

Polimerização via metátese de norborneno catalisada por complexos de rutênio-anilinas

Alan B. Pereira, Eliada A. Silva, Renan B. G. Caetano, Benedito S. Lima-Neto*

Instituto de Química de São Carlos, USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13.566-590, São Carlos, SP

Email: benedito@iqsc.usp.br

Resumo/Abstract

Polimerização via metátese de norborneno catalisada por complexos de rutênio-anilinas: Reações de polimerização via metátese de olefinas cíclicas por abertura de anel (ROMP) de norborneno (NBE) foram catalisadas por complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{anilinas})]$, sendo anilinas NH_2Ph , $\text{NH}_2(o\text{-Et-Ph})$ e $\text{NH}_2(p\text{-Et-Ph})$, com rendimentos de até de 60% a 25 °C por 30 min, na presença de etildiazoacetato em CHCl_3 . Esses resultados, permitem avaliar os efeitos eletrônico e estereo das aminas como ligantes ancilares na esfera de coordenação do complexo precursor, comparando com o complexo catiônico $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ que gera semi-quantitativamente poli(NBE), em 1 min a 25 °C.

Palavras-chave: Catálise homogênea, polimerização, ROMP, ligantes ancilares, complexos de rutênio

Metathesis polymerization of norbornene catalyzed by ruthenium-aniline complexes: Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) were catalyzed by complexes of the type $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{anilines})]$, being anilines NH_2Ph , $\text{NH}_2(o\text{-Et-Ph})$ and $\text{NH}_2(p\text{-Et-Ph})$, with yields of up to 60% at 25 °C for 30 min, in the presence of ethyldiazoacetate in CHCl_3 . These results allow evaluating the electronic and stereo effect of the amines as ancillary ligands in the coordination sphere of the precursor complex, comparing with the cationic complex $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ that semi-quantitatively generates poly(NBE), in 1 min at 25 °C.

Keywords: Homogeneous catalysis, polymerization, ROMP, ancillary ligands, ruthenium complex.

Introdução

Polimerização por abertura de anel via metátese (Ring-Opening Metathesis Polymerization - ROMP) é catalisada por um complexo metalo-carbeno do tipo $\text{L}_n\text{M}=\text{CHR}$ (Figura 1) (1-3).

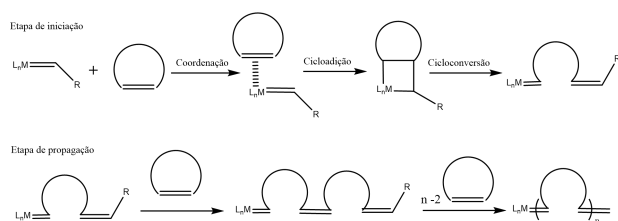


Figura 1. Esquema das etapas de iniciação e propagação do mecanismo de ROMP (1).

A reatividade do complexo está inerente aos ligantes L presentes na esfera de coordenação, além do próprio tipo de centro metálico. Rutênio(II) apresenta uma configuração eletrônica d^6 de spin baixo que possibilita a ativação de olefinas por retro-ligação. Por sua vez, os ligante L participa como ligantes ancilares enriquecendo a densidade eletrônica no centro metálico por doações eletrônicas dos tipos σ e π . Um ligante L também influencia a reatividade por efeitos estereos, propiciando a entrada do substrato em orientação correta para sua

ativação, bem como a descoordenação do substrato modificado quimicamente (1,4). Dessa forma, um conjunto de ligantes no entorno do átomo central vai definir a reação de metátese. Nesse estudo, analisou-se a reatividade de complexos contendo anilina (NH_2Ph) e anilinas substituídas $\text{NH}_2(o\text{-Et-Ph})$ e $\text{NH}_2(p\text{-Et-Ph})$, respectivamente Ani, 2EtAni e 4EtAni, em conjunto com os ligantes cloros (ion Cl^-) e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$.

Experimental

Todos os reagentes e solventes foram de pureza analítica. Os complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{anilinas})]$ foram obtidos de reações entre $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ e as respectivas anilinas, em acetona a temperatura ambiente (23 - 25°C), com rendimentos melhores que 70% (Figura 2). Os complexos foram devidamente caracterizados por RMN ^1H e espectrofotometria Uv-vis.

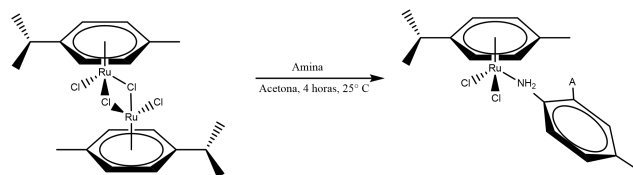


Figura 2. Ilustração das sínteses dos complexos. RuAni (A = H; B = H), Ru4EtAni (A = H; B = CH_2CH_3) e Ru2EtAni (A = CH_2CH_3 ; B = H).

As polymerizações de norborneno (NBE) foram realizadas em CHCl_3 com proporção 1:3000 $[\text{Ru}]/[\text{NBE}]$ e 5 μL de EDA. Os polímeros poliNBE foram isolados em metanol e secos a vácuo (Figura 3).

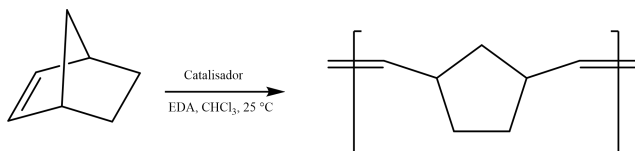


Figura 3. Ilustração da ROMP de NBE.

Resultados e Discussão

Os complexos **Ru(Ani)**, **Ru(4EtAni)** e **Ru(2EtAni)** na reação de ROMP de norborneno (NBE) foram ativos, com diferença nos rendimentos dos polímeros isolados (Figura 3).

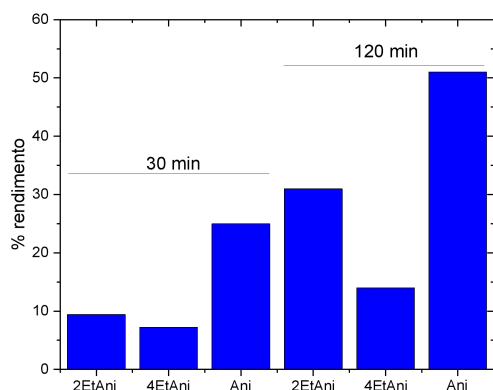


Figura 4. Rendimentos obtidos de poli(NBE) com os complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{anilinas})]$, a 25 °C.

Maior rendimento foi obtido com o complexo **Ru(Ani)** em comparação aos demais complexos. Tomando-se valores de pK_a como uma referência à disponibilidade para doação eletrônica, a Ani com pK_a de 4,35, 5,0 para 4EtAni e 4,4 para 2EtAni, valores previstos pelo *software* ChemAxon, não se observa justificativa para diferenças nos desempenhos catalíticos. Isso indica que além do caráter doador- σ relacionado à basicidade dos ligantes, outros fatores podem estar contribuindo para o aumento de rendimento, como os efeitos estereo ou as interações intramoleculares que podem existir com os demais ligantes dos complexos ou maior estabilidade da espécie catalítica ativa. A posição do substituinte no ligante 2EtAni deve ser ter uma influência com relação ao ligante 4EtAni. Esses resultados levam à discussão dos efeitos eletrônico e estereo das aminas como ligantes ancilares na esfera de coordenação do complexo precursor, que devem ser observados no conjunto com todos os ligantes na esfera de coordenação em cada complexo. O complexo catiônico

bis-anilina $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{NH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ gera semi-quantitativamente poli(NBE), em 1 min a 25 °C (1). Com base em cálculos computacionais, chegou-se à conclusão que a estabilidade da espécie ciclo-metalobutano a ser formada influencia os resultados da reatividade de cada complexo (Figura 1). Deve ser observado que se fazem necessários dois sítios ligantes para ocorrer a reação, sendo no caso com o complexo *bis*-anilina foi formada uma espécie com um hapticidade dois no *p*-cimeno. Interessante observar que o fato de gerar complexos catiônico, não é fator limitante.

Conclusões

Novos complexos precursores de rutênio para ROMP foram obtidos, caracterizados por espectros eletrônicos e de RMN de ^1H . A aplicação desses complexos na reação de ROMP de NBE revelou diferenças significativas nos rendimentos dos polímeros obtidos. Embora inicialmente se esperasse um maior rendimento catalítico com ligantes mais básicos, como a 4EtAni, o complexo contendo o ligante sem substituinte (Ani) foi aquele que apresentou o maior desempenho catalítico. Esse resultado indica que, além do caráter doador- σ associado a basicidade dos ligantes, outros fatores, como o efeito estereo ou outros, também influenciam na eficiência da ROMP. Estudos por cálculos computacionais podem revelar as estabilidades termodinâmicas das espécies metal-carbenos coordenadas ao NBE que então levam à iniciação da polimerização.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FAPESP, por bolsas de estudos e auxílios à pesquisa.

Referências

1. E. A. Silva, P. H. O. Santiago, J. A. Ellena, A. G. S. Oliveira-Filho, A. P. L. Batista, B. S. Lima-Neto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, e202400319.
2. S. Sutthasupa; M. Shiotsuki; F. Sanda, *Polymer J.* **2010**, **2010**, 905-915.
3. K. J. Ivin; J. C. Mol, *Academic Press*, New York, **1997**, Vol. 2, 1-496.
4. T.B. Silva; R. S. Camargo; B. S. Lima-Neto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, **2014**, 2425-2432.