

SÍNTESE DE EIXOS MOLECULARES PARA OBTENÇÃO DE ROTAXANOS COMO MÁQUINAS MOLECULARES

Carmen L. R. Taschetto¹; Tainára Orlando²; Anderson B. Pagliari²; Geórgia C. Zimmer²; Paulo R. S. Salbego²; Caroline R. Bender²; Marcos A. P. Martins³.

1. Estudante de IC do NUQUIMHE, Departamento de Química da UFSM
2. Pós-graduando do NUQUIMHE, Departamento de Química da UFSM
3. Pesquisador do NUQUIMHE, Departamento de Química da UFSM / Orientador

Resumo:

Rotaxanos fazem parte de uma classe de compostos que são formadas por mais de um subcomponente molecular, estando conectados como consequência de sua topologia.¹ São formados por um eixo molecular e um macrociclo. Um dos métodos de síntese dos rotaxanos é o chamado clipping, em que a estrutura interligada é obtida pela formação do macrociclo em torno do eixo molecular.^{1,2} Estas moléculas são consideradas máquinas moleculares, podendo exibir movimentos de rotação e translação.^{3,4}

Neste trabalho visou-se a síntese de eixos moleculares onde foi utilizada uma estação succinamida que possui grupos volumosos assimétricos. A síntese dos eixos moleculares ocorre em duas etapas: (i) reação de aminação redutiva e (ii) reação de acilação.

Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica, obtendo-se rendimentos entre 49 e 88%, para as aminas secundárias e entre 32 e 99%, para os eixos moleculares. A confirmação de obtenção dos produtos foi realizada por espectroscopia de RMN e de massas.

Autorização legal: Este projeto não necessitou de autorização legal.

Palavras-chave: moléculas mecanicamente entrelaçadas; confôrmeros; RMN.

Apoio financeiro: Programa PIBIC-CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSM

Introdução:

Rotaxanos fazem parte de uma classe de compostos denominados moléculas mecanicamente entrelaçadas, as quais são formadas por mais de um subcomponente molecular que estão conectados como consequência de sua topologia.¹ Essas moléculas não podem ser separadas sem a quebra ou distorção significativa de suas ligações covalentes.¹ Rotaxanos são formados por dois ou mais componentes, um cíclico (macrociclo) e um em forma de haltere (eixo molecular).^{1,2,5-8} Este eixo molecular precisa possuir grupos volumosos nas extremidades para que o macrociclo não escape e ocorra a dissociação entre os componentes.⁵

Essas moléculas podem ser consideradas máquinas moleculares, por exibirem movimentos que simplesmente imitam funções que ocorrem a nível macroscópico. Dentre esses movimentos os mais importantes são: movimento de rotação^{3,7} onde o macrociclo gira em torno do eixo molecular e o movimento de translação do macrociclo sobre o eixo molecular.²

Moléculas que possuem rotação restrita em uma única ligação levam a estados distintos de conformação e são chamadas rotâmeros. Eixos moleculares e rotaxanos que possuem rotâmeros são pouco explorados na literatura. Deste modo, este trabalho visa a síntese de novos eixos moleculares que possuem rotâmeros e a avaliação das populações conformacionais em solução. Em um futuro trabalho objetiva-se a obtenção das moléculas de rotaxanos com os eixos moleculares sintetizados e o estudo de seus movimentos moleculares.

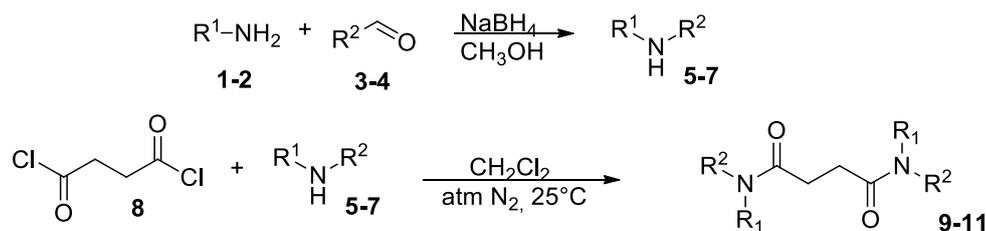
Metodologia:

A síntese dos eixos moleculares ocorreu em duas etapas, como apresentado no Esquema 1. Os reagentes e os solventes utilizados para a síntese dos compostos deste trabalho foram de qualidade P.A., e/ou purificados segundo procedimentos usuais de laboratório⁹ ou ainda da qualidade HPLC.

A primeira etapa foi através de uma reação de aminação redutiva, na qual misturou-se a amina **1-2** (1,2 mmol), aldeído **3-4** (1 mmol) e CH₃OH (3 mL) sob agitação e atmosfera de N₂ em um período de 7 a 25 horas. Posteriormente, adicionou-se à mistura NaBH₄ (3mmol) e agitou-se por mais 1 hora. Após o término da reação, acompanhado por CCD, adicionou-se água (3 mL) e extraiu-se com CH₂Cl₂ (2 x 5 mL). Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio

anidro (Na_2SO_4), filtrada e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida com auxílio de um evaporador rotatório. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica, utilizando $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1).

A segunda etapa foi uma reação de acilação, na qual se adicionou, lentamente, a amina secundária **5-7** (2,4 mmol), trietilamina (2,4 mmol) e CH_2Cl_2 (5 mL) a um balão contendo o cloreto succínico **8** (1 mmol) dissolvido em CH_2Cl_2 (5 mL) sob banho de gelo. Após o término da adição, retirou-se o banho de gelo e a mistura foi agitada à temperatura de 25 °C em um período de 7 a 25 horas. Depois de completado o tempo reacional (acompanhado por CCD), a mistura resultante foi lavada com água destilada (2 x 5 mL) e solução de HCl 1M (1 x 5 mL). Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrada e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida com auxílio de um evaporador rotatório. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica utilizando $\text{CHCl}_3/\text{Me}_2\text{CO}$ (99:1).



1 ($\text{R}^1 = \text{butil}$) **2** ($\text{R}^1 = 5\text{-metilisoxazol-3-il}$) **3** ($\text{R}^2 = \text{benzil}$) **4** ($\text{R}^2 = 2\text{-furilmetil}$)

5,9 ($\text{R}^1 = \text{butil}$, $\text{R}^2 = \text{benzil}$) **6,10** ($\text{R}^1 = \text{butil}$, $\text{R}^2 = 2\text{-furilmetil}$)

7,11 ($\text{R}^1 = 5\text{-metilisoxazol-3-il}$, $\text{R}^2 = 2\text{-furilmetil}$)

Esquema 1 – Rota de síntese para obtenção dos eixos moleculares.

As técnicas utilizadas para comprovação dos produtos foram espectroscopia de ressonância magnética nuclear, registrados em um Espectrômetro BRUKER AVANCE III (600, 13 MHz para ^1H e 150, 92 MHz para ^{13}C) e cromatografia a Gás – CG/MS efetuadas em um cromatógrafo Agilent Technologie 6890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologie 5975B (EI/CI MSD).

Resultados e discussões:

As aminas secundárias (**5-7**) foram obtidas com rendimentos entre 49 e 88% e os eixos moleculares (**9-11**) entre 32 e 99% conforme descritos nas **Tabela 1** e **2**, respectivamente. Os compostos foram identificados por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e também por espectrometria de massas.

Tabela 1 – Tempo reacional e rendimentos obtidos na síntese das aminas secundárias.

Composto	R^1	R^2	Tempo reacional	Rendimento (%) ^a
5	Bu	benzil	7 h	88%
6	Bu	2-furilmetil	8 h	88%
7	5-metilisoxazol-3-il	2-furilmetil	25 h	49%

^a Rendimento do produto isolado.

Tabela 2 – Tempo reacional e rendimentos dos eixos moleculares sintetizados.

Composto	R^1	R^2	Tempo reacional	Rendimento (%) ^a
9	Bu	benzil	7 h	99
10	Bu	2-furilmetil	8 h	74
11	5-metilisoxazol-3-il	2-furilmetil	25 h	32

^a Rendimento do produto isolado.

Com a utilização de aminas não simétricas, foi possível observar a formação de rotâmeros dos eixos moleculares, a Figura 1 ilustra os confôrmeros obtidos para o composto **9**. Para a identificação dos rotâmeros, foi realizada análise dos espectros de RMN em solução. Para tal, fez-se uso de técnicas de RMN como ^1H , ^{13}C , $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H-}^1\text{H}$ ROESY, $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HSQC e $^1\text{H-}^{13}\text{C}$

