

Investigação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ como pré-catalisador para polimerização de norborneno via metátese (ROMP).

Ricardo S. Camargo (IC)¹, Valdemiro P. Carvalho Jr (PG)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, Polimerização, Norborneno.

Introdução

Metátese de olefinas refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas catalisadas por complexos metálicos, denominados metalo-carbenos^{1,2}. O mecanismo de reação é ilustrado na Figura 1 para a reação de ROMP (ring-opening metathesis polymerization), a qual possibilita a obtenção de polímeros com retenção da insaturação olefínica.

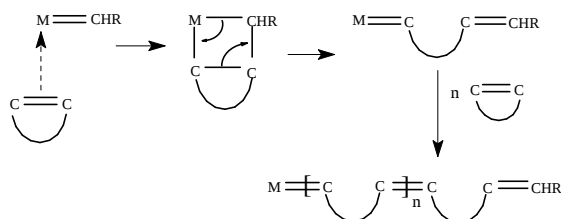


Figura 1. Mecanismo geral da ROMP.

Neste trabalho apresentam-se os resultados dos estudos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Este complexo foi utilizado como pré-catalisador em ROMP de norborneno (NBE) e sua atividade foi avaliada em testes catalíticos variando-se as condições reacionais (razão substrato/metal e temperatura) na presença de etildiazoacetato.

Resultados e Discussão

O complexo foi caracterizado por análise elementar, infravermelho e RMN de ³¹P. Os dados de polimerização via ROMP de NBE iniciada por $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ estão mostrados nas Figuras 1 e 2.

A Figura 1 mostra a atividade catalítica do pré-catalisador na ROMP de norborneno (NBE) em função da razão molar $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$.

O complexo mostrou atividade moderada sintetizando poliNBE com rendimento de até 40% ($[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 10000$). O aumento da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$ favoreceu a atividade catalítica, aumentando a taxa de conversão com o aumento da concentração de NBE no meio reacional. Como esperado, o M_n do polímero aumentou com o aumento da razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$.

A Figura 2 mostra que a atividade catalítica do pré-catalisador é dependente da temperatura, onde a taxa de conversão aumentou com o aumento da

temperatura. Isso devido à formação do dímero em solução que impede a reação de ROMP. Entretanto, a altas temperaturas provavelmente a espécie binuclear é desfavorecida no meio reacional, favorecendo a reação de ROMP.

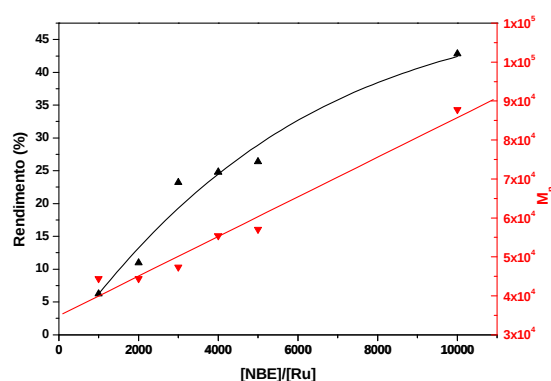


Figura 1. ROMP de NBE em função da $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$.

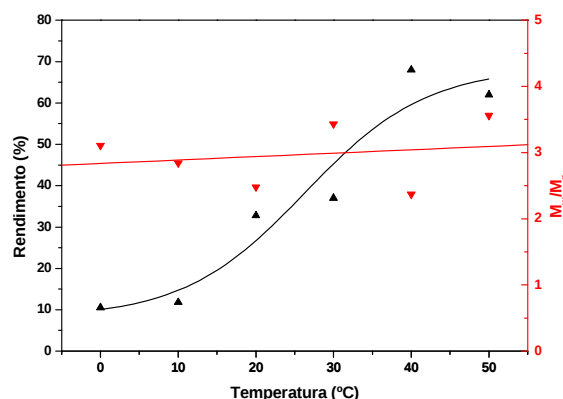


Figura 2. ROMP de NBE em função da temperatura.

Conclusões

A atividade do já conhecido pré-catalisador é favorecida a temperaturas mais altas. Pode-se atribuir esse fato ao desfavorecimento da espécie binuclear formada em solução. A atividade catalítica do pré-catalisador demonstrou uma relação proporcional à razão $[\text{NBE}]/[\text{Ru}]$.

Agradecimentos

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

¹ Didier, A. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.

² Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117.