

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) de norborneno usando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ como pré-catalisador: investigação da condição ideal de polimerização

Valdemiro P. Carvalho Jr (PG)¹, Ricardo S. Camargo (IC)¹, Benedito S. Lima-Neto (PQ)^{1*}

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP.

*benedito@iqsc.usp.br

ROMP, Metátese, Rutênio, Polimerização

Introdução

A polimerização de olefinas cíclicas via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) é uma rota para sintetizar polímeros insaturados com tamanhos definidos [1]. Entre as olefinas cíclicas susceptíveis à polimerização via ROMP, o norborneno (NBE) é um monômero bem estudado. O poliNBE foi o primeiro polialqueno a ser comercializado com o nome Norsorex [2]. Apresenta-se aqui um novo complexo ativo para ROMP de NBE com efeito sinérgico fosfina-amina.

Resultados e Discussão

O novo complexo foi caracterizado por análise elementar, infravermelho e RMN de ³¹P. Os valores de rendimento, M_w/M_n e o M_n dos polímeros obtidos utilizando diferentes condições reacionais para a ROMP de NBE estão mostrados na Tabela 1.

Como mostra no primeiro bloco da Tabela 1, variando a razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$ a polimerização de norborneno via ROMP é afetada drasticamente, ou seja, a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ é favorecida até uma razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48 \mu\text{mol}$ (5 μL de EDA) com rendimento até de 70% de poliNBE por 5 min. Entretanto, utilizando uma razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] > 48 \mu\text{mol}$ a atividade catalítica é afetada negativamente, devido uma provável competição entre o EDA e NBE pelo centro de Ru.

Como mostra no segundo bloco da Tabela 1, variando a razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ com todos os outros parâmetros mantidos constantes, o M_n foi consideravelmente afetado, como esperado. Durante o intervalo $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 1000 - 10.000$, variou de 2 kg/mol para 84 kg/mol. Para o mesmo intervalo de $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$, a polidispersidade (M_w/M_n) variou de 2,03 – 2,50. Na razão igual 1000 o polímero formado apresentou uma distribuição bimodal. Isso ocorreu provavelmente devido uma grande competição na iniciação da ROMP pela alta concentração de catalisador $[\text{Ru}]$ no meio reacional, obtendo-se várias cadeias de diferentes tamanhos e pequenas (2 kg/mol).

A atividade catalítica do complexo foi sensível ao aumento da razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ que aumentou de 12% ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 1000$) para 70% ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$), apresentando um comportamento constante com a razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] > 5000$.

Tabela 1. ROMP de norborneno catalisado por $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ em CHCl_3 a 25 °C, variando sistematicamente parâmetros de condição reacional.

$[\text{EDA}]/[\text{Ru}]$	$[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$	Rend. (%)	M_w/M_n	M_n
9,5	5000	20,6	3,87	7.564
19	5000	55,9	2,57	32.263
28,5	5000	62,9	2,26	32.819
38	5000	61,9	2,07	37.007
48	5000	69,5	2,03	19.636
95	5000	34,1	1,93	31.307
140	5000	31	2,58	12.447
190	5000	26,8	5,3	6.962
285	5000	10,6	4,75	3.565
380	5000	10,2	4,18	2.764
475	5000	5,7	3,88	2.518
48	1000	12,2	1,31; 5,58	2.139
48	2000	39,2	2,27	22.609
48	3000	57,4	2,41	20.701
48	4000	62,4	2,5	54.726
48	5000	69,5	2,03	19.636
48	10.000	60	2,31	83.713

Conclusões

Conclui-se que é possível manipular as propriedades do polímero sintetizado pelo pré-catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pip})]$ variando as condições reacionais no momento da reação de ROMP, obtendo um polímero com as propriedades desejadas. Portanto, o novo complexo com uma combinação de diferentes ligantes ancilares, apresenta condições eletrônicas e estéricas favoráveis para atividade em ROMP.

Agradecimentos

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

¹ Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997.

² Ohm, R. F. *Chemtech*. **1980**, 10, 183.