

Pirrolidina atuando como versátil ligante ancilar em complexo de Ru(II) para ROMP.

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

*lari_fonseca@iqsc.usp.br

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

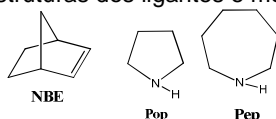
Palavras Chave: ROMP, Ru, norborneno, aminas cíclicas.

Introdução

A grande diversidade das reações de polimerização via metátese é devido principalmente ao desenvolvimento de catalisadores com boa atividade formando polímeros com características desejadas [1,2]. Isto se deu principalmente pelos diferentes ligantes ancilares nos complexos utilizados como iniciadores desta reação.

As aminas apresentam-se como ligantes promissores para estes complexos, são baratas e mostram uma enorme gama de compostos com diferentes propriedades eletrônicas e estéricas [1-3]. Neste trabalho a pirrolidina (pop) é estudada como ligante ancilar no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pop}]$ (**1**) atuando como iniciador para reações de ROMP de norborneno (NBE).

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 $5\mu\text{L}$ de etildiazoacetato (EDA) em 25°C e $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$. Observaram-se rendimentos de cerca de 70% em 5 min com 2 mL, aumentando com o aumento de tempo até alcançar rendimentos quantitativos em 120 min e independente do volume de solvente. Os resultados de M_w estão na ordem de 10^5 com exceção dos valores observados em 2 e 8 mL até 60 min. Os valores de IPD são 2,6 em média, com exceção dos valores observados com 2 mL por 5 e 30 min e 8 mL por 60 min. Comparando com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pep}]$ precursor de síntese do complexo **1**, é possível observar menor rendimento de poliNBE nos experimentos realizados em 5 até 60 min (quantitativo para o complexo com pep). Já o M_w é maior e o IPD menor para **1** nas mesmas condições.

Os valores de σ_c para poliNBE obtidos com **1** são menores que os observados com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pep}]$

indicando maior porcentagem de cadeias *trans*-posicionadas (5,0 para $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pep}]$ e 3,1 para **1**).

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

Tempo (min)	Vol. Sol. (mL)	Rend. (%)	M_w (10^5 g mol^{-1})	IPD
5	2	68	0,014	1,6
5	4	61	1,5	3,3
5	6	40	4,6	2,8
5	8	36	0,88	2,9

30	2	76	0,7	1,7
30	4	84	2,0	2,9
30	6	74	6,6	2,4
30	8	79	0,3	2,8

60	2	76	0,1	2,8
60	4	88	3,7	2,6
60	6	83	6,0	2,5
60	8	76	0,1	3,6

120	2	100	4,8	1,8
120	4	100	4,4	2,6
120	6	100	1,2	2,8
120	8	100	0,2	2,3

$5\mu\text{L}$ de EDA; 25°C ; $[\text{NBE}]/[\text{Ru}] = 5000$

Conclusões

O ligante pop apresentou-se como promissor ligante ancilar no complexo **1** para atuar como iniciador em reações de ROMP porque sintetiza polímeros com bons rendimentos e propriedades.

Pelos valores de M_w , IPD e σ_c de poliNBE sintetizados com **1** é discutido que há uma etapa de propagação mais eficiente que a observada com seu precursor, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{pep}]$. Além disso, é possível que o menor ângulo de cone deste ligante tenha permitido uma melhor rotação dos monômeros favorecendo a *trans*-posição dos meros na formação do polímero.

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. e Lima-Neto B.S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 304, 187.