

# Síntese de complexos de rutênio com ligante alquilideno. Avaliação da atividade catalítica para metátese de olefinas em função da capacidade $\sigma$ -doadora dos ligantes fosfina.



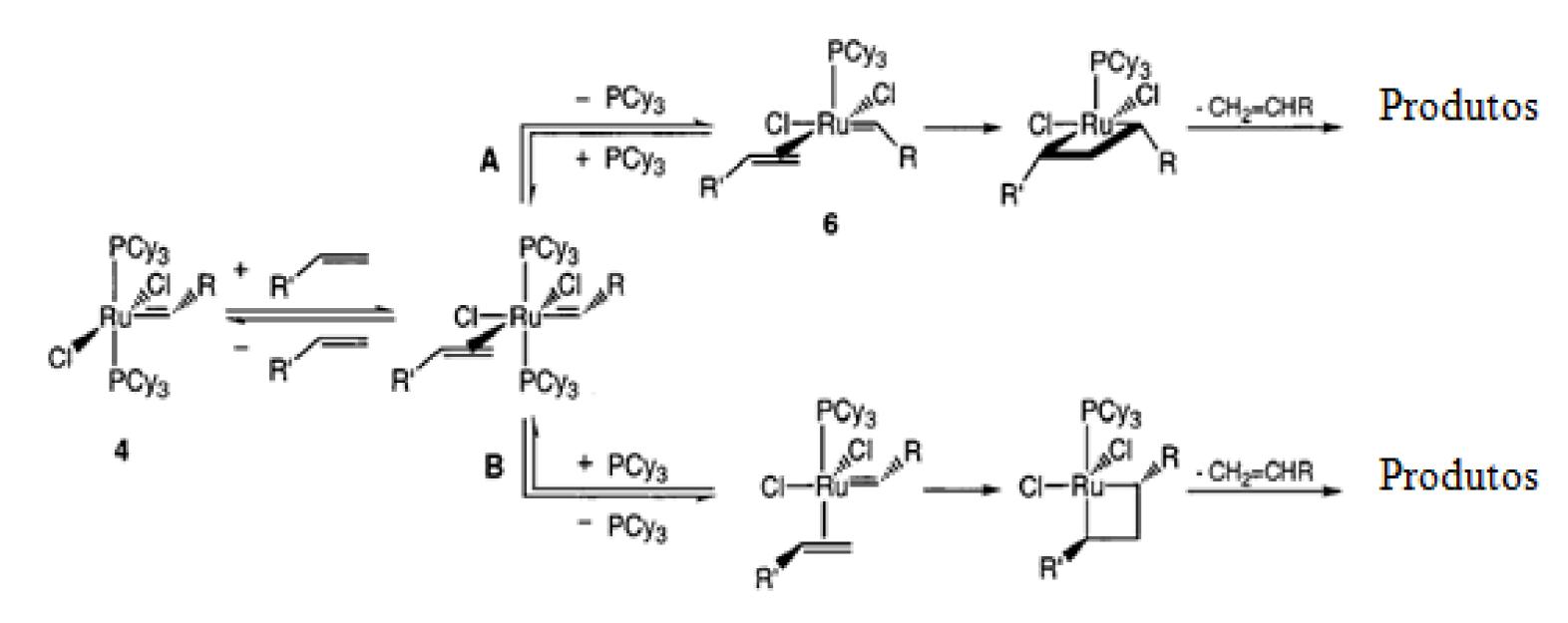
Victor Tsuneichi Chida Paiva (IC), Regina Buffon (PQ)

INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP - Campinas - CP 6154

Palavras-chave: Rutênio, Metátese, Fosfinas

# INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas consiste na realocação das porções alquilideno entre duplas ligações carbono-carbono, por catálise de um centro metálico. A troca dessas porções permite diversas aplicações em Química, desde polimerização, até abertura e fechamento de anéis, além da funcionalização de compostos orgânicos complexos. A reação ocorre pelo seguinte mecanismo<sup>1</sup>, ilustrado para o catalisador de Grubbs:



O trabalho consistiu na síntese de catalisadores de Rutênio para Metátese de Olefinas e posterior avaliação da atividade catalítica em função.

### **METODOLOGIA**

Síntese:  $RuCl_{3} \cdot nH_{2}O \xrightarrow{PPh_{3}} RuCl_{2}(PPh_{3})_{3} \qquad I$   $Cl_{M_{1}} \stackrel{PPh_{3}}{\longrightarrow} CH_{2}Cl_{2} \qquad Cl_{M_{2}} \stackrel{Ph_{3}P}{\longrightarrow} CH_{2}Cl_{2} \qquad II$   $Cl_{M_{1}} \stackrel{PPh_{3}}{\longrightarrow} CH_{2}Cl_{2} \qquad Cl_{M_{2}} \stackrel{P(p-toluil)_{3}}{\longrightarrow} CH_{2}Cl_{2} \qquad III$ 

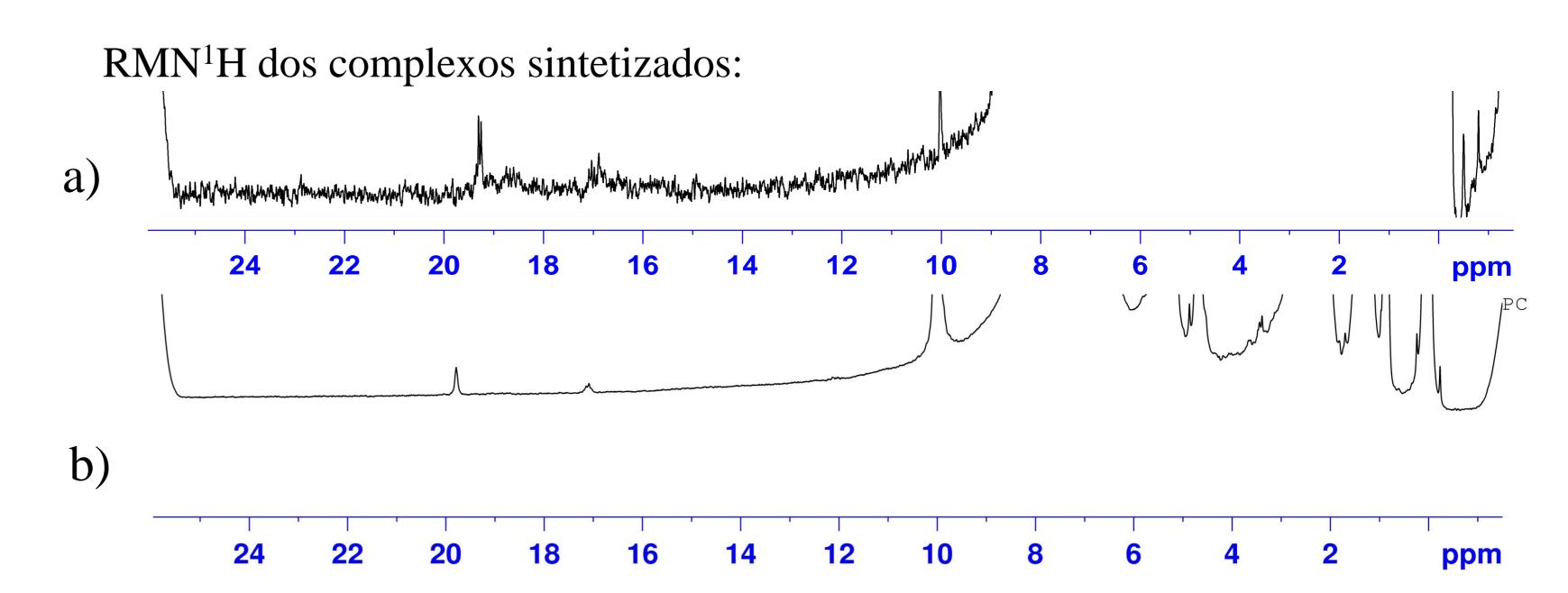
Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte de argônio, utilizando técnicas de schlenk. A atividade foi testada para Polimerização via Metátese por Abertura de Anel (ROMP) tendo como substrato Norboneno e Cicloocteno<sup>2</sup>:

$$\frac{[Ru] \ 1 \ mol \ \%}{r. \ t. \ 1h}$$

$$\frac{[Ru] \ 1 \ mol \ \%}{r. \ t \ 2.5h}$$

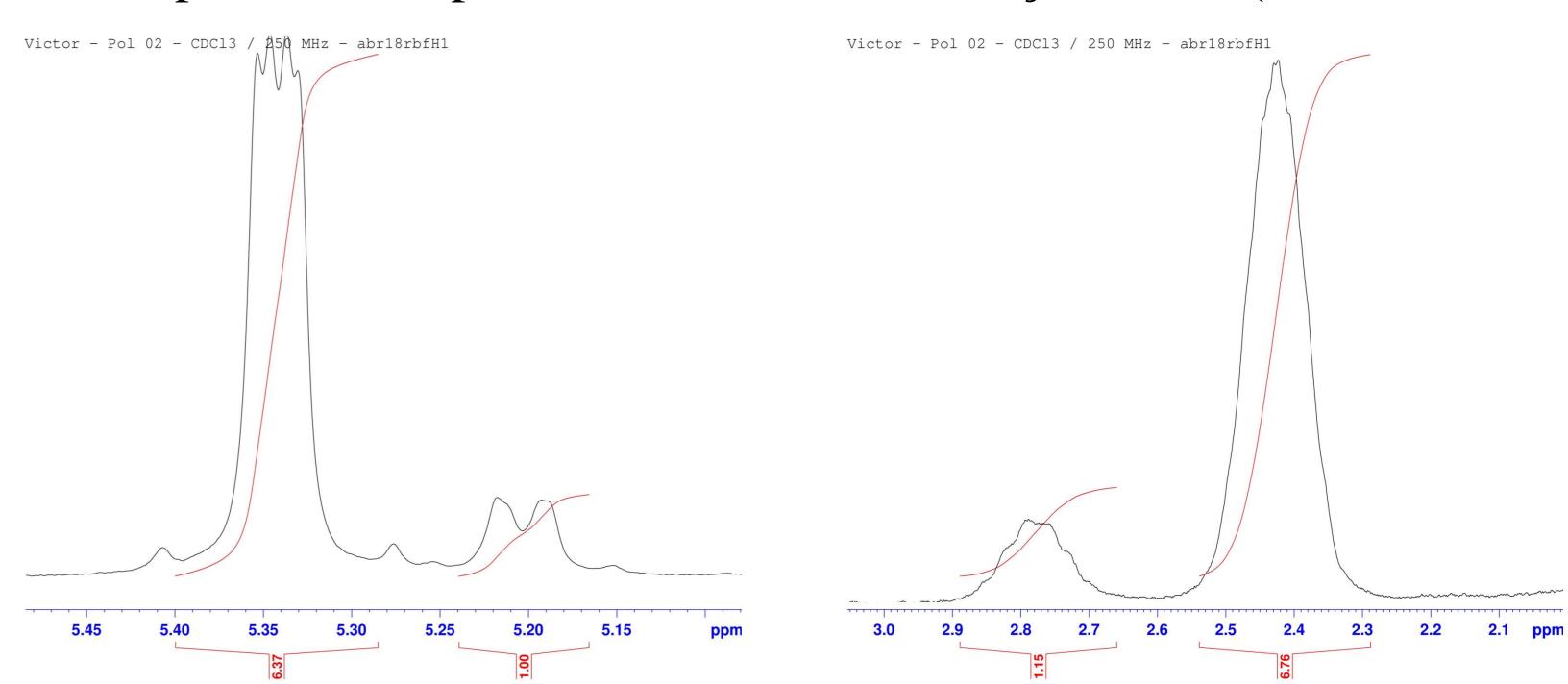
$$\frac{[Ru] \ 1 \ mol \ \%}{CH_2Cl_2}$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO



a)  $RuCl_2(PPh_3)_2(=CHPh):\delta 19,3 ppm$  b)  $RuCl_2(P(p-toluil)_3)_2(=CHPh):\delta 19,8 ppm$ 

Os complexos sintetizados se mostraram capazes de catalisar ROMP apenas do norboneno. O catalisador de Grubbs, com fosfina mais doadora, catalisa a polimerização dos dois substratos. Os polímeros obtidos apresentaram predominância de insaturações trans ( $\approx$ 85%).



RMN<sup>1</sup>H do Polinorboneno. Duplas cis:  $\delta$  5,2 ppm e  $\delta$  2,75 ppm Duplas trans:  $\delta$  5,35 ppm e  $\delta$  2,4 ppm

## CONCLUSÃO

A presença dos ligantes fosfinas permite a modulação da atividade catalítica, notando-se que a atividade do catalisador para a reação analisada aumenta com a capacidade σ-doadora desses ligantes. Os catalisadores de rutênio sintetizados apresentaram estereoseletivadade (predominância trans) para a formação dos polímeros.

### Agradecimentos:





<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 18

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996,118,100.