

Piperidina e peridroazepina como versáteis ligantes ancilares na atividade catalítica de complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2L]$ em polimerização via metátese

José Luiz S. Sá (PG), Laís H. Vieira (IC), Benedito S. Lima-Neto (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: ROMP, rutênio, aminas, fosfinas.

Introdução

Nosso grupo vem desenvolvendo uma série de precursores catalíticos para polimerização via metátese¹⁻³. O complexo com a amina piperidina (pip) apresentou alto rendimento de ROMP de norborneno (NBE) devido a alta capacidade doadora σ^3 . Esta propriedade proporciona maior deslocamento eletrônico $L \rightarrow Ru \rightarrow$ olefina, facilitando a polimerização na etapa de iniciação. Além disso, esse ligante ancilar forma complexo relativamente estável que não sofre decomposição nas condições de umidade e temperatura de 100 °C. Neste trabalho, apresentam-se estudos com norbornadieno (NBD) para $L = \text{pip}$ e com o complexo similar com $L = \text{peridroazepina (pep)}$.

Resultados e Discussão

A atividade catalítica a 40 °C do precursor com $L = \text{pip}$ (**1**) é similar a atividade catalítica a 25 °C do complexo com $L = \text{pep}$ (**2**), quando na presença de etildiazoacetato (EDA); Tabela 1. Isto demonstra que o sistema é favorecido pela maior basicidade do ligante pep que proporciona ao complexo **2** sintetizar poliNBD com rendimento quantitativo a TA.

Tabela 1. Rendimento de poliNBD com $[RuCl_2(PPh_3)_2L]$, $L = \text{pip}$ ou pep ; $V_{EDA} = 5 \mu\text{L}$; $CHCl_3$.

L	Tempo (min)	Temp. (°C)	V. Solv. (mL)	Rend. (%)
pip	5	40	2	85
			4	56
			6	36
			8	35
pep	5	25	2	100
			4	94
			6	80
			8	36

Observa-se um decréscimo no rendimento à medida que o volume de solvente aumenta (Tabela 1). Isto é devido às condições termodinâmicas inerentes às reações de ROMP, a qual acontece com penalidade entrópica e é favorecida por maiores concentrações⁴. Não se observa rendimento quantitativo com **1** como precursor, mesmo em altas

concentrações, diferentemente de **2** que apresenta atividade semi-quantitativa e quantitativa com 4 e 2 mL, respectivamente.

Em maiores tempos reacionais (30 min), nota-se rendimento semi-quantitativo de poliNBD com **1** como precursor. Já em 1 h de reação, nota-se rendimento quantitativo, mesmo variando-se o volume de solvente. Para **2**, observa-se aumento em todas as variações de volume quando se aumenta o tempo reacional.

Para síntese de outras poliolefinas a partir de monômeros mais tensionados que o NBD, como o NBE, tanto **1**³ como **2** apresentam rendimentos quantitativos de polimerizações em pequenos tempos reacionais a TA.

Em se tratando dos diferentes monômeros estudados, as atividades completas dos dois complexos para polimerização do NBE se dão pela alta tensão anelar deste monômero que facilita a ROMP.

Conclusões

As diferenças eletrônicas dos ligantes pip e pep proporcionaram aos complexos **1** e **2** diferentes atividades catalíticas em ROMP de NBD. Mesmo assim, ambos os complexos apresentaram atividades satisfatórias, mesmo tendo **1** melhores atividades em 40 °C. Isto demonstra que as propriedades catalíticas de complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2L]$ podem ser moduladas e planejadas pelas diferentes características eletrônicas e estéricas de L .

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP (06/57577-4)

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

²Matos, J. M. E.; Lima-Neto B. S. *Cat. Today* **2005**, 107, 282.

³Matos, J. M. E.; Lima-Neto B. S. *J. Mol.Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 81.

⁴Grubbs, R. H. *Tetrahedron.* **2004**, 60, 7117