

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO CATALISADOR DE GRUBBS MODIFICADO POR LIGANTE CICLOFOSFAZENO EM REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS

Danielle Santos Gonçalves (IC), Regina Buffon (Orientadora)*
 Instituto de Química – Unicamp, Campinas - SP
 Palavras-chave: Catálise-Rutênio-Metátese

INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas consiste em um intercâmbio de fragmentos alquilídeos entre duas olefinas. Por meio desta reação é possível a obtenção de polímeros e compostos funcionalizados.

Inicialmente, as atividades de carbenos de rutênio modificados por ligantes ciclofosfazenos substituídos por P(*t*-butil)₂ e PCy₂ foram pré-avaliadas, estudando-se as polimerizações por abertura de anel (ROMP) do norborneno e do cis-cicloocteno.

Neste trabalho, novos compostos baseados no catalisador de Grubbs (complexo de Ru com ligante alquilideno) foram estudados, considerando-se fatores estéricos e indutivos dos ligantes ancilares, a fim de compreender a relação entre atividade e estabilidade do catalisador conforme a natureza do ligante é variada.

METODOLOGIA

1) Testes catalíticos com o catalisador de Grubbs modificado por ligante ciclofosfazeno:

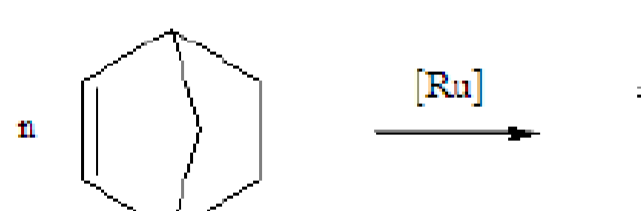


Fig. 4: ROMP do norborneno



Fig. 5: ROMP do cis-cicloocteno

2) Síntese de compostos análogos ao catalisador de Grubbs

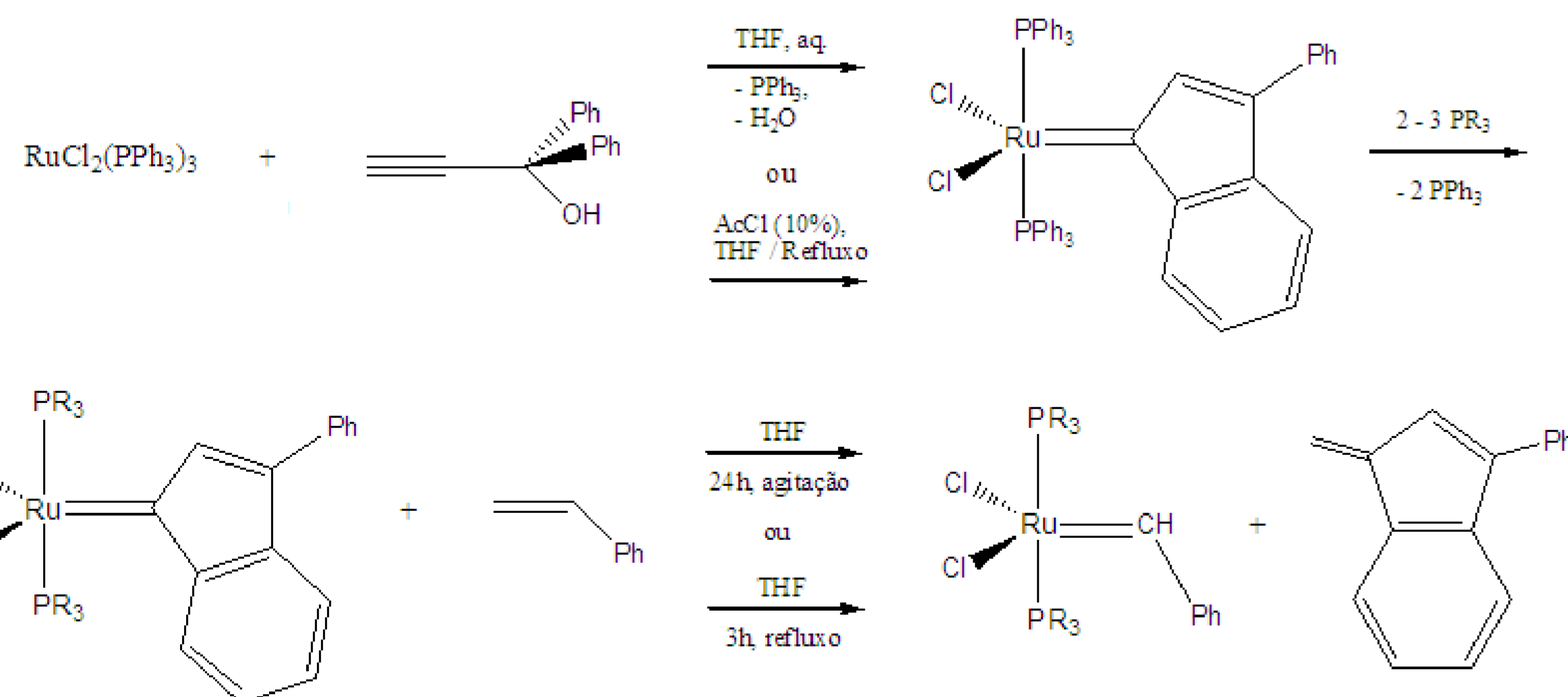


Fig. 6: Rotas sintéticas para novos complexos de rutênio, onde R = P(MePh)₂ ou P(*o*-toluol)₃. Atmosfera inerte de argônio e uso de técnicas de Schlenk.

Compostos esperados a partir da rota proposta acima:

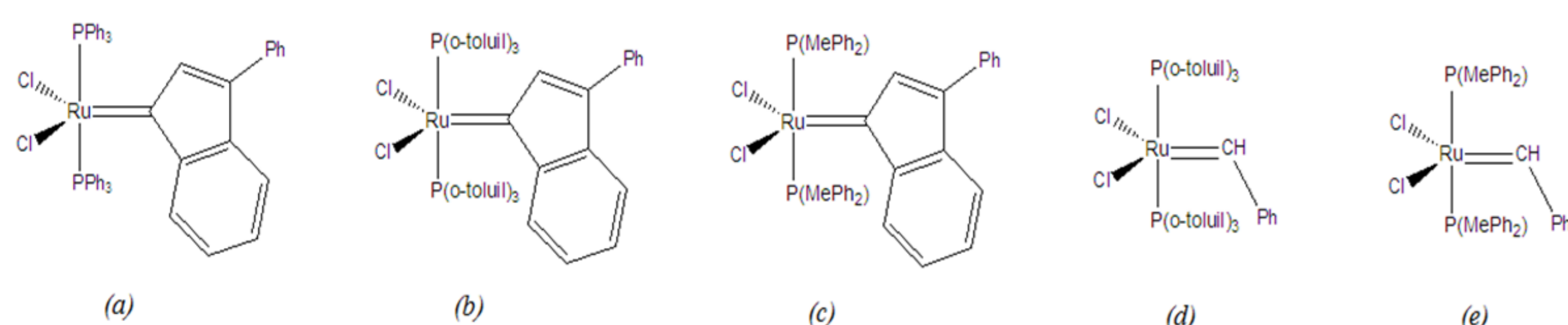


Fig. 7: (a) [(PPh₃)₂Cl₂Ru(3-fenilindeno-1-ilideno)], (b) [(P(*o*-toluol)₃)₂Cl₂Ru(3-fenilindeno-1-ilideno)], (c) [(P(MePh)₂)₂Cl₂Ru(3-fenilindeno-1-ilideno)], (d) [(P(*o*-toluol)₃)₂Cl₂Ru=C(H)Ph], (e) [(P(MePh)₂)₂Cl₂Ru=C(H)Ph]; sendo que (b), (c), (d) e (e) são inéditos segundo a base de dados SciFinder.

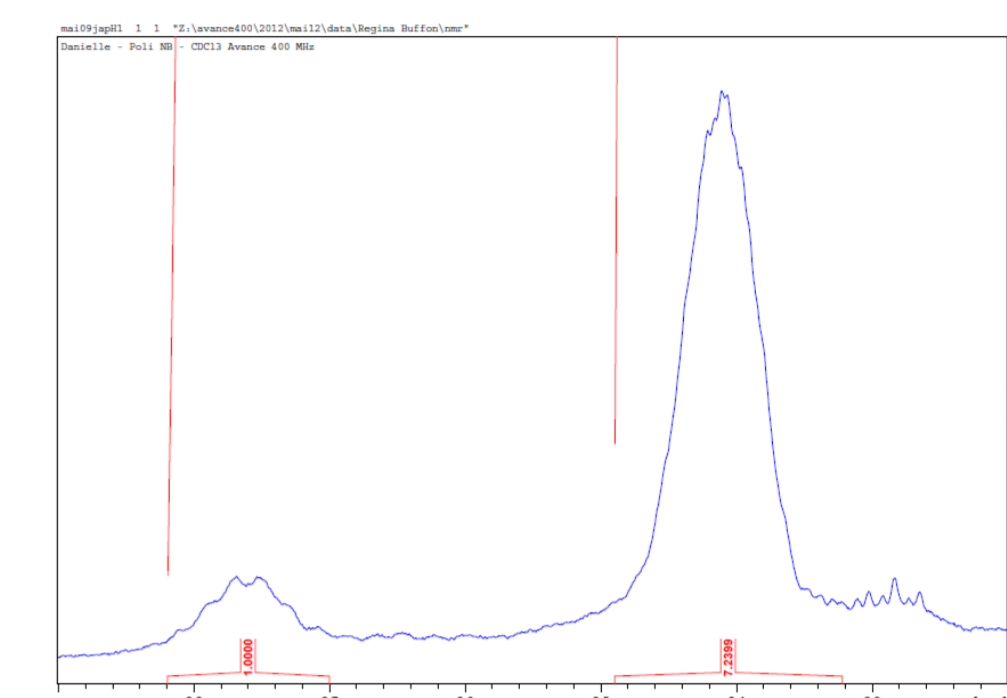
RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) ROMP do norborneno:

[Ru]Ciclofosfazeno-PCy₂/Olefina= 1/ 75.

Rendimento de 48,5% em relação ao norborneno (T=50°C).

Proporção cis/trans = 1/7,25, 86% duplas trans.



2) Síntese de (a):

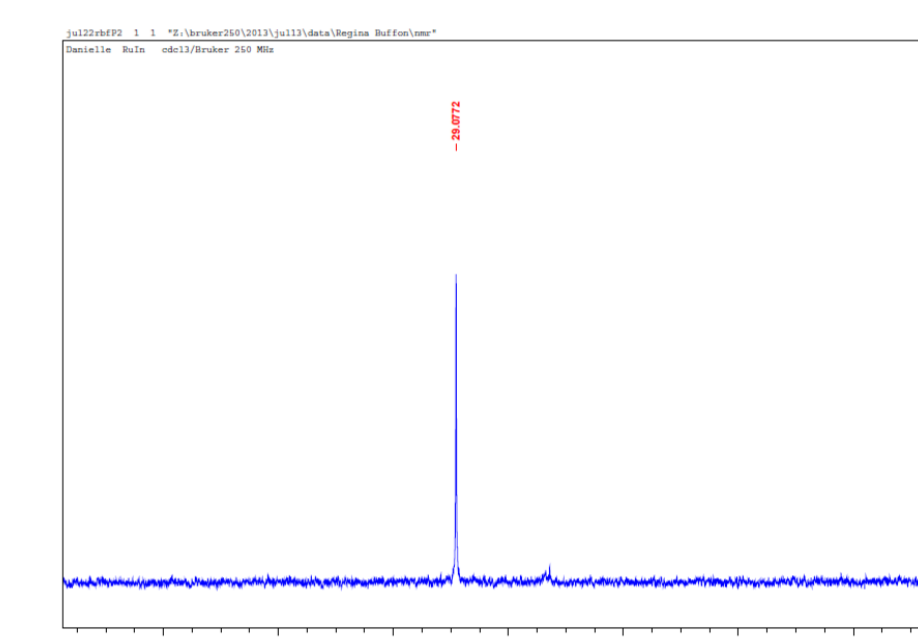
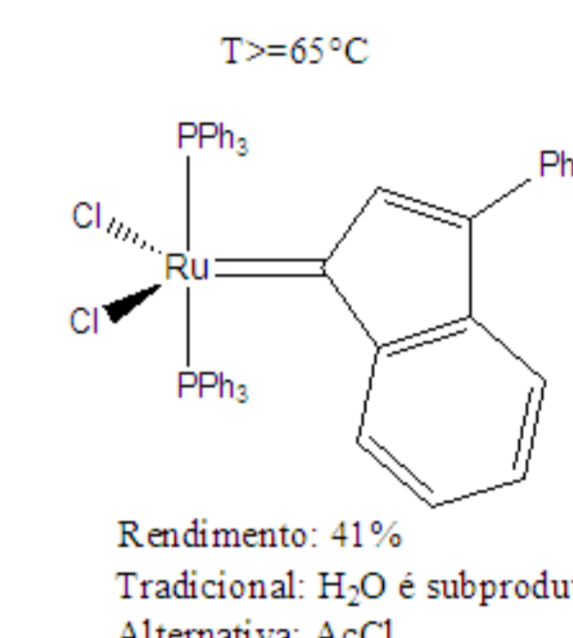
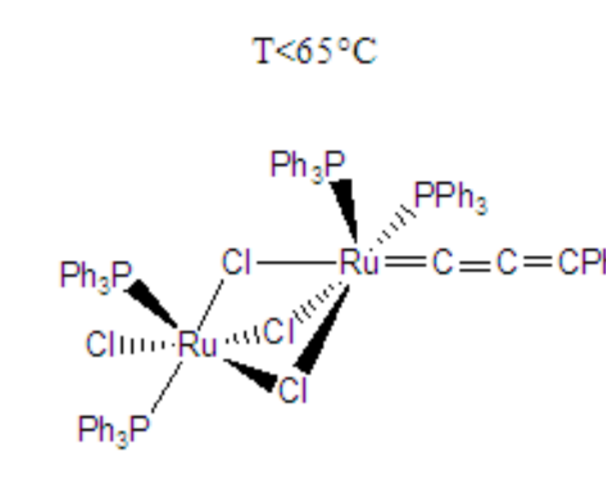
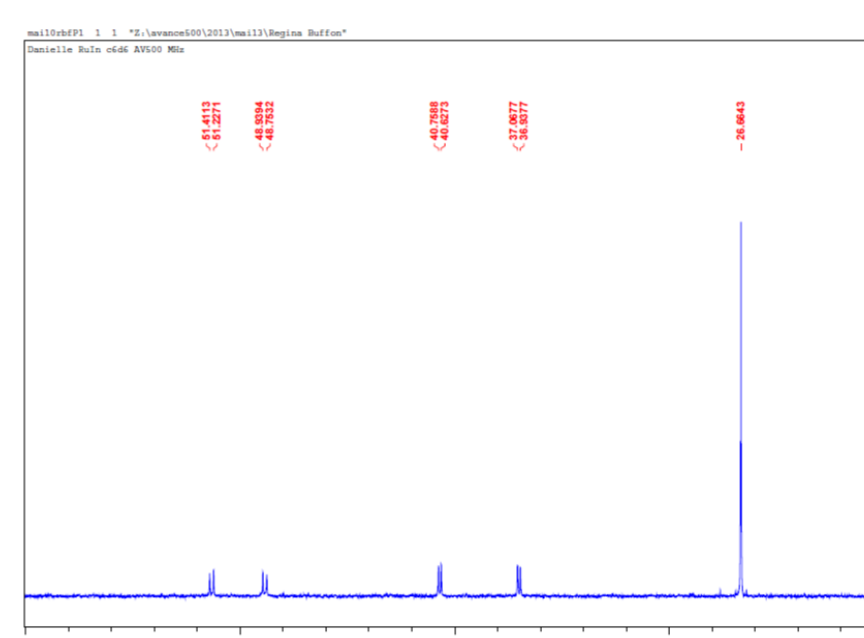


Fig. 1: Mecanismo genérico de reação catalítica de metátese de olefinas

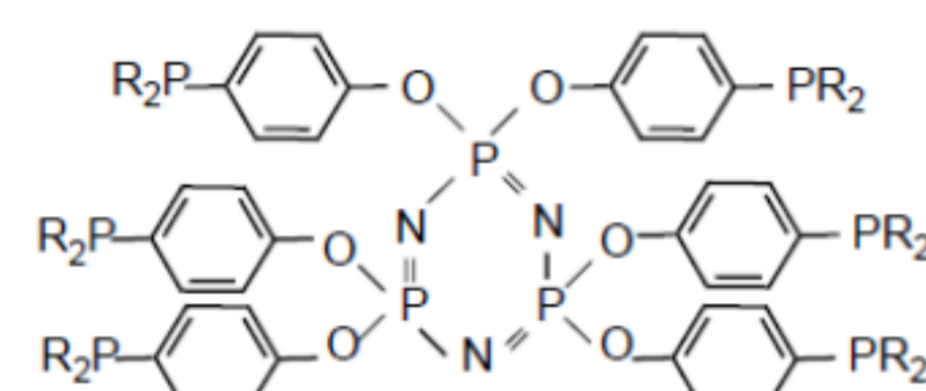


Fig. 2: Ligante ciclofosfazeno genérico sintetizado em nosso laboratório

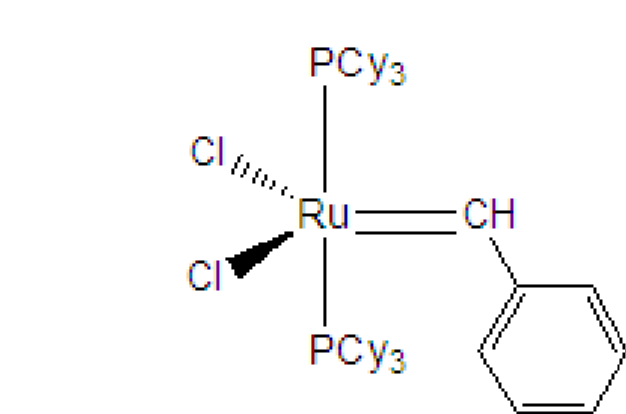
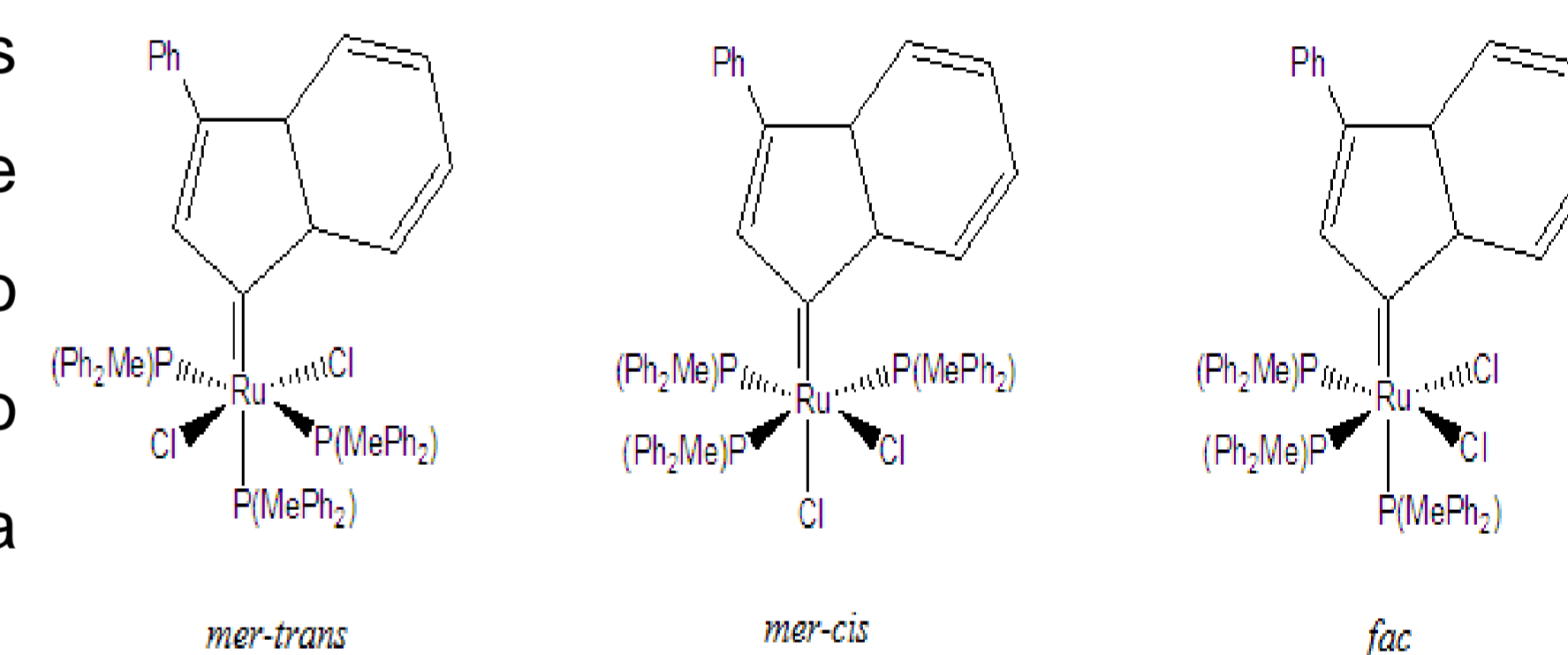


Fig. 3: Catalisador de Grubbs

3) Síntese de (b): Rendimentos de 4% após 68h. Justificativa: Maior ângulo de cone dificulta a coordenação ao centro metálico. Purificação satisfatória: THF: n-hexano 1:1.

4) Síntese de (c): P(MePh)₂ menos volumosa e mais σ-doadora do que PPh₃, facilidade de coordenação ao centro metálico. Supõe-se a formação de até três complexos de elevada estabilidade no meio reacional.



5) Síntese de (d): não foi possível devido ao baixo rendimento de (b)

6) Síntese de (e): não houve evidências (por RMN de ¹H) da formação do benzilideno pelas duas rotas de síntese. Justificativa: Provavelmente, P(MePh)₂ não é σ-doadora suficiente para catalisar a metátese entre 3-fenilideno-1-ilideno e estireno. No entanto, observou-se um singlete pequeno em δ10,1 em RMN de ³¹P-{¹H}, cuja natureza ainda não foi determinada.

CONCLUSÕES

O catalisador de Grubbs modificado por ligante ciclofosfazeno contendo PCy₂ foi capaz de catalisar a metátese do norborneno, com rendimento de 48,5% e 86% de duplas trans, (catalisador é estereosseletivo).

As sínteses dos análogos de Grubbs mostraram que o efeito estérico é um fator relevante em reações de troca de fosfinas, sendo que o número de coordenação do composto obtido tende a ser maior quanto menor for o ângulo de cone da fosfina utilizada.

Financiamento: