

Influência de N-heterocíclicos saturados em catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CHR})\text{L}]$ para polimerização de norborneno via ROMP.

Laís H. Vieira (IC), Larissa R. da Fonseca (IC), José Luiz S. Sá (PG) e Benedito S. Lima-Neto* (PQ)

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

benedito@iqsc.usp.br

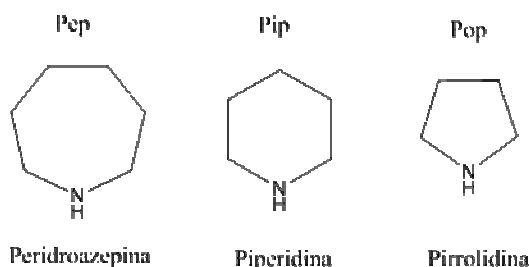
Palavras Chave: ROMP, Ru, norborneno

Introdução

Nosso Grupo vem desenvolvendo uma série de catalisadores à base de Ru para reações de polimerização via metátese, os quais têm apresentado satisfatória atividade na síntese de polímeros a partir de diferentes monômeros [1-3]. Os complexos apresentam como particularidade principal grande estabilidade frente às condições normais de temperatura e ar, já que a formação da espécie ativa ($\text{M}=\text{CHR}$) ocorre *in situ*.

Híbridos de fosfinas e N-heterocíclicos apresentam-se com destaque nesta pesquisa [1-3]. Neste trabalho é discutido que diferentes combinações de N-heterocíclicos com PPh_3 num sistema do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ conferem determinada sintonia eletrônica aos complexos, refletindo diretamente nas propriedades de polinorborneno (poliNBE) sintetizado em diferentes condições de tempo e volume de solvente.

Resultados e Discussão



Os experimentos de polimerização foram realizados em diferentes tempos (5, 30, 60 e 120 min), volume inicial de solvente (2, 4, 6, 8 mL), em temperatura ambiente e na presença de 5 μL de EDA (etildiazoacetato). Os complexos utilizados como precursores catalíticos foram do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$, com $\text{L} = \text{pep}$, pip ou pop .

Inicialmente, em atmosfera de argônio, observou-se que os complexos com pep e pip [1] não foram sensíveis a variação de tempo reacional, obtendo poliNBE com rendimento quantitativo mesmo por 5 min. Já o complexo com pop apresentou rendimento quantitativo somente em 120 min.

A variação do volume de solvente inicial tem como objetivo observar a influência do fator termodinâmico da entropia nas propriedades dos polímeros; rendimento e microestrutura. Para o complexo com pep , poliNBE foi sintetizado com rendimento quantitativo, similares IPDs e M_w . Independente do volume de solvente estudado. No entanto, esta influência não foi observada quando os experimentos foram realizados na presença de ar, formando poliNBE com polimodal dispersão de massa. O complexo com pip [1] apresentou polímeros com menores valores de IPDs que os observados com pep , demonstrando que as diferentes basicidades dos ligantes L influenciam também na microestrutura dos polímeros.

Os estudos iniciais do complexo com pop demonstraram que os rendimentos de poliNBE foram fortemente influenciados pelo volume de solvente, uma vez que complexos com L menos básico são mais sensíveis ao fator termodinâmico relacionado à entropia. Já experimentos realizados em maiores tempos (120 min) com o complexo com pop apresentou rendimento quantitativo semelhantes aos complexos com pep e pip .

Conclusões

Como a basicidade nos ligantes L decresce na sequência $\text{pep} > \text{pip} > \text{pop}$, a maior densidade eletrônica no centro metálico pode favorecer a reatividade na polimerização de NBE, por uma maior saturação dos orbitais π^* da olefina.

Porém, as propriedades microestruturais dos polímeros necessitam de um ajuste maior da densidade eletrônica para não formar polímeros com grandes IPD, por exemplo, o complexo com pip [1] sintetiza polímeros com menores IPDs que o complexo com pep .

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPESP

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

² Matos J.M.E.; Lima-Neto B.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 81.

³ Sa J.L.S.; Lima-Neto B.S *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 374, 184.