

Formação de [2]rotaxanos por metátese de olefinas.

Célia Machado Ronconi^{1*} (PQ) e James Fraser Stoddart² (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

²California NanoSystems Institute and Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, California 90095-1569

Palavras Chave: metátese de olefinas, síntese por moldagem direta, química supramolecular

Introdução

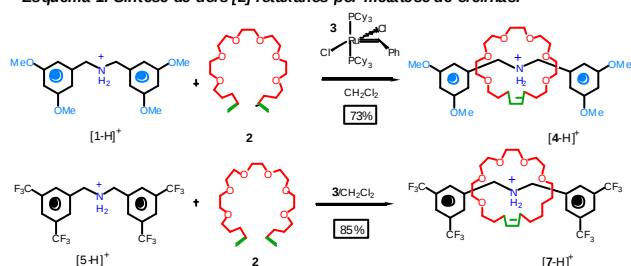
A síntese de compostos mecanicamente entrelaçados como catenanos, rotaxanos e outras estruturas topologicamente exóticas, tem sido realizada de forma eficiente utilizando-se, concomitantemente, metátese de olefinas mediada pelo catalisador de carbeno-rutênio (catalisador de Grubbs) e um molde (*template*). O papel do *template* é fundamental neste tipo de síntese porque tem o papel de limitar a conformação do dieno de modo a favorecer a reação de metátese.

Neste trabalho, será mostrado o papel de dois diferentes *templates* na metátese de olefinas mediada pelo catalisador de Grubbs.

Resultados e Discussão

Os [2]rotaxanos [4-H][PF₆] e [7-H][PF₆] foram sintetizados utilizando-se metátese de di-olefinas, **2**, na presença de dois diferentes *templates* contendo em sua estrutura íons dialquilamônios (R₂NH₂⁺) – precisamente o hexaflúor fosfato de bis(3,5-dimetóxi benzil) amônio, [1-H]⁺, e hexaflúor fosfato de bis(3,5-trifluór metil benzil) amônio, [5-H]⁺. As reações de

Esquema 1: Síntese de dois [2] rotaxanos por metátese de olefinas.



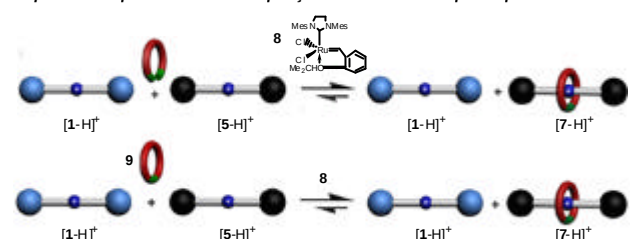
metátese foram mediadas pelo catalisador de Grubbs 1^a geração, **3**. É importante ressaltar que a metátese da di-olefina, **2**, sem a presença dos *templates* é produzida com um rendimento de apenas 48% do macrociclo desejado. A caracterização dos compostos [4-H][PF₆] e [7-H][PF₆] foi realizada por meio de RMN de ¹H, ¹³C e espectrometria de massas (HR-ESI).

Os rendimentos das reações mostram que o *template* [5-H]⁺ é mais eficiente na metátese de olefinas. Possivelmente, este resultado se deve ao fato de que os grupos trifluór metílicos (CF₃) nas posições 3 e 5 do anel benzílico são retiradores de de 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

elétrons, o que levaria a uma maior acidez dos prótons do íon dialquilamônio (R₂NH₂⁺), bem como aqueles adjacentes a ele.

Para comprovar a preferência do macrociclo pelo *template* [5-H]⁺ foram realizados dois diferentes experimentos de competição. No primeiro experimento, o macrociclo aberto foi colocado na presença dos dois *templates*, juntamente com o catalisador de Grubbs 1^a geração. No segundo experimento (“anel mágico”), o macrociclo fechado foi colocado na presença dos dois *templates*, juntamente com o catalisador de Hoveyda-Grubbs 2^a geração. Este catalisador tem o papel de abrir e fechar o anel olefínico (Esquema 2).

Esquema 2: Experimentos de competição entre os dois templates pelo macrociclo.



As reações foram monitoradas por RMN de ¹H até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. Verificou-se por RMN de ¹H que o composto [7-H]⁺ é formado na razão de 7,5:2,5. Este resultado comprova que o *template* [5-H]⁺ é mais eficiente para favorecer a reação de metátese de olefinas ao seu redor.

Conclusões

Os experimentos mostraram que a utilização de um *template* contendo grupamentos retiradores de elétrons é mais eficiente na metátese de olefinas mediada pelo catalisador de Grubbs, quando da utilização de um *template* doador de elétrons.

Agradecimentos

Os autores agradecem CAPES-Brasil (CMR BEX0196/03-07), e NSF-EUA.

¹ A. F. M. Kilbinger, S. J. Cantrill, A. W. Waltman, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 3281.

² Ronconi, C. M.; Stoddart, J. F.; *Org. Lett.* (em preparação).