

Influência de ligantes piridínicos em complexo de Ru(II) com PPh₂Bz e DMSO: aplicação em ROMP de norborneno.

*Valdemiro P. de Carvalho JR. (PG), [†]José Luiz Silva Sá¹ (PG), Benedito dos Santos Lima-Neto¹ (PQ)

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos –SP.
Benedito@iqsc.usp.br

Palavras Chave: norborneno, ROMP, Ru.

Introdução

Temos desenvolvido uma série de compostos de Ru(II) com boa reatividade para ROMP (Ring opening metathesis polimerization) de olefinas¹. Apresenta-se aqui resultados de correlação entre os ligantes ancilares DMSO, PPh₂Bz e derivados piridínicos (isonicotinamida-ISON e nicotinamida-NIC), os quais apresentam diferentes efeitos eletrônicos junto ao centro metálico.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos. Por 5 min. de reação, observou-se atividade catalítica apenas com complexos **1**, **4** e **5**. Os melhores resultados de rendimento e índice de polidispersidade (M_w/M_n) foram observados com **1**. Por 30 minutos de reação, somente com **4** não foi observado mudança no rendimento de poliNBE. No entanto, neste tempo reacional, o valor de M_w/M_n é alto, demonstrando que reações de quebra de cadeias podem ocorrer a partir de um determinado tempo de reação. Todos os complexo com ligantes piridínicos (**2**, **3**, **5** e **6**) apresentaram menores rendimentos que seus precursores de síntese (**1** e **2**). Observa-se que os compostos com ISN sintetizam poliNBE com menores rendimentos do que os com NIC. Raciocina-se que, além dos efeitos eletrônicos diferentes nesses ligantes, o menor ângulo de cone da ISN provavelmente forneceu uma menor labilidade aos complexos **3** e **6**. Observa-se que a presença dos ligantes NIC e ISN nos complexos estudados tendem a envenenar os complexos, apresentando somente os ligantes DMSO ou PPh₂Bz. Isto deve-se em parte à necessidade de duas posições livres para ocorrer a reação de metátese. É sabido que Ru(II) possui afinidade por ligantes piridínicos receptores de elétrons p, o que justificaria os resultados observados. Mas, observa-se que a NIC, apresentando a mesma acidez p, apresenta melhores resultados que os complexos com ISN. Este fato, é justificado por fatores estéricos, que levam ao raciocínio de manipulações eletrônicas e estéricas junto ao centro metálico para controle das características desejadas de um certo polímero; com controle das velocidades de iniciação e propagação.

Tabela 1. Rendimento e M_w/M_n de polinorborneno sintetizado com complexos tipo $[RuCl_2(L)_2(X)_2]$ como precursor catalítico. $[NBE]/[Ru] = 5000$; temperatura de 50 °C; $V_{EDA} = 5 \mu L$.

Comp.	L	X	minuto	%	M_w/M_n
1	DMSO	DMSO	5	65,0	1,70
	DMSO	DMSO	30	94,0	1,93
2	DMSO	NIC	5	NP	---
	DMSO	NIC	30	< 5,0	---
3	DMSO	ISN	5	NP	---
	DMSO	ISN	30	NP	---
4	*PPh ₂ Bz	----	5	50,7	2,86
	*PPh ₂ Bz	----	30	52,3	6,28
5	PPh ₂ Bz	NIC	5	7,2	---
	PPh ₂ Bz	NIC	30	12,0	---
6	PPh ₂ Bz	ISN	5	NP	---
	PPh ₂ Bz	ISN	30	12,5	---

* Complexo pentacoordenado $[RuCl_2(PPh_2Bz)_3]$.

Conclusões

Os complexos precursores apresentam similares rendimentos por 5 min de reação, embora tenham diferentes números de coordenação. Os rendimentos variam em função do tempo de reação e pela presença de um ligante piridínico. Este fato deve-se principalmente ao pequeno ângulo de cone de ambos e as características eletrônicas que tornam os complexos menos lábeis, desfavorecendo as reações de ROMP.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES e FAPESP

¹ Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 286.