

Aplicação do novo pré-catalisador $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ na síntese de copolímeros norborneno-norbornadieno

Camila P. Ferraz^{1*} (PG), Valdemiro P. Carvalho Jr.^{1&} (PG), Osvaldo F. Souza Jr.² (TC), Benedito S. Lima-Neto^{1*} (PQ)

*camyferraz@iqsc.usp.br; &junior@iqsc.usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, ²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

Palavras Chave: copolímero NBE/NBD, ROMP, análise térmica.

Introdução

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) surgiu como um método eficaz para a síntese de diversos polímeros com a vantagem de preparar copolímeros^{1,2}. Em particular, os avanços de sistemas catalíticos *in situ* tem mostrado ampla aplicação para sintetizar polinorborneno e polinorbornadieno com altos rendimentos, M_n/M_w moderados e baixos tempos reacionais³.

O objetivo deste estudo é sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do novo complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ (**1**) como pré-catalisador em ROMP de norborneno (NBE), norbornadieno (NBD) e copolímeros NBE/NBD, como também investigar a influência de um agente de intercrossamento (NBD) nas propriedades térmicas dos copolímeros.

Resultados e Discussão

$[\text{RuCl}_3(\text{PCy}_3)_2]$ foi sintetizado adicionando-se PCy_3 (5.8 mmol; 1.62 g) em uma solução de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.96 mmol; 0.20 g) em metanol (50 mL) e refluxando-se a solução por 12 h. ·Rendimento: 70%. Anal. Calc. para $\text{RuCl}_3\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{P}_2$: C, 56.28; H, 8.66%. Exp.: C, 57.17; H, 8.62%. FT-IR em Csl: $(\text{Ru}-\text{Cl}) = 302 \text{ cm}^{-1}$.

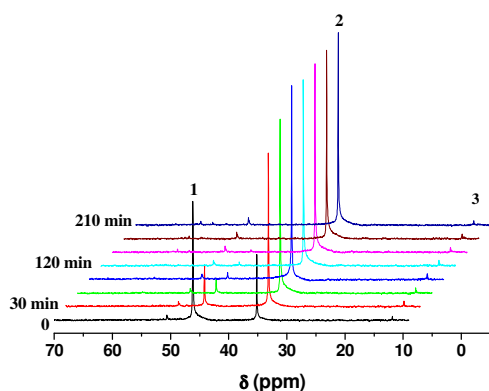


Figura 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **1** em CHCl_3 com o tempo: **1** para a espécie monomérica; **2** para outra espécie formada em solução; **3** para PCy_3 livre.

Tabela 1. ROMP de NBE com 1,1 μmol de **1** em ar.

[EDA]/[1]	[NBE]/[1]	Tempo (min)	Temp (°C)	Rend. (%)	M_n (10^5)	IPD
29	5000	5	25	65	1.1	2.01
48	5000	5	25	41	0.8	1.42
96	5000	5	25	24	1.1	1.84
48	1000	5	25	77	1.0	2.37
48	3000	5	25	47	1.2	1.90
48	5000	5	25	41	0.8	1.42
48	10000	5	25	19	1.0	2.36
48	5000	5	25	41	0.8	1.42
48	5000	30	25	56	1.5	1.72
48	5000	60	25	68	0.4	2.90
48	5000	5	50	48	0.9	2.22
48	5000	30	50	85	1.0	2.73
48	5000	60	50	95	0.6	3.10

O complexo **1** foi ativo na síntese de poliNBE e poliNBD, mostrando maior atividade para NBD, no qual apresentou rendimento quantitativo em todas as condições avaliadas. Nos copolímeros, foi observado que o aumento da quantidade de NBD na composição do copolímero NBE/NBD provocou um aumento na polidispersidade.

Conclusões

A inserção de NBD na cadeia polimérica provocou um efeito significativo nas propriedades térmicas dos copolímeros NBE/NBD comprovada por TGA, DSC e DMA, no qual o aumento da quantidade de NBD nos copolímeros resultou em um aumento da rigidez das cadeias, conseqüentemente deslocando a T_g dos copolímeros para maiores temperaturas (de 37 a 90 °C).

Agradecimentos

CNPq, Capes e Fapesp.

¹ Nomura, K.; Abdellatif, M. M. *Polymer* **2010**, *51*, 1861.

² Bielawski C. W.; Grubbs R. H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1.

³ Carvalho Jr., V. P.; Ferraz, C. P.; Lima-Neto, B. S. J. *Mol. Catal. Catal. A: Chem.* **2010**, *333*, 46.