

## ROMP do 2-norborneno com um carbeno complexo de rutênio gerado *in situ*: investigação por ESI-MS, RMN e DFT.

André L. Bogado<sup>1\*</sup>(PQ), Marília I. F. Barbosa<sup>2</sup>(PG), Gezimar D. de Souza<sup>2</sup>(PG), Edson R. Filho<sup>2</sup>(PQ), Leonardo T. Ueno<sup>1</sup>(PQ), Antonio E. da Hora Machado(PQ)<sup>3</sup>, Alzir A. Batista(PQ)<sup>2</sup>.

\* [albogado@pontal.ufu.br](mailto:albogado@pontal.ufu.br)

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Av. José João Dib, 2545, Ituiutaba, CEP 38302-000, MG, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, Rod. Washington Luís Km 235, São Carlos CEP 13565-905, SP, Brasil

<sup>3</sup>Instituto de Química, Laboratório de Fotoquímica (LAFOT), Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5K, Uberlândia, CEP 38408-100, MG, Brasil

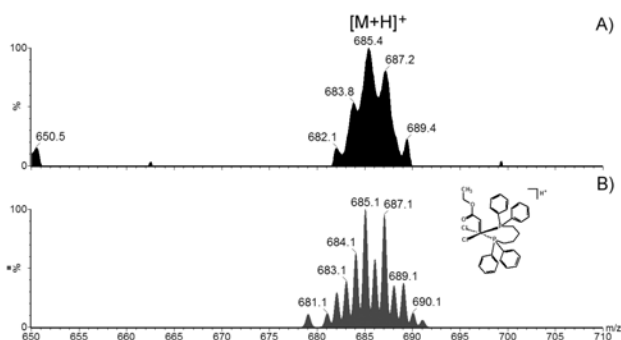
Palavras Chave: rutênio, catálise homogênea

### Introdução

O mecanismo de reações de metátese consiste na cicloadição/cicloversão [2+2] envolvendo alcenos, carbenos metálicos e intermediários ciclobutanos<sup>1</sup>. Entre os complexos metálicos aplicados como catalisadores ou pré-catalisadores, que se convertem em alquilidenos metálicos *in situ*, destacam-se aqueles de tungstênio ou molibdênio desenvolvidos por Schrock<sup>2</sup> e os carbenos de rutênio introduzidos por Grubbs<sup>3</sup>. Neste trabalho é reportado o desenvolvimento de um carbeno de rutênio gerado *in situ* e a atividade catalítica deste na reação de polimerização via ROMP.

### Resultados e Discussão

A reação entre o  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2(\mu\text{-Cl})_2$  {dppb= 1,4-bis(difenilfosfina)butano} e etildiazoacetato (EDA) em diclorometano fornece um carbeno complexo, com uma vigorosa liberação de  $\text{N}_2(\text{g})$ . Esta reação foi investigada por ESI-MS, sugerindo a formação de um carbeno de Fischer mononuclear com fórmula  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$  (Figura1).



**Figura 1:** A) Espectro de massas obtido sobre ionização ESI. B) Simulado para molécula protonada.

A distribuição de massas  $[\text{M}+\text{H}]^+$  no carbeno complexo varia entre  $m/z$  680 até  $m/z$  692, que confirma a fórmula molecular como sendo  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2\text{RuCl}_2$ . O carbeno complexo também foi observado por RMN de  $^1\text{H}$  com um acoplamento heteronuclear em  $\delta$  22,8 ppm (triplete,  $^3J_{\text{HP}} = 7$  Hz) e um singlete em  $\delta$  30 ppm no espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Os cálculos de DFT sugerem um carbeno complexo com uma estrutura de pirâmide de base quadrada com o ligante carbeno *trans* a um sítio vago. O orbital HOMO é predominantemente metal-cloro, enquanto o LUMO está deslocalizado sobre as ligações  $\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ , (energia gap 2,969 eV).

A atividade catalítica do carbeno complexo inicialmente cresce com a concentração de 2-norborneno, passando por um máximo (85% de conversão para a concentração de  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de substrato e *turnover* máximo de  $20.000 \text{ h}^{-1}$ ). Isto sugere que o monômero pode agir como um agente de envenenamento da espécie catalítica em concentrações elevadas. A relação Z/E do polímero é predominantemente E, com valores em torno de 90 % para esse isômero.

### Conclusões

O carbeno complexo gerado *in situ* foi detectado por RMN e ESI-MS; e cálculos de DFT sugerem uma estrutura de pirâmide de base quadrada. A atividade catalítica deste foi determinada sobre a polimerização do 2-norborneno, apresentado valores de *turnover* na ordem de  $20.000 \text{ h}^{-1}$  e polímeros com 90% de isômero E.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, FAPEMIG e UFU.

<sup>1</sup> Herisson, J.-L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161

<sup>2</sup> Schrock, R.R.; Murdzek, J.S.; Bazan, G.C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

<sup>3</sup> Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.