

N^o-Butilanilina como ligante ancilar em catalisador de Rutênio para ROMP de olefinas cíclicas

Tiago B. da Silva^{1*} (PG), Benedito dos S. Lima-Neto¹ (PQ)

¹ Instituto de Química de São Carlos- USP, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos/SP

*tiagobreve@iqsc.usp.br

Palavras Chave: ROMP, Metátese, Rutênio, Ligante Ancilar.

Introdução

ROMP (*Ring-Opening Metathesis Polymerization*) de olefinas cíclicas mediada por um metal de transição promove polímeros mantendo sua insaturação. Diversas pesquisas têm como frente o desenvolvimento de catalisadores para reações de ROMP, utilizando complexos com metais como Ru, Rh, Re, entre outros. O uso de ligantes ancilares para o ajuste na esfera de coordenação do complexo determina as características do polímero formado, assim como a natureza do metal utilizado.¹⁻³ Nesse trabalho, observou-se o comportamento de um complexo binuclear contendo uma amina acíclica.

Resultados e Discussão

O complexo μ -[RuCl₂(PPh₃)(NHBuPh)]₂ (1) (Fig.1) foi sintetizado a partir de μ -[RuCl₂(PPh₃)₃] (2) e amina NHBuPh em CHCl₃ utilizando técnica de Schlenk. Diversas técnicas analíticas foram utilizadas para a caracterização do complexo (Análise Elemental, ICP-AES, RMN ³¹P{¹H}, FTIR, DSC), sendo concordante com a estrutura proposta.

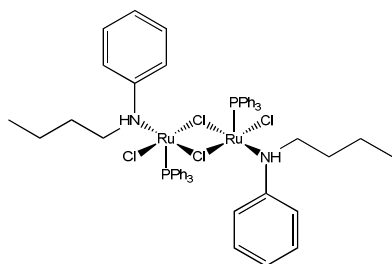


Figura 1. Estrutura proposta para o catalisador *in situ* μ -[RuCl₂(PPh₃)(NHBuPh)]₂.

Em um típico experimento usando o complexo de Ru(II) isolado, 1.0 μ mol do complexo foi dissolvido em CHCl₃ e o monômero foi adicionado, após o qual foi adicionado 5 μ L de etildiazoacetato (EDA). Cessado o tempo determinado de reação, o polímero é precipitado e lavado com MeOH, seco em estufa a vácuo e pesado.

Na ROMP de norborneno (NBE), o pré-catalisador apresentou rendimento de 92% a 25°C em 5 minutos. Para com norbornadieno (NBD), 90% a 50°C em 30 minutos. O poliNBE formado apresentou $M_n = 3,7 \times 10^5$, $M_w = 6,0 \times 10^5$ e IPD=1,6. Para a copolimerização de NBE com Diciclopentadieno (DCPD) na razão molar

2500/2500 (NBE/DCPD) em relação ao catalisador, o rendimento obtido na formação do copolímero em 1 h a 50°C foi de 34,5%, e para NBD/DCPD nas mesmas condições foi encontrado 34,6% de rendimento.

Na copolimerização de NBE/NBD fixando-se a razão molar de NBD em 5000, a 50°C em 30 minutos, e variando a razão molar de NBE, foram encontrados os dados como é mostrado na figura abaixo.

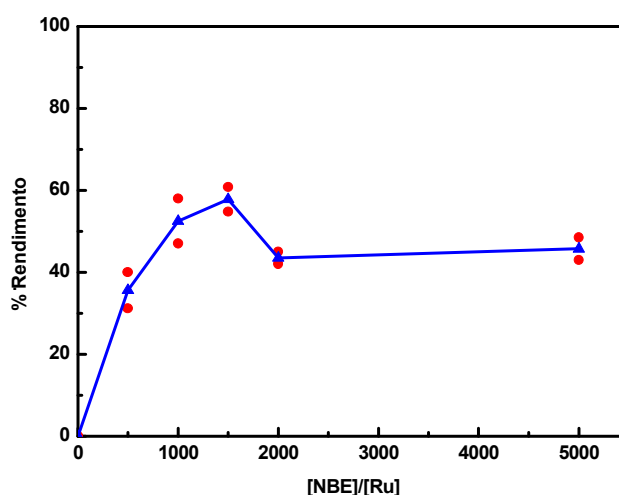


Figura 2. Dados de rendimento da copolimerização de NBE/NBD. [NBD]/Ru = 5000, 50°C em 30 min.

Conclusões

O catalisador *in situ* μ -[RuCl₂(PPh₃)(NHBuPh)]₂ mostra-se ativo para polimerizações e copolimerizações *via* ROMP de norborneno e norbornadieno com rendimentos semi-quantitativos e bom valor de IPD. É esperado que complexos binucleares sejam inativos em ROMP. Assim, esse complexo apresenta características inéditas de comportamento em solução. Estudos por RMN ³¹P informam sua estabilidade em solução quando em atividade.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPESP pelo apoio financeiro.

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

² Grubbs, R.H. *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

³ Bielawski, C.W.; Grubbs, R.H. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 7117.