

Influência de diferentes aminas cíclicas na reatividade de complexos de Ru em reações de polimerização via metátese.

José L. Silva Sá (PG), Larissa R. Fonseca (PG), Benedito S. Lima-Neto* (PQ)

*benedito@iqsc.usp.br

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

Palavras Chave: ROMP, Ru, norborneno, aminas cíclicas.

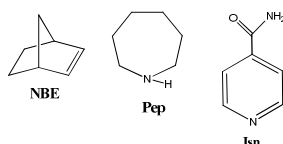
Introdução

Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) é uma versátil reação utilizada para obtenção de polímeros insaturados. O mecanismo desta reação é dividido em duas etapas principais; a iniciação quando a primeira unidade monomérica é coordenada ao metal e ativada e a etapa de propagação quando outras unidades monoméricas são coordenadas, ativadas e polimerizadas [1,2].

Neste trabalho, estudou-se a atividade catalítica do complexo $[RuCl_2(PPh_3)(pep)(isn)]$ (**1**) na ROMP de norborneno, e a influência que o ligante isn no complexo **1** tem em relação as etapas do processo de polimerização comparando com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2pep]$ sem a influência de um receptor π .

As reações foram realizadas em diferentes tempos e volumes de solvente sob atmosfera de argônio. Pep é um ligante altamente σ -doador enquanto o ligante isn é um forte receptor π com moderado ângulo de cone (Fig.1).

Figura 1. Estruturas dos ligantes e monômero.



Resultados e Discussão

A Tabela 1 sumariza os resultados de rendimento, M_w e IPD de poliNBE isolado com **1** como precursor catalítico por diferentes tempos e volume de solventes. Os ensaios foram realizados em presença de 5 μ L de etildiazoacetato (EDA) em 25 $^{\circ}$ C e $[NBE]/[Ru] = 5000$.

Observou-se rendimentos menores que os obtidos com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2pep]$ o qual é precursor de síntese do complexo **1** [3]. O complexo com pep apresenta resultados de rendimento quantitativo nos experimentos realizados em todas as condições adotadas na tabela 1. No entanto, comparando-se os resultados de M_w e IPD é observado maior M_w e menor IPD com **1** como iniciador que os obtidos com o complexo com pep (M_w na ordem de 10^4 g mol $^{-1}$ e IPD igual a 3,0).

Tabela 1. Rendimentos, M_w e IPD de poliNBE sintetizado com **1** como precursor catalítico em diferentes tempos e volume de solvente.

Tempo (min)	Vol. Sol. (mL)	Rend. (%)	M_w (10^5 g mol $^{-1}$)	IPD
5	2	<10	-	-
5	4	12	-	-
5	6	<5	-	-
5	8	<5	-	-
30	2	<10	-	-
30	4	45	0,9	2,1
30	6	34	1,1	2,2
30	8	33	1,0	2,1
60	2	41	1,4	2,0
60	4	50	1,4	2,0
60	6	35	1,1	2,1
60	8	37	0,9	2,0
120	2	38	1,2	1,8
120	4	57	1,3	1,9
120	6	58	0,9	2,1
120	8	45	1,3	2,0

5 μ L de EDA; 25 $^{\circ}$ C; $[NBE]/[Ru] = 5000$

Conclusões

Apesar da menor atividade de **1** comparando-se a do complexo com pep, o maior M_w e menor IPD é forte indicio de uma etapa de propagação mais eficiente.

É possível que a presença de um ligante receptor- π no complexo **1** diminui o sinergismo Ru \rightarrow olefina, o que torna a etapa de propagação mais lenta e conseqüentemente mais controlada.

Agradecimentos

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

¹ Bielawski, C. W. e Grubbs, R. H. *Progr. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1.

² Vougioukalakis, G. C. e Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 100, 1787.

³ Sá, J. L. S.; Vieira, L. H.; Nascimento, E. S. P. e Lima-Neto B.S. *Appl. Catal. A: General.* **2010**, 374, 194.