BELSKII, V. K.; ISHCENKO, V. M.; BULYCHEV, B. M.; PROTSKII, A. N.; SOLOVEICHIK, G. L.; ELLERT, O. G.; SEIFULINA, Z. M.; RAKITIN, Y. V.; NOVOTORTSEV, V. M. Structure and Magnetic-Properties of Iron(II) Chloride Tetrahydrofuranate  $(2FeCl_2 \cdot 3Thf)_2$ . **Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters**, v. 96, n. 2, p. 123-127, 1985.
- 101 JANAS, Z.; SOBOTA, P.; LIS, T. Interaction of Tin Chlorides with Iron, Chromium and Vanadium Chlorides in Tetrahydrofuran - Crystal-Structures of  $(Fe_2(\mu-Cl)_3(Thf)_6)(SnCl_5(Thf))$ ,  $(Sn_2(\mu-OH)_2Cl_6(Thf)_2) \cdot 2Thf$  and  $Trans-(CrCl_2(Thf)_4)(SnCl_5(Thf))$ . **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 9, p. 2429-2434, Sep 1991.
- 102 GADE, L. H.; MARCONI, G.; DRO, C.; WARD, B. D.; POYATOS, M.; BELLEMIN-LAPONNAZ, S.; WADEPOHL, H.; SORACE, L.; PONETI, G. Shaping and enforcing coordination spheres: The implications of C-3 and C-1 chirality in the coordination chemistry of 1,1,1-tris(oxazolinyl)ethane ("trisoX"). **Chemistry-a European Journal**, v. 13, n. 11, p. 3058-3075, 2007.
- 103 ZHAO, P.; BROWN, Z.; FETTINGER, J. C.; GRANDJEAN, F.; LONG, G. J.; POWER, P. P. Synthesis and Structural Characterization of a Dimeric Cobalt(I) Homoleptic Alkyl and an Iron(II) Alkyl Halide Complex. **Organometallics**, v. 33, n. 8, p. 1917-1920, Apr 28 2014.
- 104 BOSSEK, U.; NUHLEN, D.; BILL, E.; GLASER, T.; KREBS, C.; WEYHERMULLER, T.; WIEGHARDT, K.; LENGEN, M.; TRAUTWEIN, A. X. Exchange coupling in an isostructural series of face-sharing bioctahedral complexes  $[LMII(\mu-X)_3M(II)L]BPh_4$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ;  $X=Cl, Br$ ;  $L=1,4,7$ -trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 13, p. 2834-2843, Jun 18 1997.
- 105 HARVEY, B. M.; HOGGARD, P. E. Photocatalysis of Chloroform Decomposition by Tetrachlorocuprate (II) on Dowex 2-X8. **Photochemistry and Photobiology**, v. 90, n. 6, p. 1234-1242, Nov-Dec 2014.
- 106 CARRARO, M.; GROSS, S. Hybrid Materials Based on the Embedding of Organically Modified Transition Metal Oxoclusters or Polyoxometalates into Polymers for Functional Applications: A Review. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 3956-3989, May 2014.
- 107 STEUNOU, N.; ROBERT, F.; BOUBEKEUR, K.; RIBOT, F.; SANCHEZ, C. Synthesis through an in situ esterification process and characterization of oxo isopropoxo titanium clusters. **Inorganica Chimica Acta**, v. 279, n. 2, p. 144-151, Oct 1 1998.
- 108 SOLARI, E.; CORAZZA, F.; FLORIANI, C.; CHIESIVILLA, A.; GUASTINI, C. Polydentate Ligand-Exchange Via Formation of a Dimetallic Complex - Crystal-Structures of  $[(Thf)Fe(Acen)MCl_2]$  ( $M = Fe$  or  $Zn$ ),

- [Clfe(Salphen)Fecl(Thf)2], [Ti(Acen)(Thf)2][Cocl3(Thf)], and [Ti(Acen)(Thf)2]2[Fe3cl8(Thf)2] [Acen = N,N'-Ethylenebis(Acetylacetonimine), Salphen = N,N'-O-Phenylenebis(Salicylideneimine), and Thf = Tetrahydrofuran]. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 4, p. 1345-1355, Apr 1990.
- 109 YASUDA, H.; NAKAYAMA, Y.; TAKEI, K.; NAKAMURA, A.; KAI, Y.; KANEHISA, N. Reaction Courses for Formation of Early Transition-Metal Phenoxides. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 473, n. 1-2, p. 105-116, Jun 28 1994.
- 110 GAU, H. M.; LEE, C. S.; LIN, C. C.; JIANG, M. K.; HO, Y. C.; KUO, C. N. Chemistry of Ti(OiPr)Cl-3 with chloride and oxygen-containing ligands: The roles of alkoxide and solvents in the six-coordinate titanium complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 12, p. 2936-2941, Mar 27 1996.
- 111 FRAUENKRON, M.; TZAVELLAS, N.; KLOURAS, N.; RAPTOPOULOU, C. P. New [Ti(eta(5)-C5H5)Cl-2(OR)] complexes. Crystal and molecular structure of eta(5)-cyclopentadienyl(cyclohexoxy)titanium(IV) dichloride. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 127, n. 11, p. 1137-1143, Nov 1996.
- 112 COTTON, A. F.; MURILLO, C. A. Structure of Tetraphenylarsonium Tetrachloroferrate(III). **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 2467-2469, 1975.
- 113 KISTENMA.TJ; STUCKY, G. D. Structural and Spectroscopic Studies of Tetrachlorophosphonium Tetrachloroferrate(3) [Pcl4][Fecl4]. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 10, p. 2150-&, 1968.
- 114 KULKARNI, P.; PADHYE, S.; SINN, E. Hemiprotonated dafone, a new cationic species. The novel di-dafonium iron(III) complex: [(dafone)(2)H](+)[FeCl4](-). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 1129-1132, Aug 2003.
- 115 STOSSER, R.; HERRMANN, W. Physical and Chemical Response of FeCl3/FeCl4- Spin Probes on the Functionalizing of Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 19, p. 3960-3971, May 16 2013.
- 116 NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HORNER, M.; MATOS, R. M.; MANGRICH, A. S.; DE SA, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: Synthetic route and structural characterisation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 6, p. 922-929, Nov-Dec 2003.
- 117 CLICK, D. R.; SCOTT, B. L.; WATKIN, J. G. Formation of a samarium alkoxide-aryloxide complex containing a novel butterfly framework: X-ray crystal structures of Sm-4(mu(3)-O-i-Pr)(3)(mu(2)-O-i-Pr)(4)(O-i-Pr)(2) (O-2,6-i-Pr2C6H3)(3)(THF) and [Ti(O-i-Pr)(2)(O-2,6-i-Pr2C6H3) (mu-O-i-Pr)](2). **Journal of Chemical Crystallography**, v. 29, n. 8, p. 921-929, Aug 1999.
- 118 GRASSET, F.; CAZAUX, J. B.; MAGNA, L.; BRAUNSTEIN, P.; OLIVER-BOURBIGOU, H. New bis(aryloxy)-Ti(IV) complexes and their use for the selective dimerization of ethylene to 1-butene. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 34, p. 10396-10404, 2012.
- 119 WATENPAU.K; CAUGHLAN, C. N. Crystal and Molecular Structure of Dichlorodiphenoxytitanium(4). **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 1782-&, 1966.

- 120 SCHEMBRI, L.; HOGGARD, P. E. Photocatalysis of ethanol oxidation by tetrachloroferrate(III) supported on Dowex 2-X8. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 874-878, Dec 2014.
- 121 BINDA, P. I.; DELBRIDGE, E. E. Synthesis and characterisation of lanthanide phenolate compounds and their catalytic activity towards ring-opening polymerisation of cyclic esters. **Dalton Transactions**, n. 41, p. 4685-4692, 2007.
- 122 LAVRENTIEV, I. P.; KORABLEVA, L. G.; LAVRENTIEVA, E. A.; NIFONTOVA, G. A.; KHIKEL, M. L.; GUSAKOVSKAYA, I. G.; LARKINA, T. I.; ARUTYUNIAN, L. D.; FILIPENKO, O. S.; PONOMAREV, V. I.; ATOVMYAN, L. O. Liquid-Phase Oxidation of Transition-Metals .6. Iron and Copper-Complexes Containing Dimethylsulfoxide, Dimethylformamide, and Acetonitrile - Anomalous States of Ligands. **Transition Metal Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 193-200, 1980.
- 123 ESTRINA, G. A.; GRISHCHUK, A. A.; KARATEEV, A. M.; ROZENBERG, B. A. Polymerization of Epsilon-Caprolactone in Conditions of Photoreduction of Complex Catalyst on the Basis of Iron Chloride. **Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A**, v. 30, n. 3, p. 617-622, Mar 1988.
- 124 MARTIN, R. L.; WINTER, G. Structure of the Trinuclear Titanium(IV) Alkoxides. **Nature**, v. 188, n. 4747, p. 313-314, 1960.
- 125 BRADLEY, D. C.; HILLYER, M. J. Thermochemistry of Metal Alkoxides .1. Heat of Formation of Titanium Tetraethoxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, n. 525p, p. 2367-&, 1966.
- 126 BAUER, M.; SHUBERT, U.; WENDEL, E.; KICKELBICK, G.; BERTAGNOLLI, H. Structural Investigation on Titanium-Alkoxides in solution with EXAFS/XANES-Spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, n. 27, p. 3166-3172, 1988.
- 127 YAN, L. J.; LIU, H. D.; WANG, J. F.; ZHANG, Y.; SHEN, Q. Divalent Lanthanide Complexes Supported by the Bridged Bis(amidates) L L= Me<sub>3</sub>SiN(Ph)CN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NC(Ph)NSiMe<sub>3</sub>: Synthesis, Molecular Structures and One-Electron-Transfer Reactions. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 4151-4160, Apr 2012.
- 128 WANG, J. F.; YAO, Y. M.; ZHANG, Y.; SHEN, Q. Bridged Bis(amidate) Ytterbium Alkoxide and Phenoxide: Syntheses, Structures, and Their High Activity for Controlled Polymerization of L-Lactide and epsilon-Caprolactone. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 744-751, Jan 19 2009.
- 129 EGEVARDT, E. **Uso de Complexos de Ferro e Titânio com Ligantes O-Doadores na Catálise da Síntese de Polímeros Biodegradáveis**. 2013. 114 (Mestrado). Departamento de Química, UFPR, Curitiba, PR.
- 130 KESSLER, V. G.; TUROVA, N. Y.; PANOV, A. N.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; STRUCHKOV, Y. T.; BENLIAN, D. Synthesis, crystal and molecular structure of a new heterometallic oxo-2-methoxyethoxide, BaMo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>4</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe). **Polyhedron**, v. 17, n. 23-24, p. 4189-4193, 1998.
- 131 CHMURA, A. J.; DAVIDSON, M. G.; JONES, M. D.; LUNN, M. D.; MAHON, M. F.; JOHNSON, A. F.; KHUNKAMCHOO, P.; ROBERTS, S. L.; WONG, S. S. F. Group 4 complexes with aminebisphenolate

- ligands and their application for the ring opening polymerization of cyclic esters. **Macromolecules**, v. 39, n. 21, p. 7250-7257, Oct 17 2006.
- 132 LI, C. Y.; YU, C. J.; KO, B. T. Facile Synthesis of Well-Defined Titanium Alkoxides Based on Benzotriazole Phenoxide Ligands: Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. **Organometallics**, v. 32, n. 1, p. 172-180, Jan 14 2013.
- 133 GOWDA, R. R.; CHAKRABORTY, D. Environmentally benign process for bulk ring opening polymerization of lactones using iron and ruthenium chloride catalysts. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 301, n. 1-2, p. 84-92, Mar 18 2009.
- 134 PAPPALARDO, D.; ANNUNZIATA, L.; PELLECCIA, C.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone by benzylalkoxybis(2,4,6-triisopropylphenyl)tin compounds: Observation of the insertion product into the Sn-OMe bond. **Macromolecules**, v. 40, n. 6, p. 1886-1890, Mar 20 2007.
- 135 STEVELS, W. M.; ANKONE, M. J. K.; DIJKSTRA, P. J.; FEIJEN, J. Kinetics and mechanism of L-lactide polymerization using two different yttrium alkoxides as initiators. **Macromolecules**, v. 29, n. 19, p. 6132-6138, Sep 9 1996.
- 136 SIMIC, V.; SPASSKY, N.; HUBERTPFALZGRAF, L. G. Ring-opening polymerization of D,L-lactide using rare-earth mu-oxo isopropoxides as initiator systems. **Macromolecules**, v. 30, n. 23, p. 7338-7340, Nov 17 1997.
- 137 WESTIN, G.; KRITIKOS, M.; WIJK, M. Synthesis and properties of erbium isopropoxides: Structural characterization of Er5O(OPri)(13). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 168-176, Nov 15 1998.
- 138 MEHROTRA, R. C.; BATWARA, J. M. Preparation and Some Reactions of Alkoxides of Gadolinium and Erbium. **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 2505-&, 1970.
- 139 STEVELS, W. M.; ANKONE, M. J. K.; DIJKSTRA, P. L.; FEIJEN, J. Well-Defined Block-Copolymers of Epsilon-Caprolactone and L-Lactide Using Y-5(Mu-O)((Opr)-Pr-I)(13) as an Initiator. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 196, n. 4, p. 1153-1161, Apr 1995.
- 140 HARRANE, A.; MEGHABAR, R.; BELBACHIR, M. Kinetics of the ring opening polymerization of epsilon-caprolactone catalysed by a proton exchanged montmorillonite clay. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, n. 12, p. 1696-1702, Dec 2006.
- 141 COLWELL, J. M. Synthesis of polycaprolactone polymers for bone tissue repair. **School of Physical and Chemical Sciences, Queensland University of Technology**, 2006.
- 142 SAIYASOMBAT, W.; MOLLOY, R.; NICHOLSON, T. M.; JOHNSON, A. F.; WARD, I. M.; POSHYACHINDA, S. Ring strain and polymerizability of cyclic esters. **Polymer**, v. 39, n. 23, p. 5581-5585, Nov 1998.
- 143 HU, H. L.; DORSET, D. L. Crystal-Structure of Poly(Epsilon-Caprolactone). **Macromolecules**, v. 23, n. 21, p. 4604-4607, Oct 15 1990.

- 144 WANG, Y. M.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; REIS, R. L.; MANO, J. F. Thermal and thermomechanical behaviour of polycaprolactone and starch/polycaprolactone blends for biomedical applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 8, p. 792-801, Aug 12 2005.
- 145 JENKINS, M. J.; HARRISON, K. L. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 6, p. 474-478, Jun 2006.
- 146 RODRIGUEZ, F.; MORENO, M. FeCl<sub>3</sub> Solutions in Isopropanol-Water. **Transition Metal Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 108-112, 1985.
- 147 FINOTELLI, P. V.; MORALES, M. A.; ROCHA-LEAO, M. H.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; ROSSI, A. M. Magnetic studies of iron(III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 24, n. 5, p. 625-629, Nov 1 2004.
- 148 JEFFERY, H.; DAVIS, S. S.; OHAGAN, D. T. The preparation and characterization of poly(lactide-co-glycolide) microparticles .2. The entrapment of a model protein using a (water-in-oil)-in-water emulsion solvent evaporation technique. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 3, p. 362-368, Mar 1993.
- 149 SCHAFFAZICK, S. R.; POHLMANN, A. R.; DALLA-COSTA, T.; GUTERRES, S. S. Freeze-drying polymeric colloidal suspensions: nanocapsules, nanospheres and nanodispersion. A comparative study. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 56, n. 3, p. 501-505, Nov 2003.

## ANEXO 1

Tabelas contendo os dados sobre os ensaios de polimerização da  $\epsilon$ -caprolactona empregando os iniciadores **I**, **IB**, **II** e **III** com os desvios padrão.

**Tabela 34.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO COM  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (I)

Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend %	$M_n$ (GPC) g·mol <sup>-1</sup>	$M_w$ (GPC) g·mol <sup>-1</sup>	PDI
Is1	500	30	8	56 ± 2	35 ± 2	3400 ± 400	5650 ± 550	1,66 ± 0,01
Is2	500	30	12	99 ± 1	41 ± 1	5500 ± 154	9500 ± 90	1,74 ± 0,06
Is3	500	30	16	93 ± 1	52 ± 2	5000 ± 30	9000 ± 60	1,81 ± 0,03
Is4	500	30	24	95 ± 1	82 ± 1	6500 ± 900	11000 ± 1500	1,69 ± 0,03
Is5	500	60	8	99 ± 1	99 ± 1	8500 ± 700	15000 ± 1100	1,53 ± 0,01
Is6	500	60	12	95 ± 2	90 ± 7	8800 ± 1300	14000 ± 1400	1,60 ± 0,01
Is7	500	60	16	94 ± 1	93 ± 1	8500 ± 330	15000 ± 1300	1,75 ± 0,01
Is8	500	90	8	95 ± 1	95 ± 4	9100 ± 260	14000 ± 400	1,52 ± 0,02
Is9	500	90	12	96 ± 1	90 ± 11	8600 ± 1000	14000 ± 1900	1,66 ± 0,12
Is10	500	90	16	95 ± 1	95 ± 3	8000 ± 340	14000 ± 30	1,75 ± 0,08
Is11	500	90	24	99 ± 1	92 ± 4	8200 ± 1000	13600 ± 1900	1,69 ± 0,24
Is12	250	90	8	99 ± 1	77 ± 16	8800 ± 200	12000 ± 120	1,40 ± 0,01
Is13	1000	90	8	99 ± 1	87 ± 2	11300 ± 750	15000 ± 1200	1,62 ± 0,01
Is14	2000	90	8	99 ± 1	96 ± 1	8500 ± 1200	12500 ± 3500	1,49 ± 0,01
Is15	3000	90	8	99 ± 1	98 ± 2	9400 ± 1000	14500 ± 3000	1,50 ± 0,01
Im1	500	70	5	99 ± 1	98 ± 5	6460 ± 400	9500 ± 900	1,47 ± 0,01
Im2	500	90	0,42	99 ± 1	96 ± 2	6370 ± 630	9700 ± 270	1,52 ± 0,01
Im3	500	100	0,16	99 ± 1	96 ± 1	7050 ± 60	10400 ± 90	1,47 ± 0,02
Im4	500	110	0,16	99 ± 1	98 ± 2	7620 ± 330	11350 ± 680	1,49 ± 0,01
Im5	500	120	0,08	99 ± 1	98 ± 2	7230 ± 500	10900 ± 880	1,50 ± 0,02
Im6	500	130	0,08	99 ± 1	90 ± 1	7190 ± 140	10800 ± 60	1,50 ± 0,04
Im7	750	90	0,58	99 ± 1	93 ± 3	7815 ± 460	11300 ± 410	1,45 ± 0,02
Im8	750	100	0,16	99 ± 1	95 ± 7	8145 ± 630	12000 ± 1300	1,47 ± 0,03
Im9	750	110	0,12	99 ± 1	98 ± 1	7535 ± 290	11200 ± 210	1,49 ± 0,01
Im10	750	120	0,08	99 ± 1	97 ± 1	8100 ± 270	11800 ± 360	1,46 ± 0,01
Im11	1000	70	5	99 ± 1	0	ND	ND	ND
Im12	1000	90	0,42	99 ± 1	92 ± 1	5870 ± 360	9500 ± 620	1,61 ± 0,02
Im13	1000	100	0,25	99 ± 1	95 ± 2	8415 ± 90	12600 ± 370	1,49 ± 0,02
Im14	1000	110	0,25	99 ± 1	95 ± 1	8690 ± 340	12900 ± 70	1,48 ± 0,08
Im15	1000	120	0,08	99 ± 1	85 ± 4	7450 ± 140	11300 ± 600	1,51 ± 0,02

**TABELA 35.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO DA  $\epsilon$ -CL EM SOLUÇÃO EMPREGANDO O  $[Ti_3(O)(Cl)(ONep)_9]$  - PRODUTO IB

Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend %	$M_n$ (GPC) $g \cdot mol^{-1}$	$M_w$ (GPC) $g \cdot mol^{-1}$	PDI
IBs1	500	30	8	99 ± 1	90 ± 7	9000 ± 240	12900 ± 274	1,44 ± 0,01
IBs2	500	30	12	99 ± 1	95 ± 4	8600 ± 390	12200 ± 250	1,79 ± 0,01
IBs3	500	30	16	99 ± 1	95 ± 7	8600 ± 420	12800 ± 80	1,48 ± 0,06
IBs4	500	30	24	99 ± 1	97 ± 4	9400 ± 180	14000 ± 620	1,50 ± 0,04
IBs5	500	60	8	99 ± 1	90 ± 7	9300 ± 570	13300 ± 770	1,43 ± 0,01
IBs6	500	60	12	99 ± 1	99 ± 3	9800 ± 560	14400 ± 630	1,46 ± 0,01
IBs7	500	60	16	99 ± 1	99 ± 1	9200 ± 120	13300 ± 800	1,50 ± 0,01
IBs8	500	90	8	99 ± 1	99 ± 1	9400 ± 750	14000 ± 1200	1,49 ± 0,01
IBs9	500	90	12	99 ± 1	94 ± 4	7300 ± 102	10500 ± 490	1,43 ± 0,01
IBs10	500	90	16	99 ± 1	98 ± 4	7100 ± 70	10400 ± 240	1,46 ± 0,01
IBs11	250	60	8	82 ± 1	75 ± 2	9000 ± 60	12100 ± 170	1,34 ± 0,01
IBs12	1000	60	8	99 ± 1	95 ± 7	8200 ± 1750	11500 ± 2200	1,40 ± 0,03
IBs13	2000	60	8	89 ± 1	84 ± 8	7400 ± 830	10820 ± 730	1,46 ± 0,06
IBs14	3000	60	8	ND	ND	ND	ND	ND
IBs15	250	90	8	85 ± 1	78 ± 1	8600 ± 115	11900 ± 570	1,38 ± 0,05
IBs16	1000	90	8	99 ± 1	97 ± 3	7400 ± 800	11000 ± 840	1,49 ± 0,04
IBs17	2000	90	8	99 ± 1	99 ± 1	8000 ± 2200	12600 ± 2500	1,60 ± 0,13
IBs18	3000	90	8	ND	ND	ND	ND	ND

**TABELA 36.** ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO com  $[FeCl\{Ti_2(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_4\}]$  (II) COM OS DESVIOS PADRÃO.

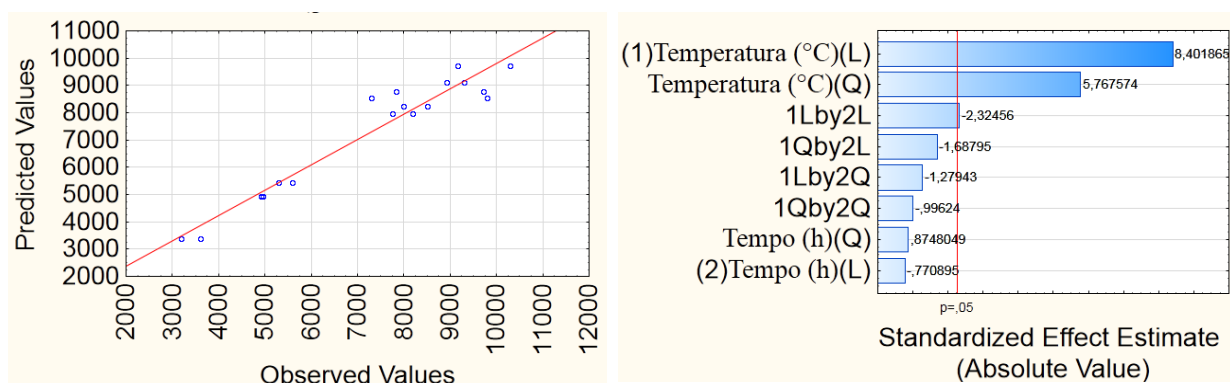
Ensaio	M/I	T °C	Tempo h	Conv $\alpha_c$ %	Rend %	$M_n$ (GPC) $g \cdot mol^{-1}$	$M_w$ (GPC) $g \cdot mol^{-1}$	PDI
IIs1	500	30	8	86 ± 3	77 ± 13	6900 ± 260	11100 ± 500	1,61 ± 0,01
IIs2	500	60	8	99 ± 1	93 ± 7	8000 ± 845	12900 ± 1400	1,61 ± 0,01
IIs3	500	90	8	99 ± 1	98 ± 1	9100 ± 120	13400 ± 500	1,60 ± 0,04
IIs4	500	110	8	99 ± 1	86 ± 1	8200 ± 5	12900 ± 90	1,58 ± 0,01
IIs5	500	30	12	89 ± 4	66 ± 1	7740 ± 285	12300 ± 500	1,59 ± 0,01
IIs6	500	60	12	99 ± 1	96 ± 5	8160 ± 120	13000 ± 160	1,60 ± 0,04
IIs7	500	90	12	99 ± 1	81 ± 6	8760 ± 440	13700 ± 1000	1,56 ± 0,04
IIs8	500	110	12	99 ± 1	86 ± 5	8700 ± 1800	12500 ± 1020	1,55 ± 0,06
IIs9	500	30	16	89 ± 1	87 ± 4	6400 ± 280	9600 ± 300	1,51 ± 0,02
IIs10	500	60	16	99 ± 1	85 ± 6	7100 ± 280	10600 ± 550	1,49 ± 0,02
IIs11	500	90	16	99 ± 1	91 ± 4	7200 ± 60	10900 ± 70	1,52 ± 0,02
IIs12	500	110	16	99 ± 1	85 ± 7	7200 ± 50	10700 ± 20	1,49 ± 0,01
IIs13	250	90	8	99 ± 1	89 ± 3	7000 ± 80	11400 ± 350	1,62 ± 0,06
IIs14	1000	90	8	99 ± 1	89 ± 1	9600 ± 200	15200 ± 600	1,58 ± 0,06
IIs15	1500	90	8	99 ± 1	99 ± 1	14400 ± 2000	28000 ± 4000	1,99 ± 0,02
IIs16	2000	90	8	99 ± 1	99 ± 2	10500 ± 800	17500 ± 1200	1,66 ± 0,01
IIs17	3000	90	8	99 ± 1	99 ± 2	10500 ± 1300	24000 ± 2000	2,65 ± 0,06
IIIm1	500	30	24	90 ±	85	3900 ± 170	6900 ± 220	1,77 ± 0,01
IIIm2	500	60	0,5	57 ± 4	40 ± 1	6000 ± 60	9700 ± 180	1,65 ± 0,01
IIIm3	500	60	1	97 ± 2	75 ± 1	7490 ± 800	11800 ± 1000	1,59 ± 0,05
IIIm4	500	90	0,08	91 ± 1	80 ± 1	7200 ± 270	11500 ± 1100	1,61 ± 0,02
IIIm5	500	90	0,5	98 ± 7	83 ± 2	9100 ± 200	12900 ± 15	1,53 ± 0,01
IIIm6	500	90	1	98 ± 1	98 ± 1	8630 ± 120	13000 ± 950	1,51 ± 0,04
IIIm7	500	120	0,08	99 ± 1	95 ± 1	7780 ± 30	12500 ± 700	1,55 ± 0,01
IIIm8	500	120	0,5	99 ± 1	95 ± 1	7900 ± 900	12400 ± 1550	1,59 ± 0,01
IIIm9	500	120	1	99 ± 1	80 ± 1	8300 ± 15	12900 ± 140	1,55 ± 0,02



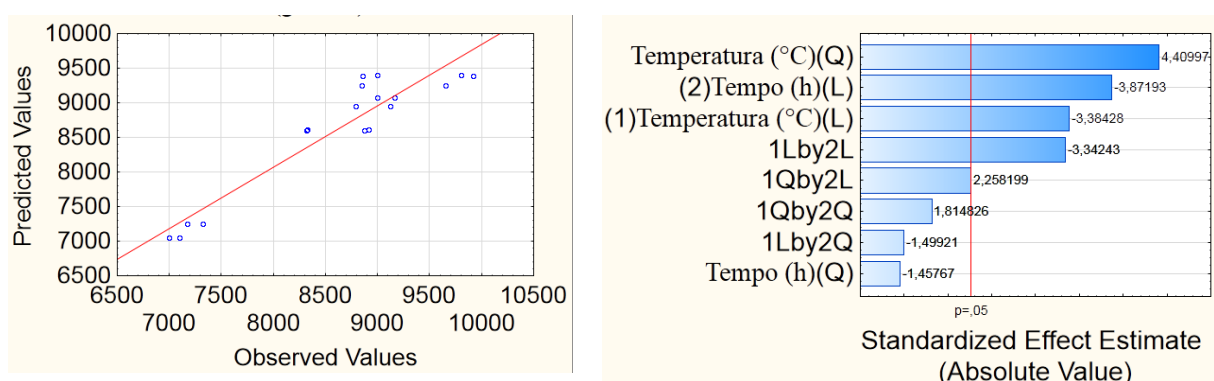
<b>IIIm10</b>	250	90	0,5	99 ± 1	80 ± 4	6800 ± 350	11200 ± 150	1,65 ± 0,07
<b>IIIm11</b>	1000	90	0,5	99 ± 1	90 ± 2	9880 ± 50	14900 ± 200	1,56 ± 0,01
<b>IIIm12</b>	1500	90	0,5	99 ± 1	95 ± 1	6100 ± 80	15000 ± 150	2,46 ± 0,06

**TABELA 37.** ENSAIOS SELECIONADOS PARA A POLIMERIZAÇÃO EM MASSA COM  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr})_8](\text{III})$

<b>Ensaio</b>	<b>M/I</b>	<b>T °C</b>	<b>Tempo min</b>	<b>Conv <math>\alpha_c</math> %</b>	<b>Rend %</b>	<b><math>M_n</math> (GPC) <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	<b><math>M_w</math> (GPC) <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	<b>PDI</b>
<b>IIIm1</b>	500	30	1440	85 ± 1	77 ± 2	7100 ± 1000	11100 ± 1500	1,57 ± 0,02
<b>IIIm2</b>	500	60	30	46 ± 6	27 ± 1	3300 ± 700	4800 ± 1100	1,43 ± 0,04
<b>IIIm3</b>	500	60	60	57 ± 11	49 ± 4	6000 ± 500	9000 ± 800	1,50 ± 0,01
<b>IIIm4</b>	500	90	5	33 ± 1	28 ± 3	5200 ± 700	7750 ± 1150	1,46 ± 0,01
<b>IIIm5</b>	500	90	30	99 ± 1	91 ± 6	9700 ± 275	14200 ± 495	1,50 ± 0,01
<b>IIIm6</b>	500	90	60	99 ± 1	85 ± 10	8000 ± 450	13500 ± 40	1,65 ± 0,09
<b>IIIm7</b>	500	120	5	99 ± 1	95 ± 1	8400 ± 1650	17000 ± 2200	1,63 ± 0,06
<b>IIIm8</b>	500	120	30	100 ± 1	95 ± 3	8400 ± 185	14000 ± 500	1,67 ± 0,03
<b>IIIm9</b>	500	120	60	100 ± 1	90 ± 11	8500 ± 200	14000 ± 200	1,65 ± 0,06
<b>IIIm10</b>	1000	90	30	100 ± 1	96 ± 4	16700 ± 800	37800 ± 1200	2,29 ± 0,15

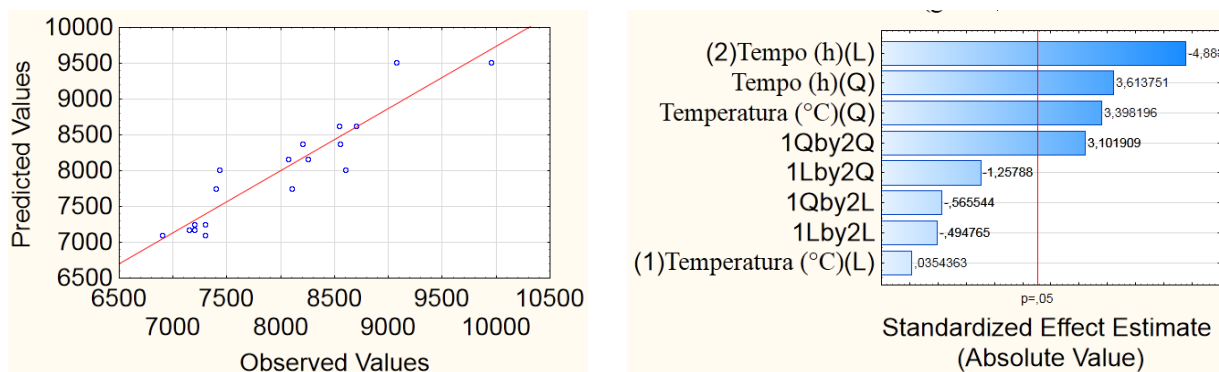
Polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução

**Figura 92.** Dados do tratamento estatístico para a polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (**I**). Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita)

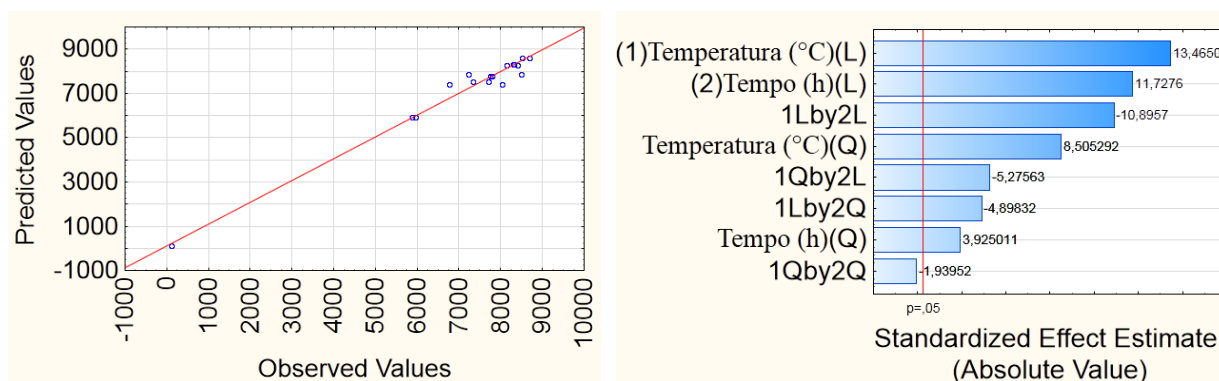
Polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução

**Figura 93.** Dados do tratamento estatístico para a polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por  $[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$  (**IB**). Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita)

Polimerização da  $\epsilon$ -CL em solução

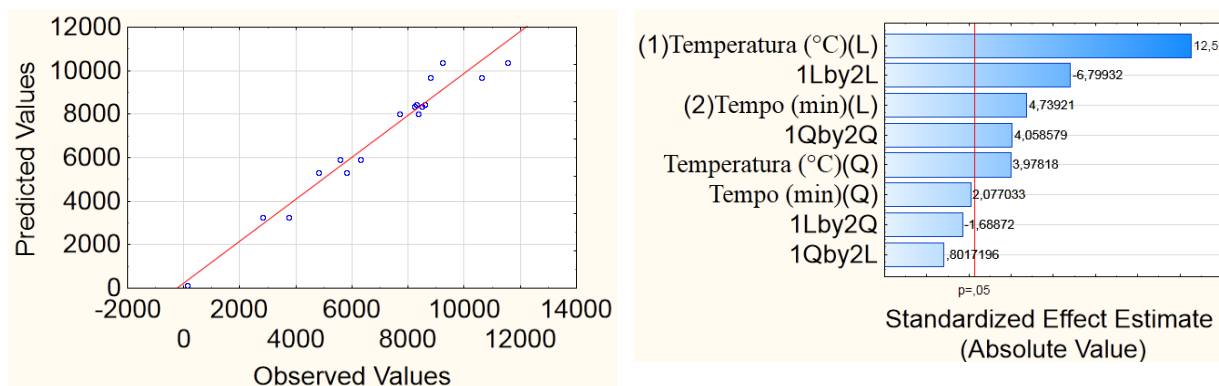


Polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa

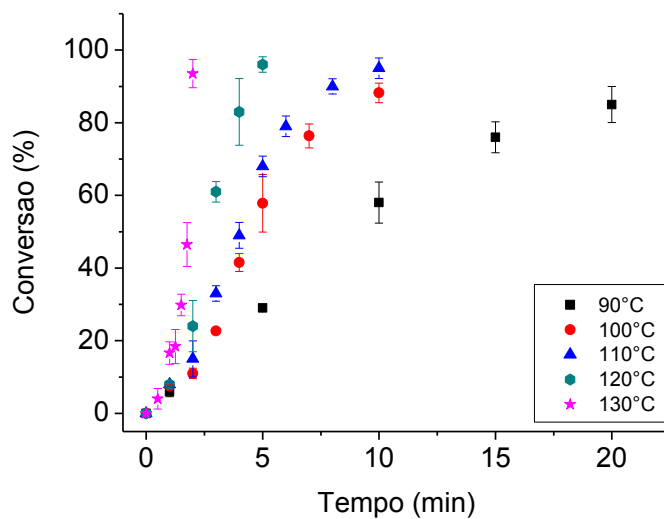


**Figura 94.** Dados do tratamento estatístico para a polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por  $[\text{FeCl}(\text{Ti}_2(\text{OPr})_9)]$ . Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita)

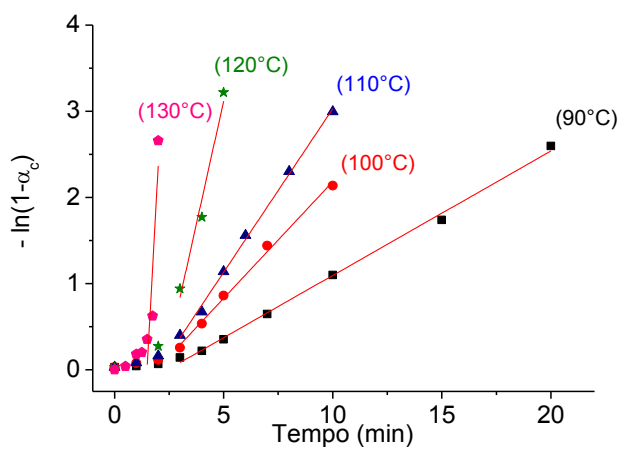
Polimerização da  $\epsilon$ -CL em massa



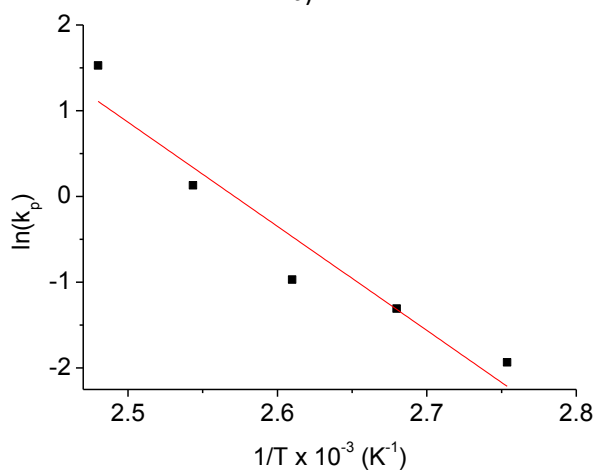
**Figura 95.** Dados do tratamento estatístico para a polimerização da  $\epsilon$ -CL assistida por  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr})_8](\text{III})$ . Gráfico de valor predito em função do observado modelo de duas formas de interação linear x quadrático (esquerda) e Gráfico do pareto (direita)



a)

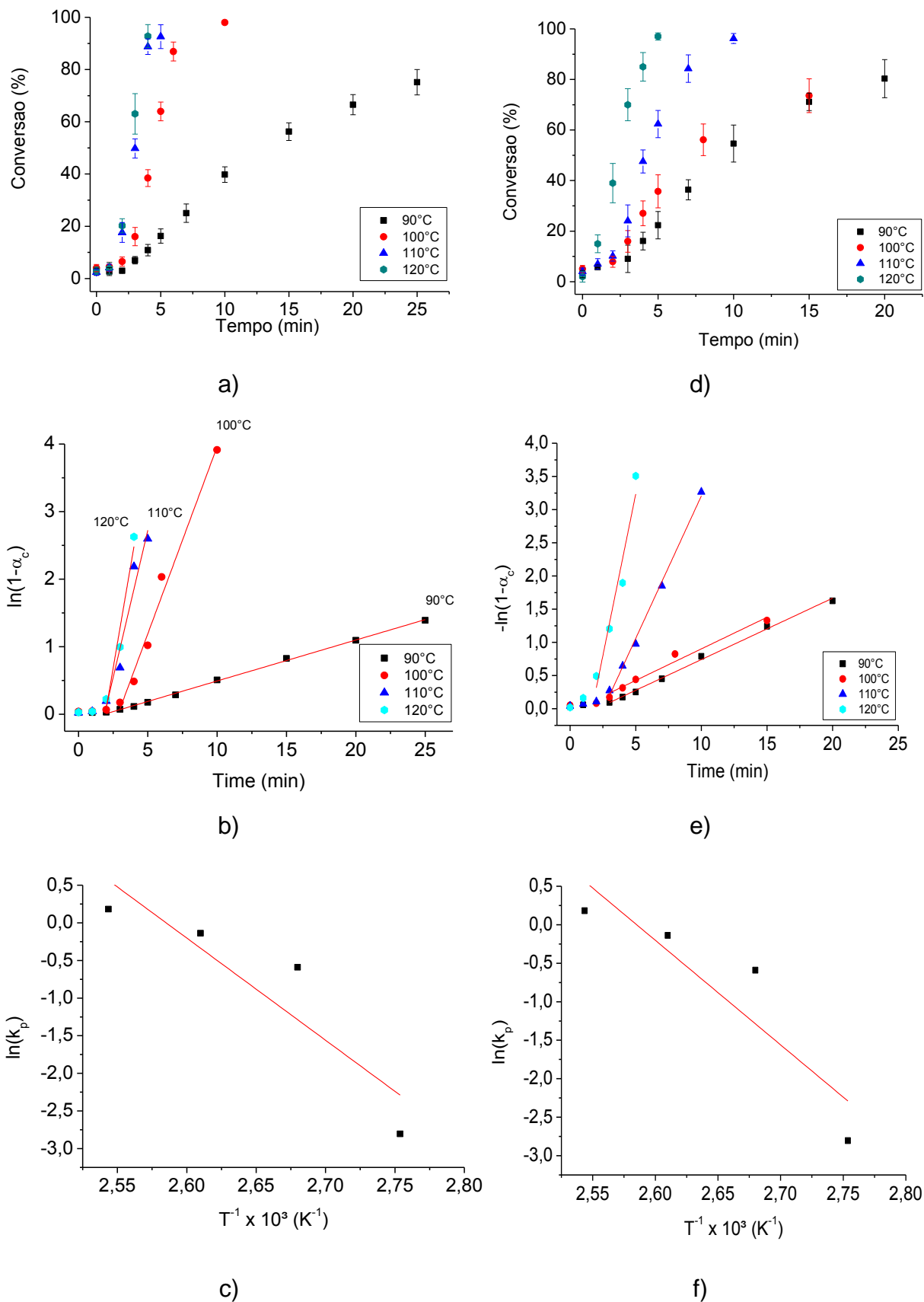


b)



c)

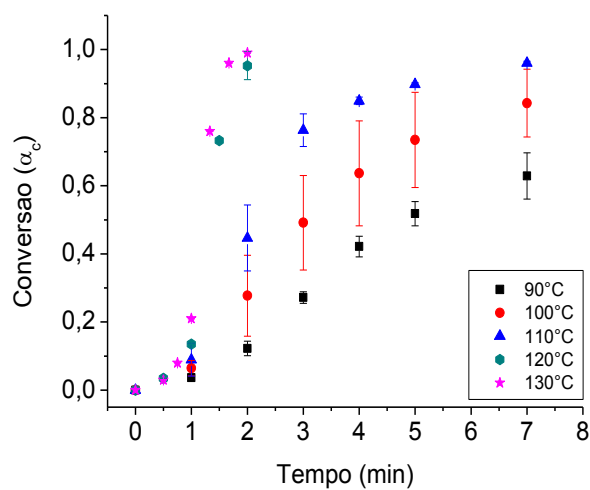
**Figura 96.** a) Gráfico de conversão, b)  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e c) Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[Ti_3(OPr^i)_{11}][FeCl_4]$  na proporção  $\epsilon$ -CL/I de 500



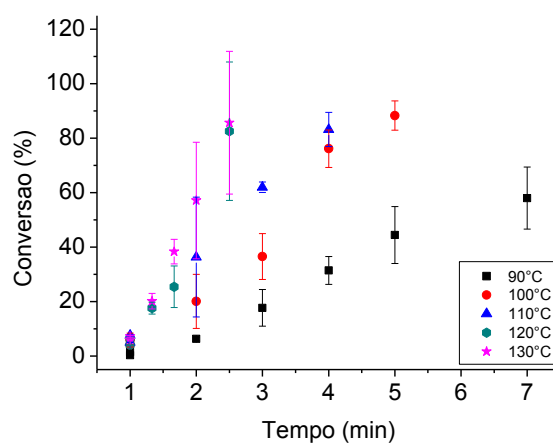
**Figura 97.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{Ti}_3(\text{OPr})_{11}][\text{FeCl}_4]$  na proporção  $\epsilon\text{-CL/I}$  de 750 a) b) e c) e  $\epsilon\text{-CL/I}$  de 1000 d) e) e f).

**Tabela 38.** DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O  $[Ti_3(OPr^i)_{11}][FeCl_4]$  (I) PARA A PROPORÇÃO  $\epsilon$ -CL/I de 500, 750 e 1000

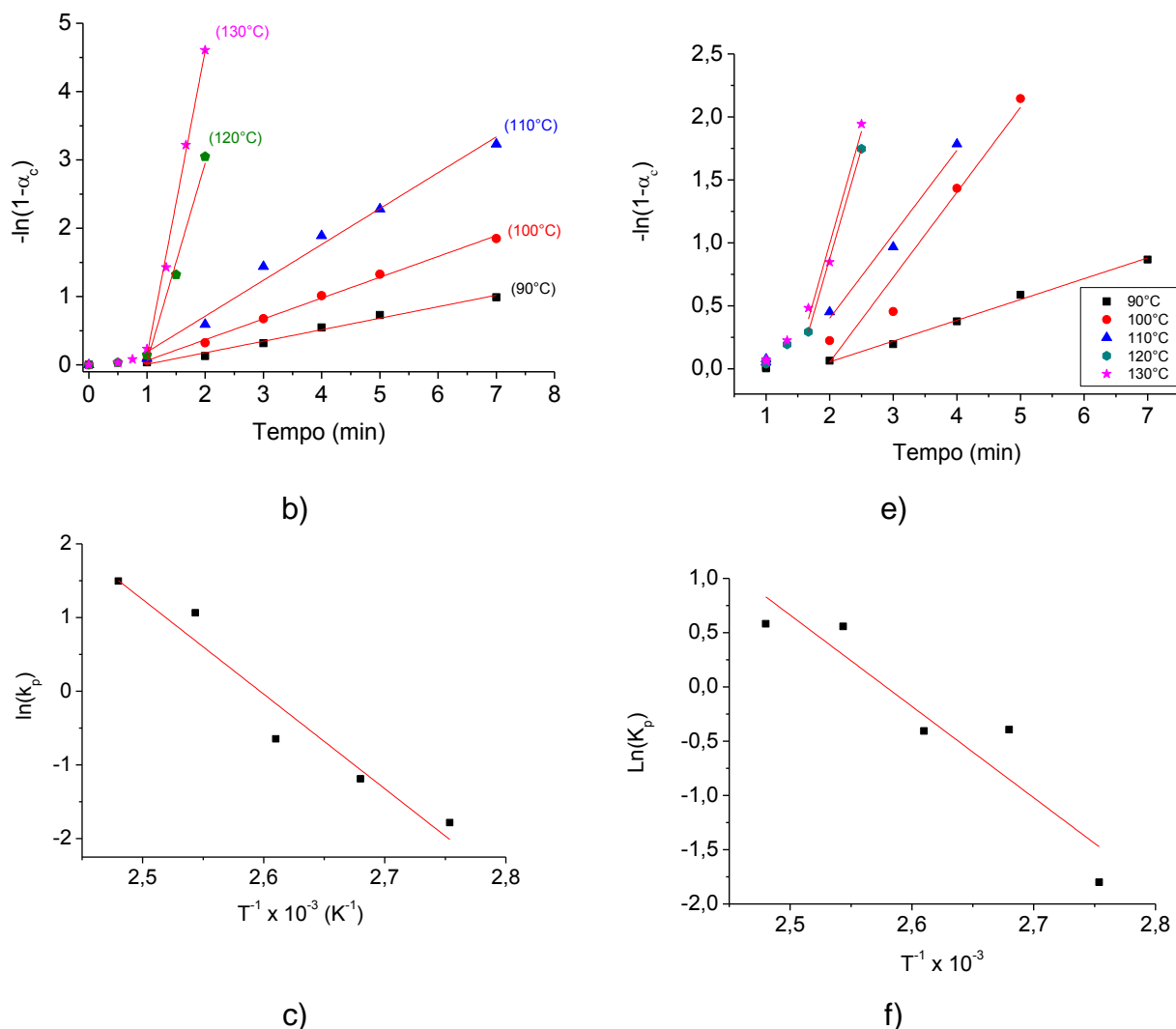
$\epsilon$ -CL/Iniciador	Temperatura (°C)	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R <sup>2</sup>
500	90	$0,14441 \pm 0,00336$	$-0,34854 \pm 0,03646$	0,99676
	100	$0,27058 \pm 0,01023$	$-0,52204 \pm 0,06453$	0,99431
	110	$0,37943 \pm 0,00926$	$-0,76453 \pm 0,05977$	0,99703
	120	$1,13863 \pm 0,17799$	$-2,57705 \pm 0,72664$	0,9523
	130	$4,61002 \pm 2,03692$	$-6,85479 \pm 3,58878$	0,67332
	Ln(k <sub>p</sub> )	$-12138,99 \pm 1974,178$	$31,214 \pm 5,16288$	0,90198
750	90	$0,06056 \pm 8,42913E-4$	$-0,11189 \pm 0,01071$	0,99845
	100	$0,55418 \pm 0,04071$	$-1,57854 \pm 0,24832$	0,97876
	110	$0,87105 \pm 0,14823$	$-1,63167 \pm 0,54462$	0,91788
	120	$1,2007 \pm 0,24862$	$-2,31943 \pm 0,77299$	0,91778
	Ln(k <sub>p</sub> )	$-28175,981 \pm 4,36688$	$35,09993 \pm 11,56$	0,74288
1000	90	$0,09253 \pm 0,00234$	$-0,18414 \pm 0,0254$	0,99617
	100	$0,09511 \pm 0,00826$	$-0,04866 \pm 0,06797$	0,97053
	110	$0,42956 \pm 0,01502$	$-1,08821 \pm 0,09477$	0,99513
	120	$0,97299 \pm 0,15681$	$-1,62999 \pm 0,57616$	0,92593
	Ln(k <sub>p</sub> )	$-12161,125 \pm 2959,99$	$30,78617 \pm 7,83786$	0,8411



a)



d)

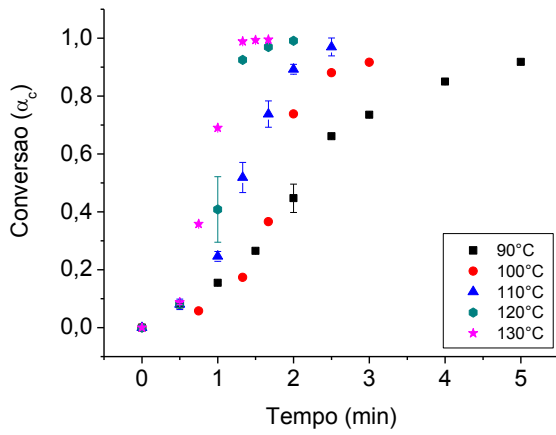


**Figura 98.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-\alpha_c)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k_p)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}(\text{OPr})_9\}]$  (II) na proporção  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 500 a) b) e c) e  $\varepsilon\text{-CL/I}$  de 1000 d) e) e f).

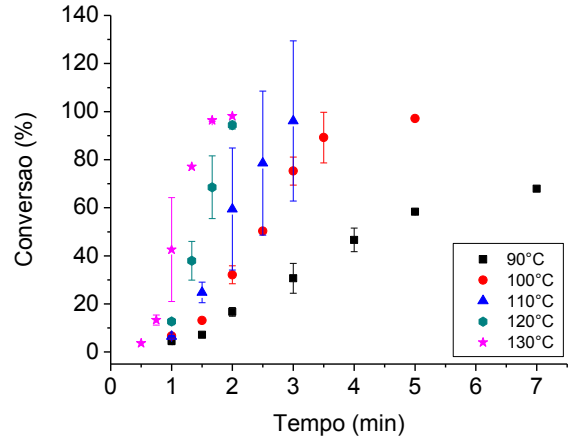
**Tabela 39.** DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}(\text{OPr})_9\}]$  (II) PARA A PROPORÇÃO  $\varepsilon\text{-CL/II}$  de 500 e 1000.

$\varepsilon\text{-CL/Iniciador}$	Temperatura (°C)	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R <sup>2</sup>
500	90	$0,1684 \pm 0,00929$	$-0,15862 \pm 0,03867$	0,98497
	100	$0,30449 \pm 0,00861$	$-0,24021 \pm 0,03583$	0,03583
	110	$0,52463 \pm 0,03164$	$-0,33546 \pm 0,13171$	0,98208
	120	$2,90306 \pm 0,32017$	$-2,85018 \pm 0,49773$	0,97597
	130	$4,46275 \pm 0,21486$	$-4,32241 \pm 0,33213$	0,99308
	$\ln(k_p)$		$-12839,18 \pm 1774,79$	$33,34331 \pm 4,64145$
1000	90	$0,16527 \pm 0,00726$	$-0,27604 \pm 0,03294$	0,99233
	100	$0,67445 \pm 0,10448$	$-1,2962 \pm 0,38388$	0,93131
	110	$0,66648 \pm 0,08697$	$-0,93185 \pm 0,27039$	0,96652
	120	$1,74501 \pm 0,09567$	$-2,61556 \pm 0,24789$	0,8892
	130	$1,78865 \pm 0,302$	$-2,5856 \pm 0,62935$	0,94457

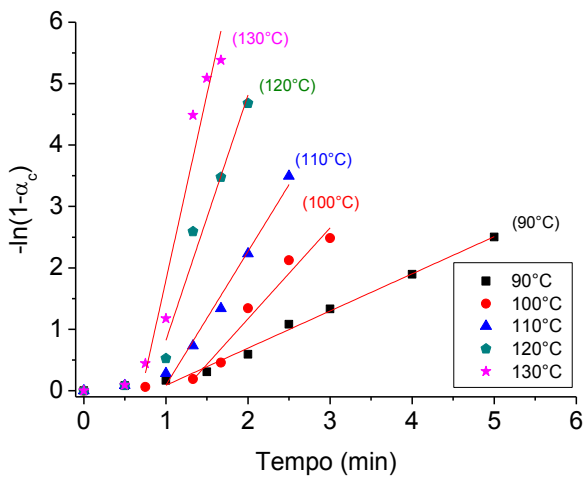
	$\ln(k_p)$	$-8416,12852 \pm 1824,87$	$21,70252 \pm 4,77241$	0,83518
--	------------	---------------------------	------------------------	---------



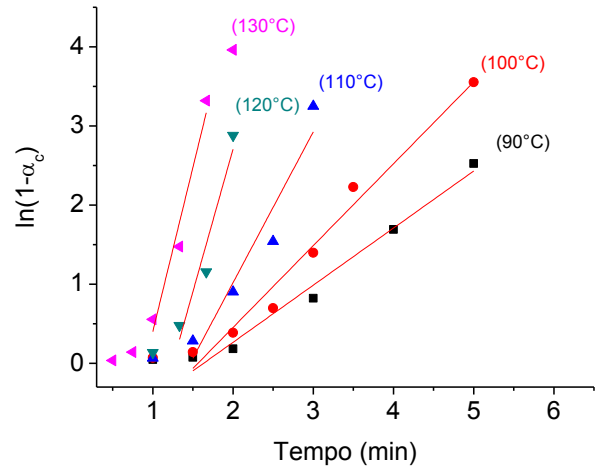
a)



d)

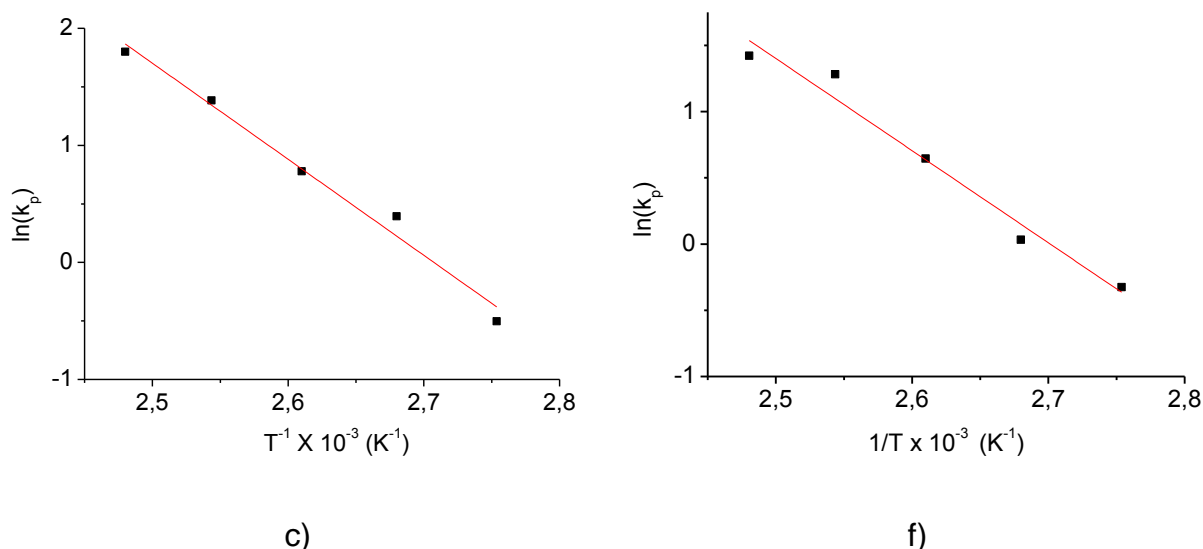


b)



e)





**Figura 99.** a) Gráfico de conversão,  $-\ln(1-ac)$  vs. tempo e Gráfico de  $\ln(k_p)$  vs  $1/T$  obtidos com os dados cinéticos do iniciador  $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$  e  $[\text{Ti}_3(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$  (**IB**) na proporção  $\varepsilon\text{-CL}/[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$  de 250 a) b) e c) e  $\varepsilon\text{-CL}/\text{IB}$  de 500 d) e) e f).

**TABELA 40.** DADOS CINÉTICOS OBTIDOS PARA O  $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$  PARA A PROPORÇÃO  $\varepsilon\text{-CL}/[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$  DE 250 E  $[\text{Ti}(\text{O})(\text{Cl})(\text{ONep})_9]$  (**IB**) PARA PROPORÇÃO  $\varepsilon\text{-CL}/\text{IB}$  DE 500

$\varepsilon\text{-CL}/\text{Iniciador}$	Temperatura (°C)	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R <sup>2</sup>
250	90	$0,6050 \pm 0,02314$	$-0,51661 \pm 0,02314$	0,99128
	100	$1,48275 \pm 0,17064$	$-1,79529 \pm 0,37235$	0,94905
	110	$2,17716 \pm 0,16288$	$-2,08574 \pm 0,28961$	0,97798
	120	$3,99336 \pm 0,52767$	$-3,17223 \pm 0,81567$	0,94939
	130	$6,05285 \pm 0,84194$	$-4,25142 \pm 1,08935$	0,92685
	$\ln(k_p)$		$-8206,44 \pm 595,02$	$22,218 \pm 1,5561$
500	90	$0,72179 \pm 0,05419$	$-1,17848 \pm 0,18176$	0,97783
	100	$1,0342 \pm 0,07595$	$-1,61564 \pm 0,23765$	0,97361
	110	$1,9063 \pm 0,37562$	$-2,79484 \pm 0,87083$	0,89192
	120	$3,60377 \pm 0,90565$	$-4,50172 \pm 1,52941$	0,88119
	130	$4,14746 \pm 0,80248$	$-3,74661 \pm 1,09204$	0,92783
	$\ln(k_p)$		$-6958,53 \pm 664,95$	$18,797 \pm 1,739$

## ANEXO 3

## DADOS CRISTALOGRAFICOS

Dados cristalográficos para o produto **IIIB** -  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_6]$ .

Crystal data and structure refinement for  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_6]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$

---

Identification code	Siddhartha's TIONEP
Elemental formula	C45 H99 CL1 O10 TI3, C7 H8
Formula weight	1071.52
Crystal system, space group	Monoclinic, P n (no. 7)
Unit cell dimensions	a = 15.2819(9) Å    α = 90 ° b = 13.4787(8) Å    β = 97.214(2) ° c = 15.4311(10) Å    γ = 90 °
Volume	3153.3(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.129 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	1164
Absorption coefficient	0.460 mm <sup>-1</sup>
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal colour, shape	colourless plate
Crystal size	0.75 x 0.55 x 0.35 mm
Crystal mounting:	on a micromount, in oil, fixed in cold N <sub>2</sub> stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	3.023 to 25.497 °
Limiting indices	-18<=h<=18, -16<=k<=16, -18<=l<=18
Completeness to theta = 25.242	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.917
Reflections collected (not including absences)	113847
No. of unique reflections	11747 [R(int) for equivalents = 0.082]

No. of 'observed' reflections ( $I > 2\sigma$ ) 11571

Structure determined by: direct methods, in SHELXS

Refinement: Full-matrix least-squares on  $F^2$ , in SHELXL

Data / restraints / parameters 11747 / 2 / 592

Goodness-of-fit on  $F^2$  1.049

Final R indices ('observed' data)  $R_1 = 0.038$ ,  $wR_2 = 0.099$

Final R indices (all data)  $R_1 = 0.039$ ,  $wR_2 = 0.100$

Reflections weighted:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0537P)^2 + 1.970P]^{-1} \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Absolute structure parameter 0.124(6)

Extinction coefficient n/a

Largest diff. peak and hole 0.64 and -0.31 e. $\text{\AA}^{-3}$

Location of largest difference peak near H(11B)

---

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^5$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor. E.s.ds are in parentheses.

	x	y	z	U(eq)	S.o.f.#
Ti(1)	73771(4)	28488(4)	59569(4)	209.7(14)	
Ti(2)	76433(4)	18356(5)	42431(4)	216.3(14)	
Ti(3)	81687(4)	40021(4)	45537(4)	227.9(14)	
Cl(4)	90318(5)	24545(6)	55119(5)	235(2)	
O(1)	92537(18)	45240(20)	46261(18)	292(6)	
C(1)	101680(30)	44090(30)	48950(30)	356(9)	
C(11)	107080(30)	52810(40)	46310(30)	498(12)	
C(12)	116810(40)	49940(60)	48970(50)	820(20)	
C(13)	104830(70)	55970(130)	36800(70)	430(30)	0.54(4)
C(13A)	106150(80)	52010(150)	35870(80)	430(40)	0.46(4)*
C(14)	104690(60)	62090(50)	50880(60)	890(20)	
O(2)	67255(18)	14840(20)	34688(17)	299(6)	
C(2)	64590(30)	6940(30)	29100(30)	340(9)	
C(21)	55510(30)	8450(30)	23980(30)	353(9)	
C(22)	55650(40)	17650(50)	18160(40)	622(15)	
C(23)	53410(40)	-720(50)	18350(40)	656(17)	
C(24)	48550(40)	9720(50)	30100(40)	597(15)	
O(3)	83829(18)	8272(19)	41155(17)	280(6)	
C(3)	92190(30)	3860(30)	43250(30)	328(8)	
C(31)	92950(30)	-6320(30)	39080(30)	376(9)	
C(32)	102470(40)	-9760(40)	41250(40)	550(13)	
C(33)	86820(40)	-13600(40)	42900(50)	624(15)	
C(34)	90480(40)	-5460(50)	29290(30)	665(17)	
O(4)	72665(16)	14668(18)	54146(16)	227(5)	
C(4)	74980(20)	5620(30)	58690(30)	262(7)	
C(41)	67010(30)	-660(30)	60130(30)	295(8)	
C(42)	61700(40)	-3270(50)	51400(40)	621(16)	
C(43)	70600(40)	-10050(40)	64810(40)	544(13)	
C(44)	61180(40)	4850(40)	65810(40)	557(14)	
O(5)	78645(16)	25288(19)	70393(16)	245(5)	
C(5)	85730(30)	21880(30)	76310(20)	300(8)	
C(51)	83930(30)	22420(30)	85770(20)	316(8)	
C(52)	83230(50)	33340(50)	88280(40)	730(20)	
C(53)	91760(30)	17870(40)	91480(30)	475(11)	
C(54)	75600(40)	16770(70)	87030(40)	860(30)	
O(6)	75548(18)	49484(19)	39469(18)	312(6)	
C(6)	75590(50)	58280(50)	34550(50)	388(18)	0.614(9)
C(61)	66310(40)	61590(40)	30990(40)	552(13)	
C(62)	63530(90)	66610(90)	38410(70)	1600(60)	
C(63)	67870(130)	71080(130)	25480(130)	1180(60)	0.614(9)
C(64)	61650(90)	54050(110)	25360(90)	900(40)	0.614(9)
C(65)	67520(70)	50260(80)	34740(70)	360(30)	0.386(9)*
C(67)	73050(90)	63290(110)	25200(90)	520(30)	0.386(9)*
C(68)	56940(110)	60440(120)	25630(110)	630(40)	0.386(9)*
O(7)	62962(19)	31700(20)	61630(20)	392(7)	
C(7)	57270(50)	40020(60)	58260(60)	420(20)	0.569(9)
C(71)	48100(30)	35760(40)	55090(30)	459(11)	
C(72)	49170(40)	28180(60)	47690(40)	681(17)	
C(73)	42800(80)	43940(90)	50760(80)	720(30)	0.569(9)

C(74)	44120(70)	31150(70)	62680(60)	520(20)	0.569(9)
C(75)	53890(70)	31910(90)	63070(70)	430(30)	0.431(9)*
C(76)	51030(130)	46400(150)	53340(130)	870(50)	0.431(9)*
C(77)	38730(130)	35980(160)	57310(130)	900(60)	0.431(9)*
O(8)	79169(16)	42061(18)	58043(16)	242(5)	
C(8)	84800(30)	47100(30)	64770(30)	341(9)	
C(81)	81090(40)	57080(30)	67230(30)	516(13)	
C(82)	87780(60)	61650(50)	74270(40)	830(20)	
C(83)	72550(60)	55380(70)	70990(70)	1070(30)	
C(84)	82550(100)	64020(80)	59360(70)	450(40)	0.47(2)
C(8A)	77580(110)	63160(90)	59350(70)	600(40)	0.53(2)*
O(9)	82748(17)	29237(18)	36467(16)	237(5)	
C(9)	90160(30)	27930(30)	31730(20)	282(8)	
C(91)	87880(30)	29210(30)	21900(30)	346(9)	
C(92)	96380(40)	27710(50)	17860(30)	517(12)	
C(93)	84330(40)	39570(50)	19940(30)	612(16)	
C(94)	81110(40)	21520(50)	18330(30)	624(16)	
O(99)	72366(16)	30660(18)	47024(16)	213(5)	
C(111)	78140(40)	90050(40)	100770(40)	574(13)	
C(112)	71590(60)	87450(60)	105500(60)	940(30)	
C(113)	64370(50)	82430(70)	101780(80)	1020(30)	
C(114)	63100(70)	80070(70)	93780(80)	460(40)	0.54(3)
C(11A)	64890(170)	78580(190)	89300(200)	1020(80)	0.46(3)*
C(115)	70040(70)	82340(70)	88750(80)	1070(30)	
C(116)	77620(40)	87350(40)	92120(40)	556(13)	
C(117)	85980(60)	95400(60)	104770(50)	930(20)	

---

# - site occupancy, if different from 1.

\* - U(iso) ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ )

Table 2. Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.

Ti(1)-O(7)	1.774(3)	Ti(2)-O(4)	2.027(2)
Ti(1)-O(5)	1.794(3)	Ti(2)-O(9)	2.038(3)
Ti(1)-O(99)	1.943(2)	Ti(2)-Cl(4)	2.8264(10)
Ti(1)-O(8)	2.033(3)	Ti(3)-O(6)	1.779(3)
Ti(1)-O(4)	2.040(3)	Ti(3)-O(1)	1.792(3)
Ti(1)-Cl(4)	2.7540(10)	Ti(3)-O(99)	1.938(2)
Ti(2)-O(2)	1.788(3)	Ti(3)-O(8)	2.033(2)
Ti(2)-O(3)	1.794(3)	Ti(3)-O(9)	2.038(3)
Ti(2)-O(99)	1.936(3)	Ti(3)-Cl(4)	2.7906(10)
O(7)-Ti(1)-O(5)	100.32(13)	O(99)-Ti(2)-Cl(4)	75.01(7)
O(7)-Ti(1)-O(99)	98.78(12)	O(4)-Ti(2)-Cl(4)	74.17(7)
O(5)-Ti(1)-O(99)	160.89(11)	O(9)-Ti(2)-Cl(4)	75.14(7)
O(7)-Ti(1)-O(8)	101.64(13)	O(6)-Ti(3)-O(1)	100.03(13)
O(5)-Ti(1)-O(8)	101.37(11)	O(6)-Ti(3)-O(99)	100.50(12)
O(99)-Ti(1)-O(8)	75.20(10)	O(1)-Ti(3)-O(99)	159.46(12)
O(7)-Ti(1)-O(4)	105.36(14)	O(6)-Ti(3)-O(8)	104.62(12)
O(5)-Ti(1)-O(4)	99.54(11)	O(1)-Ti(3)-O(8)	99.89(11)
O(99)-Ti(1)-O(4)	74.68(10)	O(99)-Ti(3)-O(8)	75.29(10)
O(8)-Ti(1)-O(4)	142.01(10)	O(6)-Ti(3)-O(9)	103.42(12)
O(7)-Ti(1)-Cl(4)	175.04(10)	O(1)-Ti(3)-O(9)	99.78(12)
O(5)-Ti(1)-Cl(4)	84.19(8)	O(99)-Ti(3)-O(9)	74.93(10)
O(99)-Ti(1)-Cl(4)	76.74(7)	O(8)-Ti(3)-O(9)	142.09(10)
O(8)-Ti(1)-Cl(4)	75.29(7)	O(6)-Ti(3)-Cl(4)	176.38(10)
O(4)-Ti(1)-Cl(4)	75.70(7)	O(1)-Ti(3)-Cl(4)	83.58(9)
O(2)-Ti(2)-O(3)	100.25(13)	O(99)-Ti(3)-Cl(4)	75.89(8)
O(2)-Ti(2)-O(99)	102.15(12)	O(8)-Ti(3)-Cl(4)	74.42(7)
O(3)-Ti(2)-O(99)	157.59(12)	O(9)-Ti(3)-Cl(4)	75.98(7)
O(2)-Ti(2)-O(4)	104.13(11)	Ti(1)-Cl(4)-Ti(3)	66.43(3)
O(3)-Ti(2)-O(4)	99.53(11)	Ti(1)-Cl(4)-Ti(2)	66.21(3)
O(99)-Ti(2)-O(4)	75.13(10)	Ti(3)-Cl(4)-Ti(2)	65.78(3)
O(2)-Ti(2)-O(9)	105.37(11)	Ti(2)-O(4)-Ti(1)	97.11(10)
O(3)-Ti(2)-O(9)	98.92(11)	Ti(1)-O(8)-Ti(3)	96.67(10)
O(99)-Ti(2)-O(9)	74.98(10)	Ti(2)-O(9)-Ti(3)	96.90(11)
O(4)-Ti(2)-O(9)	141.54(10)	Ti(2)-O(99)-Ti(3)	103.87(12)
O(2)-Ti(2)-Cl(4)	176.94(10)	Ti(2)-O(99)-Ti(1)	103.61(11)
O(3)-Ti(2)-Cl(4)	82.59(9)	Ti(3)-O(99)-Ti(1)	103.01(11)
O(1)-C(1)	1.416(5)	C(31)-C(33)	1.526(7)
C(1)-C(11)	1.521(6)	O(4)-C(4)	1.428(4)
C(11)-C(14)	1.505(10)	C(4)-C(41)	1.523(5)
C(11)-C(13)	1.525(10)	C(41)-C(44)	1.520(7)
C(11)-C(12)	1.541(8)	C(41)-C(43)	1.524(6)
C(11)-C(13A)	1.603(13)	C(41)-C(42)	1.524(6)
O(2)-C(2)	1.398(5)	O(5)-C(5)	1.404(5)
C(2)-C(21)	1.521(5)	C(5)-C(51)	1.520(5)
C(21)-C(24)	1.518(7)	C(51)-C(54)	1.516(7)
C(21)-C(23)	1.522(7)	C(51)-C(53)	1.523(6)
C(21)-C(22)	1.534(8)	C(51)-C(52)	1.530(7)
O(3)-C(3)	1.410(5)	O(6)-C(65)	1.350(12)
C(3)-C(31)	1.526(6)	O(6)-C(6)	1.408(8)
C(31)-C(34)	1.514(7)	C(6)-C(61)	1.522(9)
C(31)-C(32)	1.523(7)	C(61)-C(62)	1.439(11)

C(61)-C(64)	1.462(15)	C(71)-C(72)	1.556(8)
C(61)-C(67)	1.465(15)	O(8)-C(8)	1.433(5)
C(61)-C(68)	1.567(17)	C(8)-C(81)	1.527(6)
C(61)-C(63)	1.571(18)	C(81)-C(8A)	1.507(12)
C(61)-C(65)	1.636(12)	C(81)-C(83)	1.510(10)
O(7)-C(75)	1.431(12)	C(81)-C(82)	1.525(8)
O(7)-C(7)	1.474(9)	C(81)-C(84)	1.570(12)
C(7)-C(71)	1.536(9)	O(9)-C(9)	1.435(4)
C(71)-C(73)	1.477(13)	C(9)-C(91)	1.523(5)
C(71)-C(77)	1.512(19)	C(91)-C(93)	1.514(7)
C(71)-C(75)	1.515(12)	C(91)-C(94)	1.519(7)
C(71)-C(74)	1.519(11)	C(91)-C(92)	1.523(6)
C(71)-C(76)	1.54(2)		
C(1)-O(1)-Ti(3)	147.9(3)	C(5)-C(51)-C(52)	108.4(4)
O(1)-C(1)-C(11)	112.7(4)	C(53)-C(51)-C(52)	108.4(4)
C(14)-C(11)-C(1)	110.1(5)	C(65)-O(6)-Ti(3)	136.3(5)
C(14)-C(11)-C(13)	100.3(8)	C(6)-O(6)-Ti(3)	148.2(4)
C(1)-C(11)-C(13)	114.2(6)	O(6)-C(6)-C(61)	112.0(5)
C(14)-C(11)-C(12)	111.5(5)	C(62)-C(61)-C(64)	129.0(10)
C(1)-C(11)-C(12)	105.8(5)	C(62)-C(61)-C(67)	135.4(10)
C(13)-C(11)-C(12)	114.9(6)	C(62)-C(61)-C(6)	101.8(6)
C(14)-C(11)-C(13A)	122.1(9)	C(64)-C(61)-C(6)	111.9(7)
C(1)-C(11)-C(13A)	103.6(6)	C(62)-C(61)-C(68)	97.2(9)
C(12)-C(11)-C(13A)	102.2(7)	C(67)-C(61)-C(68)	111.1(9)
C(2)-O(2)-Ti(2)	139.2(3)	C(62)-C(61)-C(63)	97.4(9)
O(2)-C(2)-C(21)	113.3(4)	C(64)-C(61)-C(63)	109.9(10)
C(24)-C(21)-C(2)	110.9(4)	C(6)-C(61)-C(63)	103.7(9)
C(24)-C(21)-C(23)	109.5(4)	C(62)-C(61)-C(65)	100.8(7)
C(2)-C(21)-C(23)	107.6(4)	C(67)-C(61)-C(65)	107.8(8)
C(24)-C(21)-C(22)	109.6(5)	C(68)-C(61)-C(65)	98.6(8)
C(2)-C(21)-C(22)	109.5(4)	O(6)-C(65)-C(61)	108.6(7)
C(23)-C(21)-C(22)	109.8(4)	C(75)-O(7)-Ti(1)	167.0(5)
C(3)-O(3)-Ti(2)	149.3(3)	C(7)-O(7)-Ti(1)	130.1(4)
O(3)-C(3)-C(31)	113.4(3)	O(7)-C(7)-C(71)	107.6(6)
C(34)-C(31)-C(32)	110.8(4)	C(77)-C(71)-C(75)	107.3(10)
C(34)-C(31)-C(33)	110.2(5)	C(73)-C(71)-C(74)	113.9(7)
C(32)-C(31)-C(33)	109.6(4)	C(73)-C(71)-C(7)	106.9(7)
C(34)-C(31)-C(3)	109.2(4)	C(74)-C(71)-C(7)	110.2(6)
C(32)-C(31)-C(3)	107.6(4)	C(77)-C(71)-C(76)	109.1(11)
C(33)-C(31)-C(3)	109.4(4)	C(75)-C(71)-C(76)	108.0(9)
C(4)-O(4)-Ti(2)	124.5(2)	C(73)-C(71)-C(72)	105.0(6)
C(4)-O(4)-Ti(1)	125.1(2)	C(77)-C(71)-C(72)	111.6(9)
O(4)-C(4)-C(41)	113.1(3)	C(75)-C(71)-C(72)	105.5(6)
C(44)-C(41)-C(4)	110.5(3)	C(74)-C(71)-C(72)	112.7(6)
C(44)-C(41)-C(43)	109.6(4)	C(7)-C(71)-C(72)	107.6(5)
C(4)-C(41)-C(43)	106.5(3)	C(76)-C(71)-C(72)	115.0(9)
C(44)-C(41)-C(42)	109.7(4)	O(7)-C(75)-C(71)	111.1(8)
C(4)-C(41)-C(42)	110.2(3)	C(8)-O(8)-Ti(1)	123.9(2)
C(43)-C(41)-C(42)	110.3(4)	C(8)-O(8)-Ti(3)	125.7(2)
C(5)-O(5)-Ti(1)	151.8(2)	O(8)-C(8)-C(81)	112.9(4)
O(5)-C(5)-C(51)	113.0(3)	C(8A)-C(81)-C(83)	99.0(9)
C(54)-C(51)-C(5)	110.8(4)	C(8A)-C(81)-C(82)	119.6(7)
C(54)-C(51)-C(53)	109.6(4)	C(83)-C(81)-C(82)	108.8(6)
C(5)-C(51)-C(53)	108.2(3)	C(8A)-C(81)-C(8)	112.6(6)
C(54)-C(51)-C(52)	111.3(6)	C(83)-C(81)-C(8)	109.1(5)

C(82)-C(81)-C(8)	107.2(5)	C(93)-C(91)-C(94)	110.3(5)
C(83)-C(81)-C(84)	127.0(8)	C(93)-C(91)-C(92)	110.1(4)
C(82)-C(81)-C(84)	99.4(6)	C(94)-C(91)-C(92)	109.9(4)
C(8)-C(81)-C(84)	103.9(5)	C(93)-C(91)-C(9)	109.5(4)
C(9)-O(9)-Ti(2)	126.2(2)	C(94)-C(91)-C(9)	110.1(4)
C(9)-O(9)-Ti(3)	125.0(2)	C(92)-C(91)-C(9)	106.9(4)
O(9)-C(9)-C(91)	113.4(3)		
C(111)-C(112)	1.356(9)	C(113)-C(11A)	2.00(4)
C(111)-C(116)	1.376(8)	C(114)-C(115)	1.424(17)
C(111)-C(117)	1.467(10)	C(11A)-C(115)	0.95(3)
C(112)-C(113)	1.359(14)	C(115)-C(116)	1.385(11)
C(113)-C(114)	1.266(16)		
C(112)-C(111)-C(116)	119.9(7)	C(113)-C(114)-C(115)	116.3(10)
C(112)-C(111)-C(117)	121.2(8)	C(115)-C(11A)-C(113)	95(2)
C(116)-C(111)-C(117)	118.9(6)	C(11A)-C(115)-C(116)	153(2)
C(111)-C(112)-C(113)	121.0(9)	C(116)-C(115)-C(114)	123.1(11)
C(114)-C(113)-C(112)	123.7(8)	C(111)-C(116)-C(115)	115.9(7)
C(112)-C(113)-C(11A)	114.0(9)		

---

—  
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
1/2 + X, - Y, 1/2 + Z



Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for the expression:

$$\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$$

E.s.ds are in parentheses.

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ti(1)	212(3)	215(3)	205(3)	15(2)	40(2)	31(2)
Ti(2)	241(3)	224(3)	178(3)	-8(2)	3(2)	-25(2)
Ti(3)	253(3)	200(3)	235(3)	26(2)	48(2)	8(2)
Cl(4)	212(4)	258(4)	233(4)	1(3)	18(3)	25(3)
O(1)	297(14)	269(13)	315(14)	0(10)	61(11)	-36(10)
C(1)	268(19)	400(20)	400(20)	-22(18)	42(17)	-37(17)
C(11)	450(30)	630(30)	400(20)	70(20)	20(20)	-250(20)
C(12)	370(30)	1210(60)	850(50)	180(40)	-70(30)	-380(30)
C(14)	1010(60)	450(30)	1170(60)	-20(40)	-60(50)	-330(40)
O(2)	304(13)	335(14)	245(13)	-39(11)	-20(10)	-45(11)
C(2)	350(20)	390(20)	275(19)	-33(16)	0(16)	-16(17)
C(21)	280(20)	490(20)	274(19)	-80(17)	-23(15)	-24(17)
C(22)	550(30)	820(40)	450(30)	130(30)	-150(20)	70(30)
C(23)	530(30)	910(40)	510(30)	-330(30)	-20(20)	-160(30)
C(24)	400(30)	920(40)	480(30)	-160(30)	80(20)	0(30)
O(3)	349(14)	255(13)	233(13)	-14(10)	25(11)	28(11)
C(3)	303(19)	360(20)	320(20)	7(17)	13(15)	46(16)
C(31)	480(20)	350(20)	310(20)	11(17)	105(18)	104(18)
C(32)	570(30)	530(30)	580(30)	50(20)	160(20)	250(20)
C(33)	730(40)	290(20)	900(40)	0(30)	300(30)	50(20)
C(34)	810(40)	830(40)	370(30)	-140(30)	110(30)	400(30)
O(4)	246(12)	201(11)	229(12)	27(9)	14(9)	-8(10)
C(4)	238(18)	251(17)	293(18)	57(15)	21(14)	-8(14)
C(41)	330(19)	257(18)	295(19)	70(15)	29(15)	-67(15)
C(42)	690(40)	660(30)	470(30)	10(30)	-80(30)	-430(30)
C(43)	550(30)	350(20)	750(40)	230(20)	160(30)	-20(20)
C(44)	510(30)	520(30)	710(40)	100(30)	340(30)	-20(20)
O(5)	254(12)	272(13)	213(12)	-1(10)	43(10)	9(10)
C(5)	284(19)	380(20)	235(19)	-12(15)	8(15)	67(16)
C(51)	289(19)	430(20)	217(18)	0(16)	-10(15)	24(17)
C(52)	1030(50)	780(40)	350(30)	-250(30)	-90(30)	410(40)
C(53)	530(30)	570(30)	300(20)	20(19)	-90(20)	100(20)
C(54)	520(30)	1620(80)	420(30)	390(40)	-40(30)	-420(40)
O(6)	342(14)	261(12)	331(14)	84(11)	40(11)	36(11)
C(61)	470(30)	590(30)	560(30)	90(20)	-60(20)	260(20)
C(62)	2170(140)	1550(100)	990(70)	-80(70)	-130(80)	1460(110)
O(7)	265(14)	511(18)	419(17)	142(14)	123(12)	125(12)
C(71)	310(20)	500(30)	540(30)	-120(20)	-56(19)	95(19)
C(72)	570(30)	880(40)	550(30)	-250(30)	-90(30)	130(30)
O(8)	260(12)	224(12)	247(12)	-29(10)	53(10)	22(10)
C(8)	420(20)	275(19)	330(20)	-88(16)	50(17)	-35(16)
C(81)	900(40)	240(20)	410(20)	-104(18)	110(30)	50(20)
C(82)	1370(70)	470(30)	640(40)	-330(30)	120(40)	-180(40)
C(83)	880(50)	1030(60)	1360(80)	-690(60)	390(50)	180(50)
O(9)	253(12)	275(13)	188(12)	15(10)	42(10)	2(10)
C(9)	278(19)	340(20)	238(18)	26(15)	89(15)	31(15)
C(91)	420(20)	420(20)	218(19)	23(16)	95(16)	-27(18)

C(92)	510(30)	730(30)	350(20)	-10(20)	220(20)	-10(20)
C(93)	800(40)	670(40)	400(30)	280(20)	230(30)	230(30)
C(94)	700(40)	920(40)	250(20)	-110(20)	100(20)	-300(30)
O(99)	184(11)	239(12)	210(12)	27(9)	3(9)	5(9)
C(111)	600(30)	510(30)	610(30)	100(20)	60(30)	30(20)
C(112)	1040(60)	810(50)	1140(60)	400(40)	820(50)	380(40)
C(113)	550(40)	950(60)	1620(100)	450(60)	440(50)	90(40)
C(115)	920(60)	770(50)	1440(90)	320(50)	-100(60)	-240(50)
C(116)	640(30)	620(30)	420(30)	50(20)	100(20)	-120(30)
C(117)	1140(60)	820(50)	740(50)	30(40)	-180(40)	-150(50)

---

Table 4. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). All hydrogen atoms were included in idealised positions with  $U(\text{iso})$ 's set at  $1.2 \cdot U(\text{eq})$  or, for the methyl group hydrogen atoms,  $1.5 \cdot U(\text{eq})$  of the parent carbon atoms.

	x	y	z	U(iso)	S.o.f.#
H(1A)	10371	3806	4641	43	
H(1B)	10266	4337	5525	43	
H(12A)	12055	5522	4746	123	
H(12B)	11813	4401	4594	123	
H(12C)	11781	4880	5515	123	
H(13A)	10490	6308	3643	65	0.54(4)
H(13B)	9906	5356	3460	65	0.54(4)
H(13C)	10909	5326	3339	65	0.54(4)
H(13D)	10627	5853	3340	65	0.46(4)
H(13E)	10067	4884	3377	65	0.46(4)
H(13F)	11095	4817	3419	65	0.46(4)
H(14A)	10811	6755	4915	134	
H(14B)	10589	6118	5709	134	
H(14C)	9853	6348	4933	134	
H(2A)	6453	91	3253	41	
H(2B)	6886	607	2503	41	
H(22A)	5703	2340	2174	93	
H(22B)	4996	1849	1481	93	
H(22C)	6003	1681	1427	93	
H(23A)	5328	-645	2203	98	
H(23B)	5786	-159	1454	98	
H(23C)	4777	9	1492	98	
H(24A)	4987	1551	3365	90	
H(24B)	4852	399	3379	90	
H(24C)	4286	1047	2674	90	
H(3A)	9341	319	4955	39	
H(3B)	9663	822	4136	39	
H(32A)	10631	-524	3875	82	
H(32B)	10310	-1628	3888	82	
H(32C)	10400	-995	4747	82	
H(33A)	8844	-1407	4910	94	
H(33B)	8732	-2002	4030	94	
H(33C)	8085	-1130	4170	94	
H(34A)	9436	-84	2697	100	
H(34B)	8451	-316	2807	100	
H(34C)	9100	-1184	2664	100	
H(4A)	7829	717	6431	31	
H(4B)	7879	179	5538	31	
H(42A)	5672	-727	5239	93	
H(42B)	6536	-690	4789	93	
H(42C)	5968	271	4842	93	
H(43A)	6578	-1428	6584	82	
H(43B)	7393	-830	7029	82	
H(43C)	7434	-1347	6125	82	
H(44A)	5620	79	6667	84	
H(44B)	5916	1093	6298	84	

H(44C)	6450	632	7136	84	
H(5A)	9092	2581	7564	36	
H(5B)	8701	1506	7491	36	
H(52A)	7832	3633	8473	110	
H(52B)	8856	3673	8737	110	
H(52C)	8236	3382	9432	110	
H(53A)	9078	1823	9750	71	
H(53B)	9703	2146	9068	71	
H(53C)	9241	1106	8986	71	
H(54A)	7066	1968	8346	129	
H(54B)	7465	1709	9306	129	
H(54C)	7622	997	8537	129	
H(6A)	7898	5722	2973	47	0.614(9)
H(6B)	7845	6349	3821	47	0.614(9)
H(62A)	5869	6308	4037	239	0.614(9)
H(62B)	6171	7324	3678	239	0.614(9)
H(62C)	6835	6685	4304	239	0.614(9)
H(62D)	5869	6308	4037	239	0.386(9)
H(62E)	6171	7324	3678	239	0.386(9)
H(62F)	6835	6685	4304	239	0.386(9)
H(63A)	6982	6912	2005	177	0.614(9)
H(63B)	7229	7517	2869	177	0.614(9)
H(63C)	6247	7474	2432	177	0.614(9)
H(64A)	6538	5177	2121	134	0.614(9)
H(64B)	5637	5687	2231	134	0.614(9)
H(64C)	6014	4857	2886	134	0.614(9)
H(65A)	6296	4877	3838	43	0.386(9)
H(65B)	6702	4558	2993	43	0.386(9)
H(67A)	7286	5804	2098	78	0.386(9)
H(67B)	7877	6344	2858	78	0.386(9)
H(67C)	7196	6952	2224	78	0.386(9)
H(68A)	5267	5921	2956	95	0.386(9)
H(68B)	5700	5499	2164	95	0.386(9)
H(68C)	5543	6643	2242	95	0.386(9)
H(7A)	5969	4325	5347	50	0.569(9)
H(7B)	5687	4487	6284	50	0.569(9)
H(72A)	5241	2252	5011	102	0.569(9)
H(72B)	5230	3125	4338	102	0.569(9)
H(72C)	4345	2611	4501	102	0.569(9)
H(72D)	5241	2252	5011	102	0.431(9)
H(72E)	5230	3125	4338	102	0.431(9)
H(72F)	4345	2611	4501	102	0.431(9)
H(73A)	3700	4157	4867	108	0.569(9)
H(73B)	4558	4635	4592	108	0.569(9)
H(73C)	4239	4923	5485	108	0.569(9)
H(74A)	4780	2581	6509	78	0.569(9)
H(74B)	3834	2864	6065	78	0.569(9)
H(74C)	4368	3608	6709	78	0.569(9)
H(75A)	5324	3614	6803	52	0.431(9)
H(75B)	5202	2528	6442	52	0.431(9)
H(76A)	4741	4901	4832	130	0.431(9)
H(76B)	5708	4636	5227	130	0.431(9)
H(76C)	5042	5048	5833	130	0.431(9)
H(77A)	3488	3852	5242	134	0.431(9)
H(77B)	3844	4018	6229	134	0.431(9)
H(77C)	3694	2939	5863	134	0.431(9)

H(8A)	9051	4815	6281	41	
H(8B)	8566	4291	6992	41	
H(8C)	8842	5745	7933	124	
H(8D)	8576	6808	7581	124	
H(8E)	9336	6229	7209	124	
H(8F)	6829	5249	6661	160	
H(8G)	7036	6159	7285	160	
H(8H)	7359	5097	7590	160	
H(8I)	7709	6475	5559	68	0.47(2)
H(8J)	8690	6114	5615	68	0.47(2)
H(8K)	8454	7041	6154	68	0.47(2)
H(8L)	7137	6196	5793	89	0.53(2)
H(8M)	8058	6131	5449	89	0.53(2)
H(8N)	7856	7007	6061	89	0.53(2)
H(9A)	9258	2134	3290	34	
H(9B)	9469	3270	3383	34	
H(92A)	9864	2117	1923	77	
H(92B)	10066	3255	2018	77	
H(92C)	9521	2847	1164	77	
H(93A)	8288	4036	1375	92	
H(93B)	8873	4435	2209	92	
H(93C)	7914	4055	2275	92	
H(94A)	8340	1499	1967	94	
H(94B)	7984	2226	1212	94	
H(94C)	7579	2244	2096	94	
H(112)	7206	8914	11139	113	
H(113)	6013	8063	10531	122	
H(114)	5792	7701	9132	56	0.54(3)
H(115)	6946	8036	8293	128	
H(116)	8209	8881	8874	67	
H(11A)	8438	10206	10611	139	
H(11B)	9032	9555	10078	139	
H(11C)	8838	9208	11005	139	

---

# - site occupancy, if different from 1.

Table 5. Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.

O(6)-Ti(3)-O(1)-C(1)	-175.4(5)	O(9)-Ti(3)-O(6)-C(65)	59.8(8)
O(99)-Ti(3)-O(1)-C(1)	3.3(7)	Ti(1)-Ti(3)-O(6)-C(65)	-52.5(8)
O(8)-Ti(3)-O(1)-C(1)	77.7(5)	Ti(2)-Ti(3)-O(6)-C(65)	18.3(8)
O(9)-Ti(3)-O(1)-C(1)	-69.8(5)	O(1)-Ti(3)-O(6)-C(6)	9.6(7)
Cl(4)-Ti(3)-O(1)-C(1)	4.8(5)	O(99)-Ti(3)-O(6)-C(6)	-169.9(7)
Ti(1)-Ti(3)-O(1)-C(1)	42.8(5)	O(8)-Ti(3)-O(6)-C(6)	112.7(7)
Ti(2)-Ti(3)-O(1)-C(1)	-35.3(5)	O(9)-Ti(3)-O(6)-C(6)	-93.0(7)
Ti(3)-O(1)-C(1)-C(11)	175.9(4)	Ti(1)-Ti(3)-O(6)-C(6)	154.7(7)
O(1)-C(1)-C(11)-C(14)	64.3(6)	Ti(2)-Ti(3)-O(6)-C(6)	-134.5(7)
O(1)-C(1)-C(11)-C(13)	-47.7(9)	C(65)-O(6)-C(6)-C(61)	16.4(7)
O(1)-C(1)-C(11)-C(12)	-175.0(4)	Ti(3)-O(6)-C(6)-C(61)	177.1(4)
O(1)-C(1)-C(11)-C(13A)	-67.8(8)	O(6)-C(6)-C(61)-C(62)	81.7(9)
O(3)-Ti(2)-O(2)-C(2)	5.0(4)	O(6)-C(6)-C(61)-C(64)	-59.3(9)
O(99)-Ti(2)-O(2)-C(2)	-175.2(4)	O(6)-C(6)-C(61)-C(67)	-143.4(9)
O(4)-Ti(2)-O(2)-C(2)	-97.7(4)	O(6)-C(6)-C(61)-C(68)	-58(2)
O(9)-Ti(2)-O(2)-C(2)	107.3(4)	O(6)-C(6)-C(61)-C(63)	-177.6(8)
Ti(1)-Ti(2)-O(2)-C(2)	-139.1(4)	O(6)-C(6)-C(61)-C(65)	-14.5(6)
Ti(3)-Ti(2)-O(2)-C(2)	149.3(4)	C(6)-O(6)-C(65)-C(61)	-14.9(6)
Ti(2)-O(2)-C(2)-C(21)	179.4(3)	Ti(3)-O(6)-C(65)-C(61)	179.7(3)
O(2)-C(2)-C(21)-C(24)	-59.3(5)	C(62)-C(61)-C(65)-O(6)	-82.9(9)
O(2)-C(2)-C(21)-C(23)	-179.0(4)	C(64)-C(61)-C(65)-O(6)	149.0(10)
O(2)-C(2)-C(21)-C(22)	61.7(5)	C(67)-C(61)-C(65)-O(6)	62.5(10)
O(2)-Ti(2)-O(3)-C(3)	175.0(5)	C(6)-C(61)-C(65)-O(6)	14.8(6)
O(99)-Ti(2)-O(3)-C(3)	-4.6(7)	C(68)-C(61)-C(65)-O(6)	178.0(9)
O(4)-Ti(2)-O(3)-C(3)	-78.6(5)	C(63)-C(61)-C(65)-O(6)	67(3)
O(9)-Ti(2)-O(3)-C(3)	67.5(5)	O(5)-Ti(1)-O(7)-C(75)	-86(2)
Cl(4)-Ti(2)-O(3)-C(3)	-6.1(5)	O(99)-Ti(1)-O(7)-C(75)	94(2)
Ti(1)-Ti(2)-O(3)-C(3)	-43.3(5)	O(8)-Ti(1)-O(7)-C(75)	170(2)
Ti(3)-Ti(2)-O(3)-C(3)	32.7(5)	O(4)-Ti(1)-O(7)-C(75)	17(2)
Ti(2)-O(3)-C(3)-C(31)	177.0(3)	Ti(3)-Ti(1)-O(7)-C(75)	129(2)
O(3)-C(3)-C(31)-C(34)	54.9(5)	Ti(2)-Ti(1)-O(7)-C(75)	60(2)
O(3)-C(3)-C(31)-C(32)	175.3(4)	O(5)-Ti(1)-O(7)-C(7)	137.4(5)
O(3)-C(3)-C(31)-C(33)	-65.8(5)	O(99)-Ti(1)-O(7)-C(7)	-43.2(5)
Ti(2)-O(4)-C(4)-C(41)	-118.9(3)	O(8)-Ti(1)-O(7)-C(7)	33.3(5)
Ti(1)-O(4)-C(4)-C(41)	109.3(3)	O(4)-Ti(1)-O(7)-C(7)	-119.7(5)
O(4)-C(4)-C(41)-C(44)	-62.4(5)	Ti(3)-Ti(1)-O(7)-C(7)	-7.8(5)
O(4)-C(4)-C(41)-C(43)	178.7(4)	Ti(2)-Ti(1)-O(7)-C(7)	-77.4(5)
O(4)-C(4)-C(41)-C(42)	59.0(5)	C(75)-O(7)-C(7)-C(71)	-37.6(7)
O(7)-Ti(1)-O(5)-C(5)	177.5(5)	Ti(1)-O(7)-C(7)-C(71)	132.2(5)
O(99)-Ti(1)-O(5)-C(5)	-0.6(7)	O(7)-C(7)-C(71)-C(73)	-173.1(7)
O(8)-Ti(1)-O(5)-C(5)	-78.2(5)	O(7)-C(7)-C(71)-C(77)	112.9(15)
O(4)-Ti(1)-O(5)-C(5)	69.9(5)	O(7)-C(7)-C(71)-C(75)	36.6(6)
Cl(4)-Ti(1)-O(5)-C(5)	-4.5(5)	O(7)-C(7)-C(71)-C(74)	62.6(7)
Ti(3)-Ti(1)-O(5)-C(5)	-43.1(6)	O(7)-C(7)-C(71)-C(76)	-169.4(11)
Ti(2)-Ti(1)-O(5)-C(5)	36.5(6)	O(7)-C(7)-C(71)-C(72)	-60.7(7)
Ti(1)-O(5)-C(5)-C(51)	174.5(4)	C(7)-O(7)-C(75)-C(71)	39.2(7)
O(5)-C(5)-C(51)-C(54)	55.9(6)	Ti(1)-O(7)-C(75)-C(71)	-104(2)
O(5)-C(5)-C(51)-C(53)	176.0(4)	C(73)-C(71)-C(75)-O(7)	-104.7(15)
O(5)-C(5)-C(51)-C(52)	-66.6(5)	C(77)-C(71)-C(75)-O(7)	-178.5(10)
O(1)-Ti(3)-O(6)-C(65)	162.4(7)	C(74)-C(71)-C(75)-O(7)	169.9(11)
O(99)-Ti(3)-O(6)-C(65)	-17.1(8)	C(7)-C(71)-C(75)-O(7)	-38.8(6)
O(8)-Ti(3)-O(6)-C(65)	-94.5(7)	C(76)-C(71)-C(75)-O(7)	-61.1(11)

C(72)-C(71)-C(75)-O(7)	62.4(9)	C(117)-C(111)-C(112)-C(113)	-179.5(7)
Ti(1)-O(8)-C(8)-C(81)	-119.7(3)	C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	-1.8(13)
Ti(3)-O(8)-C(8)-C(81)	109.4(4)	C(111)-C(112)-C(113)-C(11A)	4.2(12)
O(8)-C(8)-C(81)-C(8A)	-45.4(9)	C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	4.3(14)
O(8)-C(8)-C(81)-C(83)	63.4(6)	C(11A)-C(113)-C(114)-C(115)	-26(4)
O(8)-C(8)-C(81)-C(82)	-179.0(4)	C(113)-C(11A)-C(115)-C(116)	19(5)
O(8)-C(8)-C(81)-C(84)	-74.4(7)	C(113)-C(11A)-C(115)-C(114)	-10.9(19)
Ti(2)-O(9)-C(9)-C(91)	108.4(3)	C(113)-C(114)-C(115)-C(11A)	161(3)
Ti(3)-O(9)-C(9)-C(91)	-117.5(3)	C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	-3.6(14)
O(9)-C(9)-C(91)-C(93)	60.2(5)	C(112)-C(111)-C(116)-C(115)	2.3(9)
O(9)-C(9)-C(91)-C(94)	-61.3(5)	C(117)-C(111)-C(116)-C(115)	-179.9(7)
O(9)-C(9)-C(91)-C(92)	179.4(4)	C(11A)-C(115)-C(116)-C(111)	-18(5)
C(116)-C(111)-C(112)-C(113)	-1.8(10)	C(114)-C(115)-C(116)-C(111)	0.3(11)

---

—

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 $1/2 + X, -Y, 1/2 + Z$

### Crystal structure analysis of $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_6\cdot\text{C}_7\text{H}_8$

Crystal data:  $\text{C}_{45}\text{H}_{99}\text{ClO}_{10}\text{Ti}_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $M = 1071.52$ . Monoclinic, space group Pn (no. 7),  $a = 15.2819(9)$ ,  $b = 13.4787(8)$ ,  $c = 15.4311(10)$  Å,  $\beta = 97.214(2)^\circ$ ,  $V = 3153.3(3)$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.129$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1164$ ,  $T = 100(2)$  K,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.460$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$  Å.

Crystals are colourless plates. From a sample under oil, one, ca 0.75x 0.55 x 0.35 mm, was mounted on a Micro-mount and fixed in the cold nitrogen stream on a Bruker Diffraction D8 Venture/Photon 100-CMOS diffractometer, equipped with Mo-K $\alpha$  radiation and graphite monochromator. Intensity data were measured by thin-slice  $\phi$ - and  $\omega$ -scans. Total no. of reflections recorded, to  $\theta_{\text{max}} = 25.242^\circ$ , was 113847 of which 11747 were unique ( $R_{\text{int}} = 0.082$ ); 11571 were 'observed' with  $I > 2\sigma_I$ .

Data were processed using the APEX2 (1) program. The structure was determined by the direct methods routines in the SHELXS program (2A) and refined by full-matrix least-squares methods, on  $F^2$ 's, in SHELXL (2B). Disorder in five of the isopropyl groups was resolved. All the non-hydrogen atoms in fully occupied sites were refined with anisotropic thermal parameters, and the disordered carbon atoms were refined isotropically. Hydrogen atoms were included in idealised positions and their  $U_{\text{iso}}$  values were set to ride on the  $U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$  values of the parent carbon atoms. At the conclusion of the refinement,  $wR_2 = 0.100$  and  $R_1 = 0.039$  (2B) for all 8464 reflections weighted  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0537P)^2 + 1.970P]^{-1}$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; for the 'observed' data only,  $R_1 = 0.038$ .

In the final difference map, the highest peak (ca 0.65 eÅ<sup>-3</sup>) was near the H (11B) atom.

Scattering factors for neutral atoms were taken from reference (3). Computer programs used in this analysis have been noted above, and were run through WinGX (4) at the Universidade Federal do Paraná.

#### References

- (1) APEX2 Programs, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2010)



- (2) G. M. Sheldrick, SHELX-2013 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), *Acta Cryst.* (2008) **A64**, 112-122.
- (3) '*International Tables for X-ray Crystallography*', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
- (4) L. J. Farrugia, (2012) *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

### Legends for Figures

Figure 1. View of a molecule of  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_3(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_6\text{C}_7\text{H}_8$ , indicating the atom numbering scheme. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Figure 2. The planar arrangement of the four metal atoms with the bridging tripodal ligands.

### Notes on the structure

Three titanium centres are arranged approximately trigonally about. Each titanium atom is coordinated by four isopentoxo ligands, one oxygen atom ( $\mu_3\text{-O}$ ) and one chlorine atom. Each of these latter oxygen atom, isopentoxo ligands and chlorine thus bridges the titanium atoms. The coordination patterns for the titanium centres are approximately octahedral.

Dados Cristalográficos para o produto **IIID** -  $[(\text{THF})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{FeCl}_4]$

Crystal data and structure refinement for  $[(\text{THF})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{FeCl}_4)$

---

Identification code	SG397
Elemental formula	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Fe Cl <sub>4</sub>
Formula weight	848.32
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 <sub>1</sub> /a 1
Unit cell dimensions	a = 23.4818(15) Å    α = 90 ° b = 12.2870(8) Å    β = 90 ° c = 12.6206(8) Å    γ = 90 °
Volume	3641.3(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.547 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	1748
Absorption coefficient	1.727 mm <sup>-1</sup>
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal colour, shape	yellow block
Crystal size	0.367 x 0.30 x 0.209 mm
Crystal mounting:	on a Micro-mount, in oil, fixed in cold N <sub>2</sub> stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	2.892 to 27.499 °
Limiting indices	-30 ≤ h ≤ 30, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.746 and 0.647

Reflections collected (not including absences) 147366

No. of unique reflections 8345 [R(int) for equivalents = 0.038]

No. of 'observed' reflections ( $I > 2\sigma_I$ ) 7834

Structure determined by: direct methods, in SHELXS

Refinement: Full-matrix least-squares on  $F^2$ , in SHELXL

Data / restraints / parameters 8345 / 0 / 367

Goodness-of-fit on  $F^2$  1.085

Final R indices ('observed' data)  $R_1 = 0.029$ ,  $wR_2 = 0.065$

Final R indices (all data)  $R_1 = 0.033$ ,  $wR_2 = 0.068$

Reflections weighted:

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0273P)^2 + 3.409P]^{-1}$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Extinction coefficient n/a

Largest diff. peak and hole 0.45 and -0.31 e.Å<sup>-3</sup>

Location of largest difference peak close to Fe(2)

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^5$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.

	x	y	z	U(eq)	S.o.f.#
Fe(1)	42238(2)	77771(2)	25692(3)	202(1)	
Fe(2)	52618(2)	63312(2)	25486(3)	201(1)	
Cl(11)	44705(3)	63432(5)	12866(5)	264(1)	
Cl(12)	45652(3)	65189(5)	39923(5)	266(1)	
Cl(13)	52200(2)	83901(4)	24360(6)	247(1)	
O(11)	33691(7)	71492(13)	25674(17)	252(3)	
C(111)	32348(13)	61370(20)	31160(20)	335(6)	
C(112)	26423(14)	58680(30)	27880(30)	428(8)	
C(113)	26243(13)	62550(30)	16540(30)	380(7)	

C(114)	30095(13)	72390(30)	16480(30)	406(8)	
O(12)	40080(9)	89681(18)	14106(18)	353(5)	
C(121)	40615(17)	101220(30)	16810(40)	547(10)	
C(122)	42310(20)	107140(30)	7180(40)	701(13)	
C(123)	40330(20)	99730(40)	-1450(40)	900(20)	
C(124)	41480(17)	88270(30)	3000(30)	500(9)	
O(13)	39625(9)	88941(17)	37531(18)	333(5)	
C(131)	43358(15)	92960(30)	45710(30)	509(10)	
C(132)	39578(17)	96490(30)	54620(30)	486(9)	
C(133)	34296(14)	100180(30)	48810(30)	457(8)	
C(134)	33791(12)	91760(20)	40150(20)	315(6)	
O(21)	58772(8)	62624(16)	12999(16)	271(4)	
C(211)	64110(12)	68550(30)	13390(20)	318(6)	
C(212)	66978(13)	66910(30)	2690(20)	301(6)	
C(213)	63348(13)	58280(30)	-2690(20)	355(6)	
C(214)	57598(12)	60340(20)	2030(20)	319(6)	
O(22)	59483(8)	63244(15)	36207(16)	249(4)	
C(221)	62074(13)	72760(20)	40890(30)	344(7)	
C(222)	67862(14)	68970(30)	44160(30)	363(7)	
C(223)	66651(16)	57660(30)	48060(30)	458(8)	
C(224)	62111(15)	53650(20)	40540(30)	455(9)	
O(23)	52618(7)	45713(13)	25781(19)	304(4)	
C(231)	48071(12)	39610(20)	30940(30)	410(8)	
C(232)	49341(15)	27760(30)	28910(40)	554(11)	0.804(17)
C(233)	55610(19)	27780(30)	25840(50)	369(14)	0.804(17)
C(234)	56232(15)	38260(30)	19980(30)	422(7)	0.804(17)
C(235)	49341(15)	27760(30)	28910(40)	554(11)	0.196(17)*
C(236)	53760(120)	27270(170)	21500(200)	470(60)	0.196(17)*
C(237)	56232(15)	38260(30)	19980(30)	422(7)	0.196(17)*
Fe(3)	24546(2)	20911(3)	24454(3)	251(1)	

Cl(31)	33483(3)	25409(7)	27039(6)	393(2)
Cl(32)	20140(3)	20385(7)	39797(6)	416(2)
Cl(33)	20318(4)	33023(8)	14575(7)	487(2)
Cl(34)	24143(4)	4930(8)	16855(9)	584(3)

---

# - site occupancy, if different from 1.

\* - U(iso) ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ )

Table 2. Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.

---

Fe(1)-O(13)	2.119(2)	Fe(2)-O(22)	2.1046(19)
Fe(1)-O(12)	2.130(2)	Fe(2)-O(21)	2.1398(19)
Fe(1)-O(11)	2.1502(16)	Fe(2)-O(23)	2.1627(16)
Fe(1)-Cl(11)	2.4617(7)	Fe(2)-Cl(11)	2.4474(7)
Fe(1)-Cl(13)	2.4631(6)	Fe(2)-Cl(12)	2.4595(8)
Fe(1)-Cl(12)	2.5017(7)	Fe(2)-Cl(13)	2.5357(6)
O(13)-Fe(1)-O(12)	88.29(8)	O(12)-Fe(1)-Cl(12)	173.58(6)
O(13)-Fe(1)-O(11)	87.87(8)	O(11)-Fe(1)-Cl(12)	94.48(5)
O(12)-Fe(1)-O(11)	91.36(7)	Cl(11)-Fe(1)-Cl(12)	87.39(2)
O(13)-Fe(1)-Cl(11)	174.32(7)	Cl(13)-Fe(1)-Cl(12)	86.20(2)
O(12)-Fe(1)-Cl(11)	95.53(7)	O(22)-Fe(2)-O(21)	87.48(7)
O(11)-Fe(1)-Cl(11)	87.83(5)	O(22)-Fe(2)-O(23)	89.14(7)
O(13)-Fe(1)-Cl(13)	97.18(6)	O(21)-Fe(2)-O(23)	88.47(8)
O(12)-Fe(1)-Cl(13)	88.23(6)	O(22)-Fe(2)-Cl(11)	179.40(6)
O(11)-Fe(1)-Cl(13)	174.91(6)	O(21)-Fe(2)-Cl(11)	91.93(6)
Cl(11)-Fe(1)-Cl(13)	87.16(2)	O(23)-Fe(2)-Cl(11)	90.99(6)
O(13)-Fe(1)-Cl(12)	89.24(6)	O(22)-Fe(2)-Cl(12)	91.92(6)

O(21)-Fe(2)-Cl(12)	176.82(6)	O(21)-Fe(2)-Cl(13)	91.39(6)
O(23)-Fe(2)-Cl(12)	94.64(6)	O(23)-Fe(2)-Cl(13)	176.85(6)
Cl(11)-Fe(2)-Cl(12)	88.66(2)	Cl(11)-Fe(2)-Cl(13)	85.88(2)
O(22)-Fe(2)-Cl(13)	93.99(5)	Cl(12)-Fe(2)-Cl(13)	85.54(2)
Fe(2)-Cl(11)-Fe(1)	75.82(2)	Fe(1)-Cl(13)-Fe(2)	74.212(17)
Fe(2)-Cl(12)-Fe(1)	74.88(2)		
Fe(3)-Cl(33)	2.1806(9)	Fe(3)-Cl(31)	2.1945(7)
Fe(3)-Cl(34)	2.1872(9)	Fe(3)-Cl(32)	2.1965(9)
Cl(33)-Fe(3)-Cl(34)	110.02(4)	Cl(33)-Fe(3)-Cl(32)	108.04(4)
Cl(33)-Fe(3)-Cl(31)	110.40(4)	Cl(34)-Fe(3)-Cl(32)	109.86(4)
Cl(34)-Fe(3)-Cl(31)	109.43(4)	Cl(31)-Fe(3)-Cl(32)	109.08(3)
O(11)-C(114)	1.440(4)	O(21)-C(214)	1.440(3)
O(11)-C(111)	1.458(3)	O(21)-C(211)	1.451(3)
C(111)-C(112)	1.489(4)	C(211)-C(212)	1.522(4)
C(112)-C(113)	1.509(5)	C(212)-C(213)	1.520(4)
C(113)-C(114)	1.510(4)	C(213)-C(214)	1.497(4)
O(12)-C(124)	1.450(5)	O(22)-C(224)	1.439(3)
O(12)-C(121)	1.464(4)	O(22)-C(221)	1.444(3)
C(121)-C(122)	1.471(6)	C(221)-C(222)	1.495(4)
C(122)-C(123)	1.494(7)	C(222)-C(223)	1.502(5)
C(123)-C(124)	1.540(5)	C(223)-C(224)	1.510(4)
O(13)-C(131)	1.441(4)	O(23)-C(234)	1.448(4)
O(13)-C(134)	1.451(3)	O(23)-C(231)	1.458(3)
C(131)-C(132)	1.497(6)	C(231)-C(232)	1.508(4)
C(132)-C(133)	1.511(5)	C(232)-C(233)	1.522(5)
C(133)-C(134)	1.509(4)	C(233)-C(234)	1.493(5)

C(114)-O(11)-C(111)	108.7(2)	C(214)-O(21)-C(211)	107.2(2)
C(114)-O(11)-Fe(1)	121.39(17)	C(214)-O(21)-Fe(2)	125.93(16)
C(111)-O(11)-Fe(1)	120.51(15)	C(211)-O(21)-Fe(2)	122.58(16)
O(11)-C(111)-C(112)	105.1(2)	O(21)-C(211)-C(212)	106.6(2)
C(111)-C(112)-C(113)	102.7(3)	C(213)-C(212)-C(211)	103.9(2)
C(112)-C(113)-C(114)	103.9(3)	C(214)-C(213)-C(212)	102.2(2)
O(11)-C(114)-C(113)	106.6(2)	O(21)-C(214)-C(213)	104.0(2)
C(124)-O(12)-C(121)	108.7(3)	C(224)-O(22)-C(221)	109.1(2)
C(124)-O(12)-Fe(1)	121.8(2)	C(224)-O(22)-Fe(2)	125.18(17)
C(121)-O(12)-Fe(1)	119.0(2)	C(221)-O(22)-Fe(2)	125.62(16)
O(12)-C(121)-C(122)	108.0(3)	O(22)-C(221)-C(222)	104.1(2)
C(121)-C(122)-C(123)	102.5(3)	C(221)-C(222)-C(223)	101.9(3)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for the expression:  $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$  E.s.ds are in parentheses.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	179(1)	171(1)	255(2)	2(2)	-21(2)	13(1)
Fe(2)	166(1)	186(1)	252(2)	-22(2)	-4(2)	3(1)
Cl(11)	214(3)	299(3)	278(3)	-87(3)	-33(2)	6(2)
Cl(12)	263(3)	279(3)	255(3)	49(2)	23(2)	42(2)
Cl(13)	199(2)	197(2)	345(3)	24(3)	-39(3)	-18(2)
O(11)	214(7)	229(7)	314(9)	19(9)	-25(9)	-14(6)
C(111)	372(15)	303(14)	331(15)	45(12)	-9(12)	-72(12)
C(112)	374(16)	346(15)	570(20)	19(14)	61(14)	-133(13)
C(113)	266(14)	351(16)	522(19)	-1(14)	-72(13)	-5(12)
C(114)	294(15)	433(17)	490(19)	125(14)	-146(14)	-103(13)
O(12)	271(10)	309(11)	478(13)	178(10)	-44(9)	-28(8)
C(121)	520(20)	285(16)	840(30)	176(17)	130(20)	121(15)

C(122) 800(30) 450(20) 850(30) 170(20) 100(30) -70(20)  
 C(123) 1020(40) 810(30) 870(30) 720(30) -600(30) -550(30)  
 C(124) 530(20) 540(20) 431(18) 229(17) -184(17) -185(17)  
 O(13) 241(10) 337(11) 421(12) -172(9) -98(9) 98(8)  
 C(131) 387(18) 480(20) 660(20) -292(18) -246(17) 127(15)  
 C(132) 660(20) 418(19) 380(18) -93(15) -151(17) -56(17)  
 C(133) 381(18) 520(20) 475(19) -213(16) 14(14) 91(15)  
 C(134) 264(13) 356(15) 325(15) -56(12) -15(11) 39(11)  
 O(21) 208(9) 324(10) 281(10) -97(8) 41(8) -76(8)  
 C(211) 217(12) 382(15) 356(15) -103(12) 23(11) -106(12)  
 C(212) 277(13) 326(15) 301(14) -7(12) 38(11) -46(12)  
 C(213) 339(15) 409(16) 316(15) -57(13) 66(12) -76(13)  
 C(214) 283(14) 367(15) 307(14) -56(12) -6(12) -62(12)  
 O(22) 234(9) 193(9) 320(10) -3(7) -54(8) 12(7)  
 C(221) 369(16) 238(14) 425(17) -63(12) -123(13) 6(11)  
 C(222) 374(17) 372(17) 343(16) 6(13) -113(13) -48(13)  
 C(223) 530(20) 342(16) 500(20) 52(15) -273(17) -13(15)  
 C(224) 540(20) 268(15) 560(20) 83(14) -273(17) -18(14)  
 O(23) 203(8) 204(7) 503(12) -53(10) -9(10) 3(6)  
 C(231) 244(14) 249(14) 740(20) 43(14) 3(15) -27(11)  
 C(232) 435(18) 213(14) 1010(30) -3(16) -62(19) -17(13)  
 C(233) 330(20) 245(17) 530(30) -38(18) -110(20) 94(13)  
 C(234) 503(19) 298(15) 466(18) -80(13) 40(15) 86(14)  
 C(235) 435(18) 213(14) 1010(30) -3(16) -62(19) -17(13)  
 C(237) 503(19) 298(15) 466(18) -80(13) 40(15) 86(14)  
  
 Fe(3) 214(2) 278(2) 260(2) -23(2) -29(2) -33(1)  
 Cl(31) 227(3) 567(4) 385(4) 5(3) -32(3) -90(3)  
 Cl(32) 366(4) 575(5) 306(4) -15(3) 43(3) -144(3)  
 Cl(33) 356(4) 566(5) 540(5) 204(4) -80(4) 36(4)



Cl(34) 541(5) 443(5) 768(7) -303(4) -151(5) 41(4)

---

Table 4. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). All hydrogen atoms were included in idealised positions with  $U(\text{iso})$ 's set at  $1.2 \cdot U(\text{eq})$  of the parent carbon atoms.

	x	y	z	U(iso)	S.o.f.#
H(11A)	3258	6234	3877	40	
H(11B)	3496	5564	2907	40	
H(11C)	2366	6251	3221	51	
H(11D)	2571	5092	2835	51	
H(11E)	2240	6450	1448	46	
H(11F)	2765	5698	1176	46	
H(11G)	3238	7253	1008	49	
H(11H)	2786	7902	1680	49	
H(12A)	4346	10218	2230	66	
H(12B)	3701	10399	1942	66	
H(12C)	4640	10819	691	84	
H(12D)	4044	11417	677	84	
H(12E)	4246	10096	-792	108	
H(12F)	3631	10076	-288	108	
H(12G)	3905	8287	-31	60	
H(12H)	4543	8619	208	60	
H(13A)	4559	9905	4311	61	
H(13B)	4594	8728	4804	61	
H(13C)	4127	10241	5861	58	
H(13D)	3875	9050	5938	58	
H(13E)	3099	10010	5341	55	

H(13F)	3478	10743	4589	55	
H(13G)	3172	8543	4264	38	
H(13H)	3184	9474	3403	38	
H(21A)	6650	6577	1904	38	
H(21B)	6342	7623	1465	38	
H(21C)	6700	7361	-137	36	
H(21D)	7087	6441	357	36	
H(21E)	6330	5925	-1031	43	
H(21F)	6469	5101	-104	43	
H(21G)	5576	6649	-136	38	
H(21H)	5517	5399	132	38	
H(22A)	5990	7525	4696	41	
H(22B)	6234	7863	3578	41	
H(22C)	6942	7351	4975	44	
H(22D)	7048	6890	3821	44	
H(22E)	6527	5776	5530	55	
H(22F)	7003	5313	4769	55	
H(22G)	6379	4928	3495	55	
H(22H)	5933	4926	4429	55	
H(23A)	4440	4157	2799	49	
H(23B)	4802	4109	3849	49	
H(23C)	4700	2493	2321	66	0.804(17)
H(23D)	4870	2342	3523	66	0.804(17)
H(23E)	5803	2761	3206	44	0.804(17)
H(23F)	5652	2162	2135	44	0.804(17)
H(23G)	6016	4071	2001	51	0.804(17)
H(23H)	5496	3752	1270	51	0.804(17)
H(23I)	5048	2420	3544	66	0.196(17)
H(23J)	4598	2411	2619	66	0.196(17)
H(23K)	5231	2457	1478	57	0.196(17)

H(23L)	5669	2230	2394	57	0.196(17)
H(23M)	6009	3850	2269	51	0.196(17)
H(23N)	5630	4015	1252	51	0.196(17)

---

# - site occupancy, if different from 1.

Table 5. Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.

---

C(114)-O(11)-C(111)-C(112)	-23.5(3)
Fe(1)-O(11)-C(111)-C(112)	-170.46(19)
O(11)-C(111)-C(112)-C(113)	35.2(3)
C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	-33.6(3)
C(111)-O(11)-C(114)-C(113)	1.9(3)
Fe(1)-O(11)-C(114)-C(113)	148.5(2)
C(112)-C(113)-C(114)-O(11)	20.0(3)
C(124)-O(12)-C(121)-C(122)	0.7(4)
Fe(1)-O(12)-C(121)-C(122)	146.4(3)
O(12)-C(121)-C(122)-C(123)	23.0(5)
C(121)-C(122)-C(123)-C(124)	-37.0(5)
C(121)-O(12)-C(124)-C(123)	-23.4(4)
Fe(1)-O(12)-C(124)-C(123)	-167.8(2)
C(122)-C(123)-C(124)-O(12)	37.4(5)
C(134)-O(13)-C(131)-C(132)	10.9(4)
Fe(1)-O(13)-C(131)-C(132)	-156.7(2)
O(13)-C(131)-C(132)-C(133)	-31.4(4)
C(131)-C(132)-C(133)-C(134)	39.3(4)
C(131)-O(13)-C(134)-C(133)	14.3(4)
Fe(1)-O(13)-C(134)-C(133)	-178.5(2)

C(132)-C(133)-C(134)-O(13) -33.4(4)  
C(214)-O(21)-C(211)-C(212) -16.2(3)  
Fe(2)-O(21)-C(211)-C(212) -174.29(18)  
O(21)-C(211)-C(212)-C(213) -9.1(3)  
C(211)-C(212)-C(213)-C(214) 29.6(3)  
C(211)-O(21)-C(214)-C(213) 35.6(3)  
Fe(2)-O(21)-C(214)-C(213) -167.25(18)  
C(212)-C(213)-C(214)-O(21) -40.2(3)  
C(224)-O(22)-C(221)-C(222) 25.1(3)  
Fe(2)-O(22)-C(221)-C(222) -158.44(19)  
O(22)-C(221)-C(222)-C(223) -38.2(3)  
C(221)-C(222)-C(223)-C(224) 36.9(4)  
C(221)-O(22)-C(224)-C(223) -1.5(4)  
Fe(2)-O(22)-C(224)-C(223) -178.0(2)  
C(222)-C(223)-C(224)-O(22) -22.4(4)  
C(234)-O(23)-C(231)-C(232) 5.2(4)  
Fe(2)-O(23)-C(231)-C(232) 176.5(2)  
O(23)-C(231)-C(232)-C(233) 18.4(4)  
C(231)-C(232)-C(233)-C(234) -34.5(5)  
C(231)-O(23)-C(234)-C(233) -27.2(4)  
Fe(2)-O(23)-C(234)-C(233) 162.3(3)  
C(232)-C(233)-C(234)-O(23) 37.9(4)

---

-

### Crystal structure analysis of $[(\text{THF})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{FeCl}_4]$

*Crystal data:*  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeCl}_4$ ,  $M = 848.32$ . Monoclinic, space group  $P 1 21/a 1$  (no. 14),  $a = 23.4818(15)$ ,  $b = 12.2870(8)$ ,  $c = 12.6206(8)$  Å,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $V = 3641.3(4)$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.547$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1748$ ,  $T = 100(2)$  K,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 17.3$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$  Å.

Crystals are yellow blocks. From a sample under oil, one, ca 0.21 x 0.30 x 0.37 mm, was mounted on a Micro-mount and fixed in the cold nitrogen stream on a Bruker D8 Venture diffractometer, equipped with a Photon 100 CMOS detector, Mo-K $\alpha$  radiation and graphite monochromator. Intensity data were measured by thin-slice  $\omega$ - and  $\phi$ -scans. Total no. of reflections recorded, to  $\theta_{\text{max}} = 25.24^\circ$ , was 147366 of which 8345 were unique ( $R_{\text{int}} = 0.038$ ); 7834 were 'observed' with  $I > 2\sigma_I$ .

Data were processed using the APEX2 (1) program. The structure was determined by the direct methods routines in the SHELXS program (2A) and refined by full-matrix least-squares methods, on  $F^2$ 's, in SHELXL (2B). The cell dimensions correspond to a monoclinic cell with  $B = 90^\circ$ . During the course of refinement, it became apparent that the crystal was twinned, and inclusion of the TWIN and BASF instructions, refinement converged swiftly and satisfactorily. Disorder of one methylene group over two orientations was resolved. The non-hydrogen atoms (except for the minor component of the disordered group) were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were included in idealised positions and their Uiso values were set to ride on the Ueq values of the parent carbon atoms. At the conclusion of the refinement,  $wR_2 = 0.068$  and  $R_1 = 0.033$  (2B) for all 8345 reflections weighted  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0273P)^2 + 3.409P]^{-1}$  with  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; for the 'observed' data only,  $R_1 = 0.029$ .

In the final difference map, the highest peak (ca 0.45 eÅ<sup>-3</sup>) was close to Fe(2).

Scattering factors for neutral atoms were taken from reference (3). Computer programs used in this analysis have been noted above, and were run through WinGX (4) at the Universidade Federal do Paraná.

### References

- (1) Program APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2010).

- (2) G. M. Sheldrick, SHELX-97 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), *Acta Cryst.* (2008) **A64**, 112-122.
- (3) '*International Tables for X-ray Crystallography*', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
- (4) L. J. Farrugia, (2012) *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

### Legends for Figures

Figure 1. View of a molecule of  $[(\text{THF})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{FeCl}_4)$ , indicating the atom numbering scheme. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

### Notes on the structure

After problems in determining the crystal system (monoclinic with an orthorhombic-looking cell) and with twinning were resolved, the refinement process proceeded to convergence and yielded very satisfactory results.

The cationic complex is a dimer of two  $\text{Fe}(\text{THF})_3$  groups bridged by three chloride ligands. The  $\text{FeCl}_4$  anion is quite separate and distinct, and is surrounded by methylene groups at van der Waals' distances.

Dados cristalográficos para o produto **III E** – [Ti(Ocy)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>][FeCl<sub>4</sub>]

Table 1. Crystal data and structure refinement for sg3140

Identification code	SG3140
Empirical formula	C <sub>128</sub> H <sub>232</sub> Cl <sub>16</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>26</sub> Ti <sub>4</sub>
Formula weight	3169.32
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.1573(19) Å   α = 83.949(9) ° b = 27.254(5) Å   β = 87.677(9) ° c = 28.616(6) Å   γ = 89.834(8) °
Volume	7871(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.337 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.882 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3344
Crystal size	0.368 x 0.224 x 0.112 mm
Theta range for data collection	2.848 to 24.999 °
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -32 ≤ k ≤ 32, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected / unique	215961 / 27661 [R <sub>(int)</sub> = 0.1861]
Completeness to theta = 24.999	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5429 and 0.5429
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	27661 / 72 / 1590
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	2.168
Final R indices [I > 2σ <sub>I</sub> ]	R <sub>1</sub> = 0.2103, wR <sub>2</sub> = 0.5648
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.2689, wR <sub>2</sub> = 0.5774
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	4.086 and -1.142 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sg3140 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2391(3)	8238(1)	670(1)	25(1)
O(1)	2047(13)	7728(4)	354(4)	31(3)
O(2)	3994(12)	8106(4)	873(4)	33(3)
O(3)	1399(11)	8068(5)	1216(4)	26(3)
O(4)	2507(11)	8990(4)	873(5)	31(3)
O(5)	649(11)	8600(4)	355(4)	28(3)
O(6)	3337(12)	8595(4)	2(4)	26(3)
C(10)	1922(19)	7198(7)	430(7)	34(5)
C(11)	2380(20)	6973(8)	16(8)	44(5)
C(12)	2330(20)	6409(7)	82(9)	53(6)
C(13)	860(20)	6256(7)	244(8)	44(5)
C(14)	360(20)	6503(8)	664(7)	46(6)
C(15)	514(17)	7062(8)	571(7)	35(5)
C(20)	5275(15)	7928(6)	936(7)	24(4)
C(21)	5390(20)	7394(7)	770(7)	36(5)
C(22)	6811(19)	7186(8)	864(7)	39(5)
C(23)	7130(20)	7187(8)	1372(7)	41(5)
C(24)	6970(20)	7689(8)	1548(7)	41(5)
C(25)	5565(18)	7909(7)	1451(6)	31(4)
C(30)	1591(18)	7884(8)	1674(6)	36(5)
C(31)	1946(18)	7341(7)	1724(6)	32(4)
C(32)	2150(20)	7121(8)	2230(7)	40(5)
C(33)	970(20)	7220(7)	2554(7)	39(5)
C(34)	580(20)	7738(8)	2496(7)	43(5)
C(35)	390(20)	7944(7)	2005(7)	39(5)
C(40)	3530(20)	9346(7)	743(8)	47(6)
C(41)	2950(30)	9824(8)	906(9)	62(7)
C(42)	2350(30)	9628(8)	1394(8)	55(6)
C(43)	1870(30)	9129(8)	1329(8)	54(6)
C(50)	360(20)	9128(8)	214(10)	61(7)
C(51)	-690(20)	9113(10)	-99(7)	53(7)
C(52)	-1561(19)	8670(8)	163(8)	43(5)
C(53)	-510(20)	8294(8)	310(8)	47(5)
C(56)	4777(18)	8625(7)	-80(7)	35(5)
C(60)	2760(30)	8564(11)	-442(7)	78(9)
C(61)	3830(20)	8608(8)	-810(7)	42(5)
C(62)	4975(19)	8821(8)	-580(7)	44(5)
Ti(2)	5776(3)	4074(1)	1777(1)	24(1)
O(7)	5525(13)	4711(5)	1841(5)	36(3)
O(8)	4675(13)	4000(5)	1307(4)	36(3)
O(9)	7388(13)	4104(5)	1480(4)	34(3)
O(10)	6147(11)	3272(4)	1875(4)	26(3)
O(11)	4074(11)	3843(4)	2266(4)	27(3)
O(12)	6675(12)	4045(4)	2461(4)	27(3)
C(70)	4649(18)	5085(6)	1682(6)	28(4)
C(71)	5350(20)	5498(7)	1356(7)	37(5)
C(72)	4430(20)	5904(8)	1183(7)	44(5)
C(73)	3750(30)	6124(7)	1599(9)	65(8)
C(74)	3070(30)	5744(8)	1952(8)	55(6)
C(75)	3990(20)	5330(8)	2109(7)	50(6)
C(80)	4660(19)	3977(8)	822(6)	34(5)
C(81)	4110(18)	4452(7)	596(7)	34(5)



C(82)	3960(20)	4443(8)	61(7)	44(6)
C(83)	3140(20)	3997(7)	-33(7)	34(5)
C(84)	3710(20)	3537(7)	198(7)	40(5)
C(85)	3870(20)	3550(7)	717(7)	36(5)
C(90)	8268(16)	4510(7)	1329(7)	33(5)
C(91)	8258(17)	4630(8)	800(7)	38(5)
C(92)	9210(20)	5041(8)	632(9)	51(6)
C(93)	10600(17)	4863(8)	742(8)	42(5)
C(94)	10670(20)	4737(11)	1258(9)	66(8)
C(95)	9701(19)	4319(9)	1442(8)	49(6)
C(100)	7317(18)	3010(7)	1710(7)	36(5)
C(101)	6860(19)	2691(7)	1366(6)	30(4)
C(102)	5548(18)	2490(6)	1609(8)	36(5)
C(103)	5027(16)	2922(6)	1881(6)	24(4)
C(110)	2755(19)	3917(9)	2126(7)	40(5)
C(111)	1830(20)	3724(9)	2530(8)	51(6)
C(112)	2760(20)	3373(7)	2807(7)	39(5)
C(113)	4058(18)	3605(7)	2745(6)	31(4)
C(120)	7710(20)	3697(9)	2599(7)	46(6)
C(121)	8230(20)	3879(10)	3051(9)	59(7)
C(122)	6960(20)	4169(8)	3246(7)	40(5)
C(123)	6543(19)	4406(8)	2787(6)	36(5)
Ti(3)	740(3)	749(1)	3135(1)	28(1)
O(13)	601(13)	139(5)	2969(5)	36(3)
O(14)	2301(14)	710(5)	3405(4)	41(3)
O(15)	-406(15)	707(5)	3630(5)	46(4)
O(16)	933(12)	1561(4)	3134(4)	32(3)
O(17)	1775(13)	925(5)	2445(4)	33(3)
O(18)	-1008(13)	991(5)	2717(5)	36(3)
C(130)	-390(20)	-246(7)	3089(7)	39(5)
C(131)	160(20)	-622(7)	3468(8)	45(6)
C(132)	-880(30)	-1041(8)	3601(9)	59(7)
C(133)	-1200(30)	-1294(8)	3184(8)	56(6)
C(134)	-1750(30)	-907(10)	2791(9)	67(7)
C(135)	-660(20)	-493(8)	2639(9)	52(6)
C(140)	3440(30)	442(11)	3537(8)	70(8)
C(141)	3420(20)	272(9)	4027(7)	49(6)
C(142)	4560(20)	-18(12)	4188(9)	73(9)
C(143)	5200(50)	-293(17)	3845(14)	141(17)
C(144)	5230(20)	-98(8)	3348(9)	53(6)
C(145)	4050(40)	201(14)	3212(9)	94(11)
C(150)	-600(30)	695(10)	4120(10)	74(8)
C(151)	-930(30)	1180(8)	4281(7)	52(6)
C(152)	-1360(30)	1188(8)	4774(7)	50(6)
C(153)	-2320(40)	800(13)	4978(11)	101(11)
C(154)	-1810(40)	291(10)	4849(9)	81(10)
C(155)	-1330(40)	299(10)	4345(9)	81(9)
C(160)	-73(17)	1923(6)	3030(7)	29(4)
C(161)	430(20)	2407(7)	3147(8)	43(5)
C(162)	1250(20)	2249(7)	3550(7)	38(5)
C(163)	1940(20)	1765(8)	3425(8)	47(6)
C(170)	1940(20)	590(7)	2097(6)	39(5)
C(171)	2540(20)	884(8)	1666(7)	37(5)
C(172)	3560(20)	1210(8)	1886(6)	45(6)
C(173)	2800(20)	1299(7)	2362(7)	38(5)
C(180)	-2270(20)	978(9)	2939(10)	67(7)
C(181)	-3220(30)	1074(11)	2528(11)	79(10)

C(182)	-2340(20)	1368(11)	2164(8)	57(7)
C(183)	-1130(30)	1091(13)	2241(10)	83(10)
Ti(4)	8027(3)	6717(1)	4599(1)	28(1)
O(19)	6933(14)	6732(5)	4126(4)	42(4)
O(20)	7708(13)	7295(5)	4808(4)	37(3)
O(21)	9602(13)	6834(5)	4311(5)	39(3)
O(22)	8966(11)	6487(4)	5269(4)	24(3)
O(23)	8385(12)	5908(4)	4522(4)	27(3)
O(24)	6353(11)	6374(4)	5055(4)	25(3)
C(190)	6609(19)	6964(8)	3687(7)	38(5)
C(191)	5160(20)	6828(8)	3615(7)	42(5)
C(192)	4700(20)	7041(9)	3145(7)	51(6)
C(193)	5640(20)	6884(11)	2755(8)	63(8)
C(194)	7080(30)	7067(9)	2803(8)	56(6)
C(195)	7500(20)	6786(11)	3290(7)	62(8)
C(200)	7100(20)	7743(8)	4913(7)	45(6)
C(201)	6320(20)	7968(7)	4533(8)	49(6)
C(202)	5680(20)	8446(8)	4632(9)	55(6)
C(203)	6490(30)	8796(10)	4810(8)	63(7)
C(204)	7480(20)	8573(8)	5156(10)	59(7)
C(205)	8120(20)	8105(7)	5049(8)	47(6)
C(210)	10790(20)	7146(8)	4206(7)	40(5)
C(211)	10500(20)	7557(8)	3846(7)	40(5)
C(212)	11600(30)	7862(9)	3731(7)	54(6)
C(213)	12240(30)	8064(9)	4156(7)	57(7)
C(214)	12510(20)	7623(9)	4517(8)	46(5)
C(215)	11308(19)	7296(7)	4639(7)	33(4)
C(220)	9950(20)	6093(7)	5372(7)	39(5)
C(221)	10455(19)	6182(7)	5825(6)	31(4)
C(222)	9417(19)	6474(6)	6064(6)	26(4)
C(223)	8876(18)	6810(6)	5659(5)	24(4)
C(230)	7310(20)	5583(7)	4448(8)	39(5)
C(231)	7990(20)	5140(9)	4264(10)	56(7)
C(232)	9440(20)	5243(9)	4214(11)	70(8)
C(233)	9510(30)	5801(9)	4206(9)	60(7)
C(240)	5030(20)	6510(8)	4948(7)	44(5)
C(241)	4143(19)	6255(8)	5332(7)	41(5)
C(242)	4961(18)	5808(7)	5515(6)	32(4)
C(243)	6305(18)	6035(8)	5476(6)	33(4)
Fe(5)	7358(3)	9835(1)	1216(1)	36(1)
Cl(9)	5820(6)	10121(2)	1686(2)	57(2)
Cl(10)	6716(5)	9901(2)	486(2)	46(1)
Cl(11)	7769(7)	9059(2)	1432(2)	58(2)
Cl(12)	9142(6)	10290(2)	1225(2)	57(2)
Fe(6)	3331(3)	5381(1)	3650(1)	37(1)
Cl(13)	2253(5)	6011(2)	3327(2)	45(1)
Cl(14)	2497(6)	4686(2)	3476(2)	53(2)
Cl(15)	5420(6)	5416(2)	3377(2)	51(1)
Cl(16)	3206(6)	5399(2)	4421(2)	51(2)
Fe(3)	6109(3)	2357(1)	3705(1)	29(1)
Cl(17)	4510(5)	2879(2)	3838(2)	42(1)
Cl(18)	6596(6)	2398(2)	2944(2)	48(1)
Cl(19)	5483(6)	1593(2)	3926(2)	56(2)
Cl(20)	7812(5)	2547(2)	4088(2)	44(1)
Fe(8)	1182(3)	2413(1)	1136(1)	31(1)
Cl(21)	1666(6)	2511(2)	1860(2)	51(2)
Cl(22)	284(5)	3105(2)	851(2)	51(1)

CI(23)	2958(5)	2242(2)	708(2)	45(1)
CI(24)	-208(5)	1804(2)	1134(2)	55(2)
O(25)	3508(16)	8835(6)	3095(6)	60(4)
C(250)	4682	8540	3109	48(6)
C(251)	4970(30)	8439(11)	2611(9)	74(8)
C(252)	4480(30)	8874(10)	2334(8)	60(7)
C(253)	3300(20)	8988(11)	2629(9)	62(7)
O(26)	9090(60)	5730(20)	2763(19)	260(20)
C(260)	8310(70)	5940(30)	2350(20)	210(30)
C(261)	8870(50)	5554(16)	2050(14)	125(14)
C(262)	9430(30)	5142(10)	2301(9)	65(8)
C(263)	9840(30)	5280(14)	2693(14)	99(11)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for sg3140

Ti(1)-O(2)	1.774(12)	O(11)-C(113)	1.45(2)	C(142)-C(143)	1.43(4)
Ti(1)-O(1)	1.779(12)	O(12)-C(123)	1.43(2)	C(143)-C(144)	1.46(4)
Ti(1)-O(3)	1.842(12)	O(12)-C(120)	1.45(2)	C(144)-C(145)	1.49(4)
Ti(1)-O(4)	2.192(12)	C(70)-C(71)	1.54(3)	C(150)-C(155)	1.40(4)
Ti(1)-O(5)	2.202(12)	C(70)-C(75)	1.58(3)	C(150)-C(151)	1.48(3)
Ti(1)-O(6)	2.235(12)	C(71)-C(72)	1.50(3)	C(151)-C(152)	1.46(3)
O(1)-C(10)	1.44(2)	C(72)-C(73)	1.53(3)	C(152)-C(153)	1.50(4)
O(2)-C(20)	1.399(19)	C(73)-C(74)	1.51(3)	C(153)-C(154)	1.55(4)
O(3)-C(30)	1.38(2)	C(74)-C(75)	1.51(3)	C(154)-C(155)	1.50(3)
O(4)-C(40)	1.43(2)	C(80)-C(85)	1.48(3)	C(160)-C(161)	1.49(2)
O(4)-C(43)	1.52(3)	C(80)-C(81)	1.50(3)	C(161)-C(162)	1.48(3)
O(5)-C(53)	1.47(2)	C(81)-C(82)	1.55(3)	C(162)-C(163)	1.56(3)
O(5)-C(50)	1.48(2)	C(82)-C(83)	1.53(3)	C(170)-C(171)	1.51(3)
O(6)-C(60)	1.43(3)	C(83)-C(84)	1.48(3)	C(171)-C(172)	1.56(3)
O(6)-C(56)	1.47(2)	C(84)-C(85)	1.50(3)	C(172)-C(173)	1.58(3)
C(10)-C(11)	1.45(3)	C(90)-C(91)	1.51(3)	C(180)-C(181)	1.55(3)
C(10)-C(15)	1.51(3)	C(90)-C(95)	1.58(3)	C(181)-C(182)	1.51(4)
C(11)-C(12)	1.53(3)	C(91)-C(92)	1.51(3)	C(182)-C(183)	1.45(3)
C(12)-C(13)	1.58(3)	C(92)-C(93)	1.53(3)	Ti(4)-O(20)	1.768(12)
C(13)-C(14)	1.51(3)	C(93)-C(94)	1.48(3)	Ti(4)-O(19)	1.784(13)
C(14)-C(15)	1.53(3)	C(94)-C(95)	1.54(3)	Ti(4)-O(21)	1.785(14)
C(20)-C(25)	1.51(2)	C(100)-C(101)	1.47(3)	Ti(4)-O(22)	2.206(11)
C(20)-C(21)	1.58(2)	C(101)-C(102)	1.55(3)	Ti(4)-O(24)	2.244(12)
C(21)-C(22)	1.58(3)	C(102)-C(103)	1.56(2)	Ti(4)-O(23)	2.265(12)
C(22)-C(23)	1.50(3)	C(110)-C(111)	1.51(3)	O(19)-C(190)	1.39(2)
C(23)-C(24)	1.51(3)	C(111)-C(112)	1.52(3)	O(20)-C(200)	1.42(2)
C(24)-C(25)	1.57(3)	C(112)-C(113)	1.46(3)	O(21)-C(210)	1.48(3)
C(30)-C(31)	1.52(3)	C(120)-C(121)	1.54(3)	O(22)-C(220)	1.48(2)
C(30)-C(35)	1.53(3)	C(121)-C(122)	1.62(3)	O(22)-C(223)	1.492(19)
C(31)-C(32)	1.53(3)	C(122)-C(123)	1.48(3)	O(23)-C(230)	1.44(2)
C(32)-C(33)	1.53(3)	Ti(3)-O(13)	1.781(13)	O(23)-C(233)	1.48(3)
C(33)-C(34)	1.46(3)	Ti(3)-O(14)	1.790(14)	O(24)-C(240)	1.43(2)
C(34)-C(35)	1.48(3)	Ti(3)-O(15)	1.791(14)	O(24)-C(243)	1.44(2)
C(40)-C(41)	1.54(3)	Ti(3)-O(17)	2.206(12)	C(190)-C(195)	1.54(3)
C(41)-C(42)	1.54(3)	Ti(3)-O(16)	2.222(12)	C(190)-C(191)	1.55(3)
C(42)-C(43)	1.48(3)	Ti(3)-O(18)	2.239(13)	C(191)-C(192)	1.50(3)
C(50)-C(51)	1.42(3)	O(13)-C(130)	1.46(2)	C(192)-C(193)	1.53(3)
C(51)-C(52)	1.60(3)	O(14)-C(140)	1.41(3)	C(193)-C(194)	1.56(4)
C(52)-C(53)	1.52(3)	O(15)-C(150)	1.41(3)	C(194)-C(195)	1.59(3)
C(56)-C(62)	1.48(3)	O(16)-C(160)	1.44(2)	C(200)-C(201)	1.45(3)
C(60)-C(61)	1.48(4)	O(16)-C(163)	1.49(2)	C(200)-C(205)	1.52(3)
C(61)-C(62)	1.51(3)	O(17)-C(170)	1.43(2)	C(201)-C(202)	1.50(3)
Ti(2)-O(7)	1.782(13)	O(17)-C(173)	1.45(2)	C(202)-C(203)	1.41(3)
Ti(2)-O(8)	1.811(12)	O(18)-C(183)	1.37(3)	C(203)-C(204)	1.52(3)
Ti(2)-O(9)	1.814(13)	O(18)-C(180)	1.40(3)	C(204)-C(205)	1.49(3)
Ti(2)-O(12)	2.187(11)	C(130)-C(131)	1.53(3)	C(210)-C(215)	1.46(3)
Ti(2)-O(10)	2.207(11)	C(130)-C(135)	1.55(3)	C(210)-C(211)	1.48(3)
Ti(2)-O(11)	2.228(12)	C(131)-C(132)	1.56(3)	C(211)-C(212)	1.41(3)
O(7)-C(70)	1.40(2)	C(132)-C(133)	1.49(3)	C(212)-C(213)	1.55(3)
O(8)-C(80)	1.40(2)	C(133)-C(134)	1.58(3)	C(213)-C(214)	1.53(3)
O(9)-C(90)	1.44(2)	C(134)-C(135)	1.59(3)	C(214)-C(215)	1.52(3)
O(10)-C(100)	1.47(2)	C(140)-C(145)	1.33(3)	C(220)-C(221)	1.46(3)
O(10)-C(103)	1.48(2)	C(140)-C(141)	1.43(3)	C(221)-C(222)	1.50(3)
O(11)-C(110)	1.42(2)	C(141)-C(142)	1.47(3)	C(222)-C(223)	1.52(2)

C(230)-C(231)	1.52(3)	Fe(6)-Cl(14)	2.190(6)	O(25)-C(253)	1.38(3)
C(231)-C(232)	1.50(3)	Fe(6)-Cl(16)	2.210(6)	O(25)-C(250)	1.436(15)
C(232)-C(233)	1.52(3)	Fe(6)-Cl(15)	2.230(7)	C(250)-C(251)	1.49(3)
C(240)-C(241)	1.50(3)	Fe(3)-Cl(20)	2.178(5)	C(251)-C(252)	1.45(4)
C(241)-C(242)	1.53(3)	Fe(3)-Cl(19)	2.200(6)	C(252)-C(253)	1.48(3)
C(242)-C(243)	1.50(3)	Fe(3)-Cl(17)	2.203(5)	O(26)-C(263)	1.47(6)
Fe(5)-Cl(11)	2.185(6)	Fe(3)-Cl(18)	2.204(5)	O(26)-C(260)	1.51(7)
Fe(5)-Cl(12)	2.200(6)	Fe(8)-Cl(24)	2.183(6)	C(260)-C(261)	1.52(7)
Fe(5)-Cl(10)	2.202(6)	Fe(8)-Cl(22)	2.186(6)	C(261)-C(262)	1.40(5)
Fe(5)-Cl(9)	2.215(6)	Fe(8)-Cl(21)	2.194(6)	C(262)-C(263)	1.31(4)
Fe(6)-Cl(13)	2.175(6)	Fe(8)-Cl(23)	2.216(6)		

O(2)-Ti(1)-O(1)	103.1(6)	C(31)-C(30)-C(35)	107.1(16)
O(2)-Ti(1)-O(3)	100.2(6)	C(30)-C(31)-C(32)	114.2(15)
O(1)-Ti(1)-O(3)	100.2(6)	C(33)-C(32)-C(31)	111.6(17)
O(2)-Ti(1)-O(4)	90.8(5)	C(34)-C(33)-C(32)	111.7(18)
O(1)-Ti(1)-O(4)	162.0(5)	C(33)-C(34)-C(35)	114.8(17)
O(3)-Ti(1)-O(4)	88.3(5)	C(34)-C(35)-C(30)	114.1(18)
O(2)-Ti(1)-O(5)	164.3(5)	O(4)-C(40)-C(41)	103.2(17)
O(1)-Ti(1)-O(5)	87.3(5)	C(40)-C(41)-C(42)	100.4(18)
O(3)-Ti(1)-O(5)	89.3(5)	C(43)-C(42)-C(41)	104.0(17)
O(4)-Ti(1)-O(5)	76.9(4)	C(42)-C(43)-O(4)	107.1(17)
O(2)-Ti(1)-O(6)	88.0(5)	C(51)-C(50)-O(5)	103.8(19)
O(1)-Ti(1)-O(6)	86.9(5)	C(50)-C(51)-C(52)	101.1(17)
O(3)-Ti(1)-O(6)	167.5(5)	C(53)-C(52)-C(51)	101.7(16)
O(4)-Ti(1)-O(6)	82.2(5)	O(5)-C(53)-C(52)	103.1(16)
O(5)-Ti(1)-O(6)	80.7(4)	O(6)-C(56)-C(62)	105.0(15)
C(10)-O(1)-Ti(1)	139.9(11)	O(6)-C(60)-C(61)	108(2)
C(20)-O(2)-Ti(1)	165.3(11)	C(60)-C(61)-C(62)	104.9(18)
C(30)-O(3)-Ti(1)	138.5(11)	C(56)-C(62)-C(61)	103.2(18)
C(40)-O(4)-C(43)	106.1(14)	O(7)-Ti(2)-O(8)	100.0(6)
C(40)-O(4)-Ti(1)	127.3(11)	O(7)-Ti(2)-O(9)	99.8(6)
C(43)-O(4)-Ti(1)	121.8(11)	O(8)-Ti(2)-O(9)	103.1(6)
C(53)-O(5)-C(50)	110.8(14)	O(7)-Ti(2)-O(12)	85.1(5)
C(53)-O(5)-Ti(1)	117.8(11)	O(8)-Ti(2)-O(12)	164.0(6)
C(50)-O(5)-Ti(1)	131.1(12)	O(9)-Ti(2)-O(12)	90.8(5)
C(60)-O(6)-C(56)	108.0(17)	O(7)-Ti(2)-O(10)	166.8(5)
C(60)-O(6)-Ti(1)	121.2(14)	O(8)-Ti(2)-O(10)	91.1(5)
C(56)-O(6)-Ti(1)	122.6(10)	O(9)-Ti(2)-O(10)	84.4(5)
O(1)-C(10)-C(11)	110.7(16)	O(12)-Ti(2)-O(10)	82.3(4)
O(1)-C(10)-C(15)	109.5(16)	O(7)-Ti(2)-O(11)	92.8(5)
C(11)-C(10)-C(15)	112.0(16)	O(8)-Ti(2)-O(11)	86.2(5)
C(10)-C(11)-C(12)	113.2(18)	O(9)-Ti(2)-O(11)	162.7(5)
C(11)-C(12)-C(13)	107.5(16)	O(12)-Ti(2)-O(11)	78.4(5)
C(14)-C(13)-C(12)	112.9(17)	O(10)-Ti(2)-O(11)	80.8(4)
C(13)-C(14)-C(15)	110.5(16)	C(70)-O(7)-Ti(2)	137.6(11)
C(10)-C(15)-C(14)	110.7(16)	C(80)-O(8)-Ti(2)	142.2(11)
O(2)-C(20)-C(25)	108.8(14)	C(90)-O(9)-Ti(2)	132.4(11)
O(2)-C(20)-C(21)	109.3(13)	C(100)-O(10)-C(103)	106.2(12)
C(25)-C(20)-C(21)	109.9(14)	C(100)-O(10)-Ti(2)	127.1(10)
C(22)-C(21)-C(20)	109.1(15)	C(103)-O(10)-Ti(2)	119.7(8)
C(23)-C(22)-C(21)	111.0(16)	C(110)-O(11)-C(113)	109.0(13)
C(22)-C(23)-C(24)	113.2(16)	C(110)-O(11)-Ti(2)	121.1(10)
C(23)-C(24)-C(25)	111.3(16)	C(113)-O(11)-Ti(2)	129.8(10)
C(20)-C(25)-C(24)	111.1(14)	C(123)-O(12)-C(120)	110.2(14)
O(3)-C(30)-C(31)	112.7(14)	C(123)-O(12)-Ti(2)	126.3(11)
O(3)-C(30)-C(35)	113.5(17)	C(120)-O(12)-Ti(2)	122.5(10)

O(7)-C(70)-C(71)	111.7(15)	C(170)-O(17)-C(173)	108.2(14)
O(7)-C(70)-C(75)	110.7(15)	C(170)-O(17)-Ti(3)	124.5(12)
C(71)-C(70)-C(75)	107.4(16)	C(173)-O(17)-Ti(3)	123.0(10)
C(72)-C(71)-C(70)	112.6(16)	C(183)-O(18)-C(180)	109.0(18)
C(71)-C(72)-C(73)	110.3(17)	C(183)-O(18)-Ti(3)	130.6(13)
C(74)-C(73)-C(72)	113.8(17)	C(180)-O(18)-Ti(3)	119.6(14)
C(75)-C(74)-C(73)	111(2)	O(13)-C(130)-C(131)	107.9(16)
C(74)-C(75)-C(70)	112.4(18)	O(13)-C(130)-C(135)	108.4(16)
O(8)-C(80)-C(85)	110.4(15)	C(131)-C(130)-C(135)	110.6(16)
O(8)-C(80)-C(81)	108.8(16)	C(130)-C(131)-C(132)	109.3(19)
C(85)-C(80)-C(81)	110.9(16)	C(133)-C(132)-C(131)	111(2)
C(80)-C(81)-C(82)	112.2(16)	C(132)-C(133)-C(134)	109.7(19)
C(83)-C(82)-C(81)	110.3(15)	C(133)-C(134)-C(135)	110(2)
C(84)-C(83)-C(82)	110.7(17)	C(130)-C(135)-C(134)	106.1(19)
C(83)-C(84)-C(85)	113.1(16)	C(145)-C(140)-O(14)	117(2)
C(80)-C(85)-C(84)	112.5(16)	C(145)-C(140)-C(141)	123(3)
O(9)-C(90)-C(91)	110.3(14)	O(14)-C(140)-C(141)	112.8(18)
O(9)-C(90)-C(95)	106.3(15)	C(140)-C(141)-C(142)	116(2)
C(91)-C(90)-C(95)	106.1(16)	C(143)-C(142)-C(141)	115(2)
C(92)-C(91)-C(90)	111.3(17)	C(142)-C(143)-C(144)	120(3)
C(91)-C(92)-C(93)	108.3(16)	C(143)-C(144)-C(145)	113(2)
C(94)-C(93)-C(92)	108.6(18)	C(140)-C(145)-C(144)	118(2)
C(93)-C(94)-C(95)	111.9(19)	C(155)-C(150)-O(15)	117(2)
C(94)-C(95)-C(90)	107.1(18)	C(155)-C(150)-C(151)	115(2)
C(101)-C(100)-O(10)	106.4(15)	O(15)-C(150)-C(151)	114(2)
C(100)-C(101)-C(102)	101.4(14)	C(152)-C(151)-C(150)	117(2)
C(101)-C(102)-C(103)	103.9(14)	C(151)-C(152)-C(153)	117(2)
O(10)-C(103)-C(102)	105.6(13)	C(152)-C(153)-C(154)	108(3)
O(11)-C(110)-C(111)	108.8(15)	C(155)-C(154)-C(153)	113(2)
C(110)-C(111)-C(112)	99.6(17)	C(150)-C(155)-C(154)	121(2)
C(113)-C(112)-C(111)	105.8(17)	O(16)-C(160)-C(161)	107.8(14)
O(11)-C(113)-C(112)	103.5(14)	C(162)-C(161)-C(160)	101.1(15)
O(12)-C(120)-C(121)	104.3(16)	C(161)-C(162)-C(163)	105.5(15)
C(120)-C(121)-C(122)	101.8(16)	O(16)-C(163)-C(162)	100.9(15)
C(123)-C(122)-C(121)	97.3(16)	O(17)-C(170)-C(171)	106.3(16)
O(12)-C(123)-C(122)	107.0(17)	C(170)-C(171)-C(172)	101.7(16)
O(13)-Ti(3)-O(14)	100.6(6)	C(171)-C(172)-C(173)	100.3(16)
O(13)-Ti(3)-O(15)	99.8(7)	O(17)-C(173)-C(172)	107.4(14)
O(14)-Ti(3)-O(15)	102.8(7)	O(18)-C(180)-C(181)	104(2)
O(13)-Ti(3)-O(17)	85.7(6)	C(182)-C(181)-C(180)	101(2)
O(14)-Ti(3)-O(17)	89.1(6)	C(183)-C(182)-C(181)	99(2)
O(15)-Ti(3)-O(17)	165.6(6)	O(18)-C(183)-C(182)	107.8(19)
O(13)-Ti(3)-O(16)	164.6(6)	O(20)-Ti(4)-O(19)	101.3(6)
O(14)-Ti(3)-O(16)	86.1(5)	O(20)-Ti(4)-O(21)	100.4(7)
O(15)-Ti(3)-O(16)	92.1(6)	O(19)-Ti(4)-O(21)	103.5(6)
O(17)-Ti(3)-O(16)	80.5(5)	O(20)-Ti(4)-O(22)	88.1(5)
O(13)-Ti(3)-O(18)	90.8(5)	O(19)-Ti(4)-O(22)	161.1(6)
O(14)-Ti(3)-O(18)	164.9(6)	O(21)-Ti(4)-O(22)	90.7(6)
O(15)-Ti(3)-O(18)	84.8(6)	O(20)-Ti(4)-O(24)	90.7(6)
O(17)-Ti(3)-O(18)	81.8(5)	O(19)-Ti(4)-O(24)	86.3(5)
O(16)-Ti(3)-O(18)	80.6(5)	O(21)-Ti(4)-O(24)	163.2(6)
C(130)-O(13)-Ti(3)	131.8(11)	O(22)-Ti(4)-O(24)	77.1(4)
C(140)-O(14)-Ti(3)	150.5(16)	O(20)-Ti(4)-O(23)	165.9(5)
C(150)-O(15)-Ti(3)	147.6(17)	O(19)-Ti(4)-O(23)	88.4(6)
C(160)-O(16)-C(163)	109.8(13)	O(21)-Ti(4)-O(23)	87.0(6)
C(160)-O(16)-Ti(3)	126.7(10)	O(22)-Ti(4)-O(23)	79.8(4)
C(163)-O(16)-Ti(3)	119.6(11)	O(24)-Ti(4)-O(23)	79.6(4)

C(190)-O(19)-Ti(4)	146.3(12)	C(232)-C(231)-C(230)	108.4(18)
C(200)-O(20)-Ti(4)	163.4(13)	C(231)-C(232)-C(233)	103.1(19)
C(210)-O(21)-Ti(4)	150.9(13)	O(23)-C(233)-C(232)	102.5(19)
C(220)-O(22)-C(223)	110.2(12)	O(24)-C(240)-C(241)	107.2(16)
C(220)-O(22)-Ti(4)	128.6(10)	C(240)-C(241)-C(242)	102.9(16)
C(223)-O(22)-Ti(4)	120.0(9)	C(243)-C(242)-C(241)	99.9(16)
C(230)-O(23)-C(233)	108.6(14)	O(24)-C(243)-C(242)	106.6(14)
C(230)-O(23)-Ti(4)	121.0(10)	Cl(11)-Fe(5)-Cl(12)	111.2(3)
C(233)-O(23)-Ti(4)	115.6(12)	Cl(11)-Fe(5)-Cl(10)	108.3(2)
C(240)-O(24)-C(243)	107.8(13)	Cl(12)-Fe(5)-Cl(10)	107.4(2)
C(240)-O(24)-Ti(4)	119.4(11)	Cl(11)-Fe(5)-Cl(9)	110.8(3)
C(243)-O(24)-Ti(4)	132.7(10)	Cl(12)-Fe(5)-Cl(9)	108.7(3)
O(19)-C(190)-C(195)	111.5(18)	Cl(10)-Fe(5)-Cl(9)	110.5(3)
O(19)-C(190)-C(191)	106.8(16)	Cl(13)-Fe(6)-Cl(14)	111.1(3)
C(195)-C(190)-C(191)	109.4(16)	Cl(13)-Fe(6)-Cl(16)	108.4(2)
C(192)-C(191)-C(190)	112.0(17)	Cl(14)-Fe(6)-Cl(16)	109.3(3)
C(191)-C(192)-C(193)	110(2)	Cl(13)-Fe(6)-Cl(15)	109.6(2)
C(192)-C(193)-C(194)	111.9(19)	Cl(14)-Fe(6)-Cl(15)	107.4(2)
C(193)-C(194)-C(195)	103(2)	Cl(16)-Fe(6)-Cl(15)	111.1(3)
C(190)-C(195)-C(194)	108.6(19)	Cl(20)-Fe(3)-Cl(19)	110.6(2)
O(20)-C(200)-C(201)	112.9(16)	Cl(20)-Fe(3)-Cl(17)	108.3(2)
O(20)-C(200)-C(205)	110.7(17)	Cl(19)-Fe(3)-Cl(17)	110.8(2)
C(201)-C(200)-C(205)	111.0(19)	Cl(20)-Fe(3)-Cl(18)	110.8(2)
C(200)-C(201)-C(202)	114.0(18)	Cl(19)-Fe(3)-Cl(18)	106.4(2)
C(203)-C(202)-C(201)	117(2)	Cl(17)-Fe(3)-Cl(18)	109.8(2)
C(202)-C(203)-C(204)	114(2)	Cl(24)-Fe(8)-Cl(22)	110.2(2)
C(205)-C(204)-C(203)	117(2)	Cl(24)-Fe(8)-Cl(21)	110.0(3)
C(204)-C(205)-C(200)	110.2(18)	Cl(22)-Fe(8)-Cl(21)	106.2(3)
C(215)-C(210)-C(211)	115.0(18)	Cl(24)-Fe(8)-Cl(23)	107.9(2)
C(215)-C(210)-O(21)	110.8(16)	Cl(22)-Fe(8)-Cl(23)	111.0(2)
C(211)-C(210)-O(21)	109.5(17)	Cl(21)-Fe(8)-Cl(23)	111.5(2)
C(212)-C(211)-C(210)	111.6(19)	C(253)-O(25)-C(250)	107.1(14)
C(211)-C(212)-C(213)	115.2(19)	O(25)-C(250)-C(251)	105.2(14)
C(214)-C(213)-C(212)	107.5(19)	C(252)-C(251)-C(250)	104(2)
C(215)-C(214)-C(213)	113.0(18)	C(251)-C(252)-C(253)	100(2)
C(210)-C(215)-C(214)	109.2(17)	O(25)-C(253)-C(252)	110(2)
C(221)-C(220)-O(22)	104.9(14)	C(263)-O(26)-C(260)	116(5)
C(220)-C(221)-C(222)	106.3(15)	O(26)-C(260)-C(261)	91(5)
C(221)-C(222)-C(223)	103.1(14)	C(262)-C(261)-C(260)	115(4)
O(22)-C(223)-C(222)	101.7(13)	C(263)-C(262)-C(261)	108(3)
O(23)-C(230)-C(231)	103.7(15)	C(262)-C(263)-O(26)	105(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sg3140 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \Pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	20(2)	18(2)	38(2)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
O(1)	39(8)	23(7)	31(7)	-8(5)	-3(6)	-4(6)
O(2)	30(7)	24(7)	44(8)	-4(6)	-6(6)	12(6)
O(3)	13(6)	38(7)	26(7)	4(5)	-2(5)	-2(5)
O(4)	19(6)	9(6)	65(9)	0(6)	4(6)	9(5)
O(5)	16(6)	25(7)	44(8)	-3(6)	-6(5)	-3(5)
O(6)	28(7)	16(6)	32(7)	1(5)	-5(5)	-1(5)
C(10)	35(11)	22(10)	47(12)	-9(9)	9(9)	-13(8)
C(11)	31(12)	30(11)	72(15)	-8(10)	4(10)	-11(9)
C(12)	47(14)	20(11)	94(18)	-23(11)	3(12)	11(10)
C(13)	51(14)	13(10)	69(15)	-4(9)	-9(11)	-6(9)
C(14)	39(12)	54(14)	44(13)	-1(10)	6(10)	-27(11)
C(15)	13(9)	52(13)	42(12)	-19(10)	-1(8)	1(9)
C(20)	1(7)	18(9)	56(12)	-6(8)	-4(7)	-1(6)
C(21)	43(12)	22(10)	43(12)	-8(8)	-5(9)	13(9)
C(22)	24(10)	42(12)	51(13)	-9(10)	3(9)	-5(9)
C(23)	26(11)	43(13)	51(13)	6(10)	-1(9)	13(9)
C(24)	37(12)	57(14)	31(11)	1(10)	-21(9)	5(10)
C(25)	24(10)	26(10)	44(12)	-10(8)	0(8)	-12(8)
C(30)	25(10)	53(13)	31(11)	-13(9)	6(8)	-27(9)
C(31)	20(9)	46(12)	31(10)	-11(9)	-6(8)	1(9)
C(32)	31(11)	35(12)	57(14)	-14(10)	4(10)	-3(9)
C(33)	46(13)	33(12)	39(12)	1(9)	-3(9)	5(10)
C(34)	33(12)	54(14)	43(13)	-16(10)	1(9)	6(10)
C(35)	38(12)	28(11)	52(13)	-2(9)	7(10)	-3(9)
C(40)	44(13)	21(11)	78(16)	-23(10)	1(11)	-11(9)
C(41)	90(20)	14(11)	83(18)	-24(11)	11(15)	-13(12)
C(42)	75(18)	22(11)	71(17)	-13(11)	-6(13)	0(11)
C(43)	65(16)	39(13)	57(15)	0(11)	6(12)	-26(12)
C(50)	31(13)	24(12)	120(20)	11(12)	11(13)	-4(10)
C(51)	42(13)	82(19)	36(12)	-3(11)	-14(10)	29(13)
C(52)	18(10)	55(14)	61(14)	-19(11)	-20(9)	5(10)
C(53)	40(13)	37(12)	62(15)	-1(10)	3(11)	1(10)
C(56)	22(10)	27(11)	57(13)	-2(9)	6(9)	-11(8)
C(60)	140(30)	71(18)	23(12)	8(11)	-7(14)	-16(18)
C(61)	50(14)	30(11)	44(13)	5(9)	-1(10)	11(10)
C(62)	22(10)	51(14)	60(14)	-11(11)	8(10)	20(10)
Ti(2)	21(2)	20(2)	33(2)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
O(7)	36(8)	25(7)	50(8)	-8(6)	-7(6)	0(6)
O(8)	30(7)	36(8)	43(8)	-7(6)	-6(6)	-12(6)
O(9)	30(7)	28(7)	45(8)	-3(6)	-2(6)	3(6)
O(10)	15(6)	18(6)	42(7)	3(5)	-1(5)	9(5)
O(11)	21(6)	31(7)	28(7)	-8(5)	2(5)	5(5)
O(12)	32(7)	16(6)	35(7)	2(5)	-14(6)	1(5)
C(70)	28(10)	18(9)	36(11)	6(8)	-3(8)	6(8)
C(71)	35(11)	21(10)	54(13)	-3(9)	8(9)	4(9)
C(72)	52(14)	34(12)	40(12)	14(9)	8(10)	13(10)
C(73)	100(20)	8(10)	82(18)	-7(11)	-11(15)	20(12)
C(74)	73(17)	22(11)	72(16)	-9(11)	4(13)	20(11)
C(75)	65(16)	47(14)	41(13)	-18(11)	11(11)	-17(12)
C(80)	28(10)	44(12)	27(10)	6(9)	-7(8)	-18(9)
C(81)	23(10)	36(11)	44(12)	-5(9)	-1(8)	-17(9)



C(82)	39(12)	47(13)	43(12)	10(10)	-7(9)	-40(10)
C(83)	49(13)	21(10)	32(11)	-2(8)	-6(9)	-7(9)
C(84)	33(11)	31(11)	56(13)	-8(10)	-12(10)	-4(9)
C(85)	40(12)	23(10)	47(12)	-9(9)	-5(9)	-11(9)
C(90)	8(8)	37(11)	54(13)	-7(9)	-9(8)	-9(8)
C(91)	8(9)	56(14)	46(12)	22(10)	-15(8)	-2(9)
C(92)	35(12)	34(12)	79(16)	23(11)	-8(11)	16(10)
C(93)	11(9)	43(13)	66(15)	20(11)	8(9)	4(9)
C(94)	17(11)	90(20)	90(20)	-9(16)	-1(11)	-31(12)
C(95)	20(11)	51(14)	74(16)	10(12)	-7(10)	-16(10)
C(100)	24(10)	25(10)	55(13)	3(9)	12(9)	-3(8)
C(101)	32(11)	28(10)	31(10)	-6(8)	2(8)	-16(8)
C(102)	21(10)	9(9)	82(15)	-16(9)	-12(10)	-2(7)
C(103)	19(9)	8(8)	44(11)	-3(7)	-10(8)	6(7)
C(110)	32(11)	57(14)	30(11)	6(10)	-8(9)	-9(10)
C(111)	23(11)	65(16)	67(15)	-23(12)	10(10)	-9(11)
C(112)	51(13)	31(11)	36(11)	-2(9)	-8(10)	-12(10)
C(113)	28(10)	37(11)	29(10)	-14(8)	2(8)	3(9)
C(120)	40(12)	61(15)	38(12)	-7(10)	-9(10)	19(11)
C(121)	51(15)	61(16)	73(17)	-35(13)	-18(12)	18(13)
C(122)	43(12)	32(11)	45(12)	-11(9)	-10(10)	9(10)
C(123)	29(10)	55(13)	28(10)	-23(9)	-6(8)	-18(9)
Ti(3)	27(2)	21(2)	34(2)	-2(1)	-1(1)	2(1)
O(13)	39(8)	22(7)	48(8)	0(6)	-3(6)	5(6)
O(14)	48(9)	34(8)	41(8)	-7(6)	-12(7)	13(7)
O(15)	58(10)	46(9)	33(8)	-11(7)	8(7)	5(8)
O(16)	29(7)	17(6)	50(8)	-11(6)	-9(6)	-2(5)
O(17)	35(8)	39(8)	27(7)	-8(6)	4(6)	8(6)
O(18)	34(8)	26(7)	51(9)	-14(6)	-6(6)	1(6)
C(130)	41(12)	19(10)	55(13)	-1(9)	-3(10)	12(9)
C(131)	43(13)	11(9)	78(16)	-2(10)	18(11)	-5(9)
C(132)	60(16)	17(11)	96(19)	5(11)	8(14)	2(10)
C(133)	68(17)	31(13)	72(17)	-17(12)	-3(13)	8(12)
C(134)	73(19)	52(16)	78(18)	-19(13)	-10(14)	17(14)
C(135)	18(10)	42(13)	94(18)	10(12)	-14(11)	-14(9)
C(140)	65(14)	101(18)	42(12)	-4(12)	5(11)	47(14)
C(141)	32(12)	63(16)	49(14)	8(11)	5(10)	2(11)
C(142)	41(14)	110(20)	62(16)	21(15)	-9(12)	47(16)
C(143)	150(30)	150(30)	130(30)	-30(20)	-40(20)	110(30)
C(144)	29(12)	30(12)	100(20)	12(12)	-4(12)	1(9)
C(145)	120(30)	120(30)	36(14)	-2(15)	-12(15)	40(20)
C(150)	93(17)	53(14)	76(15)	-22(12)	20(13)	-1(13)
C(151)	89(19)	38(13)	29(12)	-3(9)	0(11)	-5(12)
C(152)	75(17)	25(11)	52(14)	-16(10)	9(12)	-18(11)
C(153)	140(30)	100(20)	62(18)	-9(16)	35(18)	-20(20)
C(154)	140(30)	48(16)	54(16)	-2(13)	31(17)	-3(17)
C(155)	130(30)	44(15)	63(17)	-5(12)	21(16)	-17(16)
C(160)	20(9)	14(9)	55(12)	-4(8)	-4(8)	-9(7)
C(161)	37(12)	19(10)	75(15)	-11(10)	-5(11)	11(9)
C(162)	44(12)	28(11)	44(12)	-15(9)	3(10)	-18(9)
C(163)	21(10)	50(14)	76(16)	-28(12)	-9(10)	-2(10)
C(170)	56(14)	26(11)	34(11)	-2(9)	-1(10)	8(10)
C(171)	36(12)	36(12)	37(11)	4(9)	4(9)	-6(9)
C(172)	72(16)	37(12)	27(11)	-6(9)	-1(10)	-14(11)
C(173)	42(12)	23(10)	48(12)	0(9)	-12(10)	-13(9)
C(180)	45(15)	38(14)	120(20)	-1(14)	1(15)	-16(12)
C(181)	43(15)	90(20)	120(20)	-58(19)	-52(17)	35(15)

C(182)	24(12)	100(20)	55(15)	-11(14)	-17(11)	34(13)
C(183)	58(16)	130(20)	74(18)	-51(17)	-15(13)	52(17)
Ti(4)	32(2)	19(2)	34(2)	-2(1)	-8(2)	-4(1)
O(19)	42(8)	54(10)	27(7)	1(6)	-1(6)	-21(7)
O(20)	46(8)	25(7)	42(8)	-6(6)	-17(6)	18(6)
O(21)	34(8)	39(8)	44(8)	-5(6)	3(6)	-16(6)
O(22)	23(6)	21(6)	28(6)	-2(5)	-9(5)	4(5)
O(23)	26(7)	27(7)	30(7)	-11(5)	-2(5)	-2(5)
O(24)	22(6)	16(6)	37(7)	1(5)	-8(5)	-8(5)
C(190)	23(10)	54(14)	41(12)	-19(10)	1(9)	-13(9)
C(191)	30(11)	39(12)	53(13)	11(10)	-1(9)	-10(9)
C(192)	47(14)	64(16)	39(13)	6(11)	-3(10)	-16(12)
C(193)	51(15)	90(20)	50(14)	-22(14)	-16(12)	30(14)
C(194)	67(17)	51(15)	49(14)	-2(11)	-10(12)	0(13)
C(195)	24(11)	120(20)	48(14)	-37(14)	-23(10)	30(13)
C(200)	53(14)	38(12)	47(13)	-16(10)	-18(11)	20(11)
C(201)	63(15)	17(10)	72(16)	-12(10)	-26(12)	-2(10)
C(202)	36(13)	34(13)	98(19)	-25(12)	-21(12)	18(10)
C(203)	80(20)	57(16)	51(15)	-9(12)	-23(13)	16(15)
C(204)	39(13)	27(12)	110(20)	-25(13)	-15(13)	8(10)
C(205)	44(13)	28(11)	70(15)	-7(10)	-29(11)	6(10)
C(210)	45(13)	37(12)	37(12)	9(9)	-5(9)	3(10)
C(211)	36(12)	36(12)	48(13)	-10(10)	-8(10)	7(10)
C(212)	74(18)	57(15)	32(12)	-15(11)	-5(11)	6(13)
C(213)	80(18)	48(15)	42(13)	-6(11)	-6(12)	-25(13)
C(214)	39(13)	52(14)	48(13)	-2(11)	-11(10)	2(11)
C(215)	33(11)	16(9)	49(12)	7(8)	-4(9)	-5(8)
C(220)	36(12)	22(10)	59(13)	-5(9)	-3(10)	15(9)
C(222)	44(11)	14(9)	19(9)	3(7)	-6(8)	-9(8)
C(223)	28(10)	26(10)	19(9)	-3(7)	-3(7)	-14(8)
C(230)	33(11)	23(10)	65(14)	-23(10)	-12(10)	3(9)
C(231)	30(12)	45(14)	100(19)	-36(13)	-3(12)	-2(10)
C(232)	42(14)	32(13)	140(20)	-29(14)	23(14)	7(11)
C(233)	77(18)	42(14)	66(16)	-28(12)	0(13)	-7(13)
C(240)	54(14)	42(13)	35(12)	-3(9)	-3(10)	-4(11)
C(241)	21(10)	44(13)	59(14)	-20(10)	8(9)	-12(9)
C(242)	33(11)	32(11)	32(11)	-6(8)	-3(8)	-2(9)
C(243)	19(9)	48(13)	32(11)	-6(9)	1(8)	-2(9)
Fe(5)	38(2)	24(2)	48(2)	-5(1)	2(1)	-2(1)
Cl(9)	62(4)	38(3)	69(4)	-11(3)	18(3)	2(3)
Cl(10)	45(3)	43(3)	50(3)	-10(2)	-5(2)	3(2)
Cl(11)	75(4)	29(3)	66(4)	0(3)	2(3)	9(3)
Cl(12)	41(3)	66(4)	65(4)	-7(3)	-8(3)	-14(3)
Fe(6)	46(2)	27(2)	38(2)	-6(1)	-9(1)	0(1)
Cl(13)	41(3)	31(3)	62(3)	2(2)	-9(2)	3(2)
Cl(14)	69(4)	34(3)	57(4)	-7(3)	-6(3)	-17(3)
Cl(15)	51(3)	44(3)	63(4)	-20(3)	-9(3)	5(3)
Cl(16)	74(4)	49(3)	31(3)	-9(2)	-9(3)	4(3)
Fe(3)	28(2)	32(2)	29(2)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
Cl(17)	24(2)	48(3)	56(3)	-15(2)	-5(2)	9(2)
Cl(18)	63(4)	52(3)	29(3)	-2(2)	5(2)	14(3)
Cl(19)	54(4)	37(3)	77(4)	-3(3)	2(3)	-14(3)
Cl(20)	31(3)	41(3)	62(3)	-8(2)	-14(2)	-1(2)
Fe(8)	22(1)	31(2)	40(2)	-5(1)	-5(1)	2(1)
Cl(21)	54(3)	69(4)	33(3)	-12(3)	-11(2)	-1(3)
Cl(22)	34(3)	43(3)	74(4)	7(3)	-3(3)	12(2)
Cl(23)	37(3)	36(3)	61(3)	-10(2)	7(2)	5(2)

CI(24)	33(3)	38(3)	94(5)	-4(3)	-13(3)	-9(2)
O(25)	47(10)	56(11)	73(12)	-6(9)	21(8)	12(8)
C(251)	90(20)	64(19)	61(17)	15(14)	3(15)	-23(16)
C(252)	53(15)	76(19)	47(14)	0(13)	13(11)	8(14)
C(253)	44(15)	80(20)	58(16)	-18(14)	4(12)	0(14)
O(26)	260(20)	260(20)	260(20)	-32(10)	-13(10)	-1(10)
C(260)	210(30)	210(30)	210(30)	-22(10)	-10(10)	5(10)
C(261)	150(20)	130(20)	110(20)	-55(18)	-23(18)	8(19)
C(262)	78(19)	52(16)	73(18)	-34(14)	-27(15)	14(14)
C(263)	60(20)	90(30)	150(30)	-40(20)	0(20)	-13(19)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sg3\_140

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	3305	7078	-65	53
H(11B)	1841	7095	-252	53
H(12A)	2944	6279	324	63
H(12B)	2576	6274	-217	63
H(13A)	279	6343	-21	53
H(13B)	822	5894	323	53
H(14A)	853	6380	943	55
H(14B)	-584	6420	731	55
H(15A)	-67	7190	316	42
H(15B)	244	7216	858	42
H(21A)	4721	7173	946	43
H(21B)	5216	7408	431	43
H(22A)	6872	6845	775	46
H(22B)	7466	7391	665	46
H(23A)	8043	7073	1415	49
H(23B)	6537	6950	1565	49
H(24A)	7648	7916	1389	49
H(24B)	7113	7660	1890	49
H(25A)	4894	7702	1639	37
H(25B)	5514	8245	1551	37
H(31A)	2766	7296	1534	38
H(31B)	1238	7155	1593	38
H(32A)	2282	6761	2237	49
H(32B)	2948	7266	2346	49
H(33A)	216	7012	2484	47
H(33B)	1194	7126	2885	47
H(34A)	1256	7935	2631	51
H(34B)	-259	7775	2679	51
H(35A)	189	8300	2000	47
H(35B)	-373	7781	1885	47
H(40A)	3719	9382	399	56
H(40B)	4351	9253	905	56
H(41A)	2261	9965	695	74
H(41B)	3637	10075	929	74
H(42A)	3032	9611	1634	66
H(42B)	1622	9840	1491	66
H(43A)	902	9129	1312	65
H(43B)	2122	8889	1595	65
H(50A)	93	9299	490	73
H(50B)	1144	9297	53	73
H(51A)	-365	9039	-415	64
H(51B)	-1183	9428	-128	64
H(52A)	-2063	8775	439	52
H(52B)	-2179	8540	-53	52
H(53A)	-770	8102	613	56
H(53B)	-356	8064	68	56
H(56A)	5184	8295	-20	43
H(56B)	5169	8849	128	43
H(60A)	2109	8834	-503	94
H(60B)	2293	8245	-441	94
H(61A)	3571	8830	-1087	50
H(61B)	4059	8281	-911	50

H(62A)	5826	8710	-713	53
H(62B)	4951	9187	-618	53
H(71A)	6062	5639	1528	44
H(71B)	5767	5354	1082	44
H(72A)	3763	5771	987	52
H(72B)	4933	6165	985	52
H(73A)	4406	6302	1762	77
H(73B)	3083	6367	1478	77
H(74A)	2746	5905	2229	67
H(74B)	2298	5608	1808	67
H(75A)	3497	5075	2317	60
H(75B)	4692	5460	2293	60
H(81A)	4701	4728	649	41
H(81B)	3238	4514	746	41
H(82A)	3522	4750	-69	52
H(82B)	4841	4428	-97	52
H(83A)	2227	4035	88	41
H(83B)	3128	3977	-376	41
H(84A)	4579	3479	47	48
H(84B)	3128	3257	150	48
H(85A)	2983	3566	875	44
H(85B)	4295	3242	846	44
H(91A)	8501	4331	647	46
H(91B)	7358	4728	709	46
H(92A)	8998	5337	794	61
H(92B)	9143	5129	290	61
H(93A)	10815	4570	577	50
H(93B)	11247	5126	633	50
H(94A)	10454	5033	1418	80
H(94B)	11574	4634	1334	80
H(95A)	9777	4237	1785	59
H(95B)	9898	4019	1284	59
H(10A)	7983	3248	1560	43
H(10B)	7719	2810	1976	43
H(10C)	7492	2421	1321	36
H(10D)	6711	2881	1059	36
H(10E)	5702	2190	1827	44
H(10F)	4917	2409	1373	44
H(10G)	4265	3084	1724	28
H(10H)	4750	2799	2208	28
H(11C)	2602	3740	1848	48
H(11D)	2593	4272	2039	48
H(11E)	1066	3547	2421	61
H(11F)	1509	3991	2715	61
H(11G)	2473	3327	3144	47
H(11H)	2771	3047	2683	47
H(11I)	4166	3850	2973	37
H(11J)	4766	3355	2785	37
H(12C)	8419	3703	2351	55
H(12D)	7357	3358	2663	55
H(12E)	8994	4103	2980	71
H(12F)	8483	3599	3279	71
H(12G)	6279	3941	3402	47
H(12H)	7201	4413	3460	47
H(12I)	5617	4518	2812	43
H(12J)	7108	4695	2682	43
H(13C)	351	-457	3749	54

H(13D)	986	-764	3348	54
H(13E)	-525	-1285	3846	71
H(13F)	-1692	-899	3734	71
H(13G)	-1869	-1554	3276	68
H(13H)	-400	-1453	3061	68
H(13I)	-2561	-753	2911	80
H(13J)	-1974	-1076	2514	80
H(13K)	151	-643	2517	62
H(13L)	-995	-248	2392	62
H(14C)	2617	69	4103	59
H(14D)	3341	562	4207	59
H(14E)	5219	209	4296	87
H(14F)	4279	-250	4463	87
H(14G)	4764	-621	3870	170
H(14H)	6119	-349	3936	170
H(14I)	5306	-377	3154	64
H(14J)	6028	110	3280	64
H(14K)	4314	445	2944	113
H(14L)	3397	-23	3095	113
H(15C)	-146	1395	4220	63
H(15D)	-1638	1330	4084	63
H(15E)	-1758	1514	4810	60
H(15F)	-565	1160	4965	60
H(15G)	-3196	867	4849	121
H(15H)	-2397	799	5324	121
H(15I)	-1075	183	5054	98
H(15J)	-2526	45	4913	98
H(15K)	-799	-2	4320	97
H(15L)	-2122	265	4158	97
H(16A)	-890	1831	3220	35
H(16B)	-275	1943	2693	35
H(16C)	955	2579	2881	52
H(16D)	-302	2624	3238	52
H(16E)	703	2186	3844	45
H(16F)	1914	2505	3593	45
H(16G)	2784	1835	3242	57
H(16H)	2112	1538	3710	57
H(17A)	1079	452	2026	47
H(17B)	2526	315	2208	47
H(17C)	1878	1088	1493	45
H(17D)	2984	666	1451	45
H(17E)	3740	1524	1686	54
H(17F)	4405	1033	1943	54
H(17G)	3406	1271	2624	45
H(17H)	2399	1632	2337	45
H(18A)	-2356	1237	3156	81
H(18B)	-2440	652	3118	81
H(18C)	-3514	762	2417	95
H(18D)	-4000	1266	2619	95
H(18E)	-2649	1356	1842	69
H(18F)	-2252	1715	2230	69
H(18G)	-1160	780	2091	99
H(18H)	-365	1288	2101	99
H(19A)	5068	6464	3641	50
H(19B)	4587	6951	3865	50
H(19C)	4683	7406	3130	61
H(19D)	3798	6925	3100	61

H(19E)	5314	7019	2445	75
H(19F)	5632	6519	2767	75
H(19G)	7103	7429	2811	67
H(19H)	7660	6977	2540	67
H(19I)	7395	6426	3285	74
H(19J)	8430	6857	3342	74
H(20A)	5621	7732	4471	59
H(20B)	6889	8027	4244	59
H(20C)	5313	8600	4336	65
H(20D)	4929	8369	4859	65
H(20E)	5922	9030	4968	76
H(20F)	6974	8986	4544	76
H(20G)	8174	8821	5179	71
H(20H)	7021	8514	5469	71
H(20I)	8582	7957	5328	56
H(20J)	8786	8175	4787	56
H(21C)	10213	7420	3559	48
H(21D)	9763	7755	3964	48
H(21E)	11335	8145	3510	64
H(21F)	12275	7674	3565	64
H(21G)	13077	8238	4053	68
H(21H)	11641	8300	4297	68
H(21I)	13232	7423	4391	56
H(21J)	12817	7746	4808	56
H(21K)	11555	7000	4849	40
H(21L)	10625	7479	4807	40
H(22C)	9526	5764	5391	46
H(22D)	10661	6113	5125	46
H(22E)	11291	6370	5780	37
H(22F)	10620	5865	6017	37
H(22G)	9805	6667	6298	31
H(22H)	8720	6255	6222	31
H(22I)	7954	6906	5728	29
H(22J)	9421	7111	5586	29
H(23C)	6707	5743	4215	47
H(23D)	6805	5485	4746	47
H(23E)	7823	4841	4486	67
H(23F)	7648	5083	3956	67
H(23G)	9824	5134	3918	85
H(23H)	9912	5077	4483	85
H(23I)	10355	5905	4327	72
H(23J)	9412	5966	3884	72
H(24C)	4808	6406	4640	52
H(24D)	4920	6872	4936	52
H(24E)	3305	6152	5206	49
H(24F)	3945	6472	5583	49
H(24G)	4702	5687	5844	38
H(24H)	4897	5535	5314	38
H(24I)	6460	6211	5754	39
H(24J)	6988	5777	5457	39
H(25C)	4535	8228	3315	57
H(25D)	5421	8720	3228	57
H(25E)	5925	8398	2549	88
H(25F)	4504	8139	2541	88
H(25G)	4234	8799	2017	72
H(25H)	5128	9146	2302	72
H(25I)	3135	9348	2589	74

H(25J)	2522	8818	2527	74
H(26A)	8552	6281	2233	248
H(26B)	7341	5909	2414	248
H(26C)	8157	5440	1862	149
H(26D)	9550	5714	1828	149
H(26E)	8771	4875	2367	78
H(26F)	10180	5017	2115	78
H(26G)	10800	5348	2668	119
H(26H)	9660	5021	2958	119

---



Table 6. Torsion angles [°] for sg3140

O(2)-Ti(1)-O(1)-C(10)	60.4(19)	O(5)-C(50)-C(51)-C(52)	40(2)
O(3)-Ti(1)-O(1)-C(10)	-42.7(19)	C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	-43(2)
O(4)-Ti(1)-O(1)-C(10)	-159.8(17)	C(50)-O(5)-C(53)-C(52)	-4(2)
O(5)-Ti(1)-O(1)-C(10)	-131.5(18)	Ti(1)-O(5)-C(53)-C(52)	170.7(12)
O(6)-Ti(1)-O(1)-C(10)	147.6(18)	C(51)-C(52)-C(53)-O(5)	27(2)
O(1)-Ti(1)-O(2)-C(20)	23(5)	C(60)-O(6)-C(56)-C(62)	23(2)
O(3)-Ti(1)-O(2)-C(20)	126(5)	Ti(1)-O(6)-C(56)-C(62)	172.3(11)
O(4)-Ti(1)-O(2)-C(20)	-146(5)	C(56)-O(6)-C(60)-C(61)	-4(2)
O(5)-Ti(1)-O(2)-C(20)	-108(5)	Ti(1)-O(6)-C(60)-C(61)	-153.0(14)
O(6)-Ti(1)-O(2)-C(20)	-63(5)	O(6)-C(60)-C(61)-C(62)	-17(2)
O(2)-Ti(1)-O(3)-C(30)	-0.9(18)	O(6)-C(56)-C(62)-C(61)	-33.2(18)
O(1)-Ti(1)-O(3)-C(30)	104.6(18)	C(60)-C(61)-C(62)-C(56)	31(2)
O(4)-Ti(1)-O(3)-C(30)	-91.4(17)	O(8)-Ti(2)-O(7)-C(70)	11.1(18)
O(5)-Ti(1)-O(3)-C(30)	-168.3(17)	O(9)-Ti(2)-O(7)-C(70)	116.5(17)
O(6)-Ti(1)-O(3)-C(30)	-131(2)	O(12)-Ti(2)-O(7)-C(70)	-153.6(18)
Ti(1)-O(1)-C(10)-C(11)	-146.1(16)	O(10)-Ti(2)-O(7)-C(70)	-136(2)
Ti(1)-O(1)-C(10)-C(15)	90(2)	O(11)-Ti(2)-O(7)-C(70)	-75.4(17)
O(1)-C(10)-C(11)-C(12)	177.8(17)	O(7)-Ti(2)-O(8)-C(80)	100(2)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-60(2)	O(9)-Ti(2)-O(8)-C(80)	-3(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	55(2)	O(12)-Ti(2)-O(8)-C(80)	-152.8(19)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-53(3)	O(10)-Ti(2)-O(8)-C(80)	-87.3(19)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	54(2)	O(11)-Ti(2)-O(8)-C(80)	-168(2)
O(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-178.8(15)	O(7)-Ti(2)-O(9)-C(90)	0.3(16)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	58(2)	O(8)-Ti(2)-O(9)-C(90)	103.0(15)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-55(2)	O(12)-Ti(2)-O(9)-C(90)	-84.9(15)
Ti(1)-O(2)-C(20)-C(25)	-152(4)	O(10)-Ti(2)-O(9)-C(90)	-167.1(15)
Ti(1)-O(2)-C(20)-C(21)	-32(6)	O(11)-Ti(2)-O(9)-C(90)	-135.9(17)
O(2)-C(20)-C(21)-C(22)	-177.5(15)	Ti(2)-O(7)-C(70)-C(71)	-114.7(18)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-58.2(19)	Ti(2)-O(7)-C(70)-C(75)	125.6(17)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	56(2)	O(7)-C(70)-C(71)-C(72)	-179.8(16)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-55(2)	C(75)-C(70)-C(71)-C(72)	-58(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	54(2)	C(70)-C(71)-C(72)-C(73)	57(3)
O(2)-C(20)-C(25)-C(24)	177.5(15)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	-53(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	57.8(19)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	52(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	-55(2)	C(73)-C(74)-C(75)-C(70)	-54(3)
Ti(1)-O(3)-C(30)-C(31)	-73(2)	O(7)-C(70)-C(75)-C(74)	178.5(18)
Ti(1)-O(3)-C(30)-C(35)	164.8(13)	C(71)-C(70)-C(75)-C(74)	56(2)
O(3)-C(30)-C(31)-C(32)	-179.1(15)	Ti(2)-O(8)-C(80)-C(85)	132.2(17)
C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-54(2)	Ti(2)-O(8)-C(80)-C(81)	-106(2)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	53(2)	O(8)-C(80)-C(81)-C(82)	-175.7(14)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-49(2)	C(85)-C(80)-C(81)-C(82)	-54(2)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	51(2)	C(80)-C(81)-C(82)-C(83)	54(2)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	-55(2)	C(81)-C(82)-C(83)-C(84)	-54(2)
O(3)-C(30)-C(35)-C(34)	178.7(16)	C(82)-C(83)-C(84)-C(85)	55(2)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	54(2)	O(8)-C(80)-C(85)-C(84)	174.4(16)
C(43)-O(4)-C(40)-C(41)	-35(2)	C(81)-C(80)-C(85)-C(84)	54(2)
Ti(1)-O(4)-C(40)-C(41)	169.5(13)	C(83)-C(84)-C(85)-C(80)	-55(2)
O(4)-C(40)-C(41)-C(42)	44(2)	Ti(2)-O(9)-C(90)-C(91)	-105.8(17)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-36(3)	Ti(2)-O(9)-C(90)-C(95)	139.6(15)
C(41)-C(42)-C(43)-O(4)	16(3)	O(9)-C(90)-C(91)-C(92)	-177.9(16)
C(40)-O(4)-C(43)-C(42)	12(2)	C(95)-C(90)-C(91)-C(92)	-63(2)
Ti(1)-O(4)-C(43)-C(42)	169.4(14)	C(90)-C(91)-C(92)-C(93)	64(2)
C(53)-O(5)-C(50)-C(51)	-25(2)	C(91)-C(92)-C(93)-C(94)	-60(3)
Ti(1)-O(5)-C(50)-C(51)	161.7(13)	C(92)-C(93)-C(94)-C(95)	61(3)

C(93)-C(94)-C(95)-C(90)	-61(3)	C(141)-C(140)-C(145)-C(144)	-30(5)
O(9)-C(90)-C(95)-C(94)	176.8(18)	C(143)-C(144)-C(145)-C(140)	30(5)
C(91)-C(90)-C(95)-C(94)	59(2)	Ti(3)-O(15)-C(150)-C(155)	-127(3)
C(103)-O(10)-C(100)-C(101)	34.2(18)	Ti(3)-O(15)-C(150)-C(151)	96(3)
Ti(2)-O(10)-C(100)-C(101)	-115.9(14)	C(155)-C(150)-C(151)-C(152)	32(4)
O(10)-C(100)-C(101)-C(102)	-41.3(18)	O(15)-C(150)-C(151)-C(152)	170(2)
C(100)-C(101)-C(102)-C(103)	32.4(19)	C(150)-C(151)-C(152)-C(153)	-43(4)
C(100)-O(10)-C(103)-C(102)	-12.0(17)	C(151)-C(152)-C(153)-C(154)	48(4)
Ti(2)-O(10)-C(103)-C(102)	140.8(11)	C(152)-C(153)-C(154)-C(155)	-45(4)
C(101)-C(102)-C(103)-O(10)	-12.7(18)	O(15)-C(150)-C(155)-C(154)	-169(3)
C(113)-O(11)-C(110)-C(111)	0(2)	C(151)-C(150)-C(155)-C(154)	-32(5)
Ti(2)-O(11)-C(110)-C(111)	-180.0(13)	C(153)-C(154)-C(155)-C(150)	41(5)
O(11)-C(110)-C(111)-C(112)	-21(2)	C(163)-O(16)-C(160)-C(161)	14(2)
C(110)-C(111)-C(112)-C(113)	35(2)	Ti(3)-O(16)-C(160)-C(161)	171.1(12)
C(110)-O(11)-C(113)-C(112)	21.7(19)	O(16)-C(160)-C(161)-C(162)	-33(2)
Ti(2)-O(11)-C(113)-C(112)	-157.8(12)	C(160)-C(161)-C(162)-C(163)	39(2)
C(111)-C(112)-C(113)-O(11)	-35.5(19)	C(160)-O(16)-C(163)-C(162)	10(2)
C(123)-O(12)-C(120)-C(121)	0(2)	Ti(3)-O(16)-C(163)-C(162)	-149.0(12)
Ti(2)-O(12)-C(120)-C(121)	168.7(14)	C(161)-C(162)-C(163)-O(16)	-31(2)
O(12)-C(120)-C(121)-C(122)	25(2)	C(173)-O(17)-C(170)-C(171)	-30(2)
C(120)-C(121)-C(122)-C(123)	-40(2)	Ti(3)-O(17)-C(170)-C(171)	173.1(12)
C(120)-O(12)-C(123)-C(122)	-29(2)	O(17)-C(170)-C(171)-C(172)	41(2)
Ti(2)-O(12)-C(123)-C(122)	163.0(12)	C(170)-C(171)-C(172)-C(173)	-34(2)
C(121)-C(122)-C(123)-O(12)	41.9(19)	C(170)-O(17)-C(173)-C(172)	6(2)
O(14)-Ti(3)-O(13)-C(130)	121.8(15)	Ti(3)-O(17)-C(173)-C(172)	163.9(12)
O(15)-Ti(3)-O(13)-C(130)	16.6(16)	C(171)-C(172)-C(173)-O(17)	18(2)
O(17)-Ti(3)-O(13)-C(130)	-150.0(15)	C(183)-O(18)-C(180)-C(181)	1(3)
O(16)-Ti(3)-O(13)-C(130)	-123(2)	Ti(3)-O(18)-C(180)-C(181)	-169.8(14)
O(18)-Ti(3)-O(13)-C(130)	-68.2(15)	O(18)-C(180)-C(181)-C(182)	-27(2)
O(13)-Ti(3)-O(14)-C(140)	2(3)	C(180)-C(181)-C(182)-C(183)	40(2)
O(15)-Ti(3)-O(14)-C(140)	105(3)	C(180)-O(18)-C(183)-C(182)	27(3)
O(17)-Ti(3)-O(14)-C(140)	-84(3)	Ti(3)-O(18)-C(183)-C(182)	-163.5(17)
O(16)-Ti(3)-O(14)-C(140)	-164(3)	C(181)-C(182)-C(183)-O(18)	-43(3)
O(18)-Ti(3)-O(14)-C(140)	-137(3)	O(20)-Ti(4)-O(19)-C(190)	64(2)
O(13)-Ti(3)-O(15)-C(150)	111(3)	O(21)-Ti(4)-O(19)-C(190)	-40(3)
O(14)-Ti(3)-O(15)-C(150)	7(3)	O(22)-Ti(4)-O(19)-C(190)	-177.7(18)
O(17)-Ti(3)-O(15)-C(150)	-138(3)	O(24)-Ti(4)-O(19)-C(190)	154(2)
O(16)-Ti(3)-O(15)-C(150)	-79(3)	O(23)-Ti(4)-O(19)-C(190)	-126(2)
O(18)-Ti(3)-O(15)-C(150)	-159(3)	O(19)-Ti(4)-O(20)-C(200)	24(5)
Ti(3)-O(13)-C(130)-C(131)	-101.7(17)	O(21)-Ti(4)-O(20)-C(200)	130(5)
Ti(3)-O(13)-C(130)-C(135)	138.5(14)	O(22)-Ti(4)-O(20)-C(200)	-140(5)
O(13)-C(130)-C(131)-C(132)	-179.7(16)	O(24)-Ti(4)-O(20)-C(200)	-63(5)
C(135)-C(130)-C(131)-C(132)	-61(2)	O(23)-Ti(4)-O(20)-C(200)	-109(5)
C(130)-C(131)-C(132)-C(133)	59(2)	O(20)-Ti(4)-O(21)-C(210)	11(3)
C(131)-C(132)-C(133)-C(134)	-58(3)	O(19)-Ti(4)-O(21)-C(210)	116(2)
C(132)-C(133)-C(134)-C(135)	60(3)	O(22)-Ti(4)-O(21)-C(210)	-77(2)
O(13)-C(130)-C(135)-C(134)	180.0(16)	O(24)-Ti(4)-O(21)-C(210)	-120(3)
C(131)-C(130)-C(135)-C(134)	62(2)	O(23)-Ti(4)-O(21)-C(210)	-157(2)
C(133)-C(134)-C(135)-C(130)	-60(2)	Ti(4)-O(19)-C(190)-C(195)	80(3)
Ti(3)-O(14)-C(140)-C(145)	48(5)	Ti(4)-O(19)-C(190)-C(191)	-160.6(19)
Ti(3)-O(14)-C(140)-C(141)	-103(3)	O(19)-C(190)-C(191)-C(192)	-178.0(18)
C(145)-C(140)-C(141)-C(142)	30(5)	C(195)-C(190)-C(191)-C(192)	-57(3)
O(14)-C(140)-C(141)-C(142)	179(2)	C(190)-C(191)-C(192)-C(193)	55(3)
C(140)-C(141)-C(142)-C(143)	-29(5)	C(191)-C(192)-C(193)-C(194)	-60(3)
C(141)-C(142)-C(143)-C(144)	33(6)	C(192)-C(193)-C(194)-C(195)	64(3)
C(142)-C(143)-C(144)-C(145)	-33(5)	O(19)-C(190)-C(195)-C(194)	-179.7(17)
O(14)-C(140)-C(145)-C(144)	-178(3)	C(191)-C(190)-C(195)-C(194)	62(3)

C(193)-C(194)-C(195)-C(190) -64(2)  
 Ti(4)-O(20)-C(200)-C(201) -38(6)  
 Ti(4)-O(20)-C(200)-C(205) -163(4)  
 O(20)-C(200)-C(201)-C(202) -179(2)  
 C(205)-C(200)-C(201)-C(202) -54(3)  
 C(200)-C(201)-C(202)-C(203) 47(3)  
 C(201)-C(202)-C(203)-C(204) -38(4)  
 C(202)-C(203)-C(204)-C(205) 39(4)  
 C(203)-C(204)-C(205)-C(200) -47(3)  
 O(20)-C(200)-C(205)-C(204) 179.7(19)  
 C(201)-C(200)-C(205)-C(204) 54(3)  
 Ti(4)-O(21)-C(210)-C(215) 48(3)  
 Ti(4)-O(21)-C(210)-C(211) -80(3)  
 C(215)-C(210)-C(211)-C(212) 55(2)  
 O(21)-C(210)-C(211)-C(212) -179.4(16)  
 C(210)-C(211)-C(212)-C(213) -53(3)  
 C(211)-C(212)-C(213)-C(214) 52(3)  
 C(212)-C(213)-C(214)-C(215) -52(3)  
 C(211)-C(210)-C(215)-C(214) -54(2)  
 O(21)-C(210)-C(215)-C(214) -179.1(16)  
 C(213)-C(214)-C(215)-C(210) 54(2)  
 C(223)-O(22)-C(220)-C(221) 0(2)  
 Ti(4)-O(22)-C(220)-C(221) 166.5(11)  
 O(22)-C(220)-C(221)-C(222) 23(2)  
 C(220)-C(221)-C(222)-C(223) -36.7(19)  
 C(220)-O(22)-C(223)-C(222) -21.6(18)  
 Ti(4)-O(22)-C(223)-C(222) 170.1(10)  
 C(221)-C(222)-C(223)-O(22) 34.5(16)  
 C(233)-O(23)-C(230)-C(231) 25(2)  
 Ti(4)-O(23)-C(230)-C(231) 162.7(14)  
 O(23)-C(230)-C(231)-C(232) -3(3)  
 C(230)-C(231)-C(232)-C(233) -19(3)  
 C(230)-O(23)-C(233)-C(232) -38(2)  
 Ti(4)-O(23)-C(233)-C(232) -177.5(15)  
 C(231)-C(232)-C(233)-O(23) 33(3)  
 C(243)-O(24)-C(240)-C(241) 2(2)  
 Ti(4)-O(24)-C(240)-C(241) -175.5(11)  
 O(24)-C(240)-C(241)-C(242) -25(2)  
 C(240)-C(241)-C(242)-C(243) 37.0(18)  
 C(240)-O(24)-C(243)-C(242) 22.9(19)  
 Ti(4)-O(24)-C(243)-C(242) -160.0(11)  
 C(241)-C(242)-C(243)-O(24) -37.2(18)  
 C(253)-O(25)-C(250)-C(251) -12(2)  
 O(25)-C(250)-C(251)-C(252) 31(2)  
 C(250)-C(251)-C(252)-C(253) -36(3)  
 C(250)-O(25)-C(253)-C(252) -11(3)  
 C(251)-C(252)-C(253)-O(25) 30(3)  
 C(263)-O(26)-C(260)-C(261) -5(6)  
 O(26)-C(260)-C(261)-C(262) 18(6)  
 C(260)-C(261)-C(262)-C(263) -27(6)  
 C(261)-C(262)-C(263)-O(26) 21(5)  
 C(260)-O(26)-C(263)-C(262) -10(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: