

Síntese de [2]rotaxano baseado em moldes com unidades ferrocenil terminais

Mariana F. A. N. Guterres (IC)*, Célia M. Ronconi (PQ). marianagut@bol.com.br; ronconi@iq.ufrj.br.

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: Química supramolecular, Compostos mecanicamente interligados e metátese de olefinas.

Introdução

Rotaxanos¹ são compostos mecanicamente interligados formados por uma parte linear, que pode conter um ou mais sítios de reconhecimento, e um macrociclo associado por meio de ligações não covalentes. Os rotaxanos são moléculas promissoras para serem utilizadas como protótipos em nanossistemas funcionais como, por exemplo, sensores, válvulas, amplificadores, transistores moleculares, como portas lógicas em dispositivos de memória e como componente ativo em dispositivos eletrocromáticos. Este trabalho teve como objetivo sintetizar moléculas de [2]rotaxanos utilizando-se um molde contendo unidades ferrocenil terminais (figura 2) e metátese de di-olefina¹ mediada pelo catalisador de Grubbs. Os derivados de ferroceno sofrem reações redox reversíveis envolvendo um elétron.¹ Tais compostos são utilizados na construção de sistemas hospedeiros-convidados e de rotaxanos que executam movimentos em resposta a um estímulo eletroquímico sobre o ferroceno.

Resultados e Discussão

A síntese do macrociclo com di-olefina realizou-se em cinco etapas reacionais: (i) síntese do Ag₂O; (ii) formação do mono tosilato.

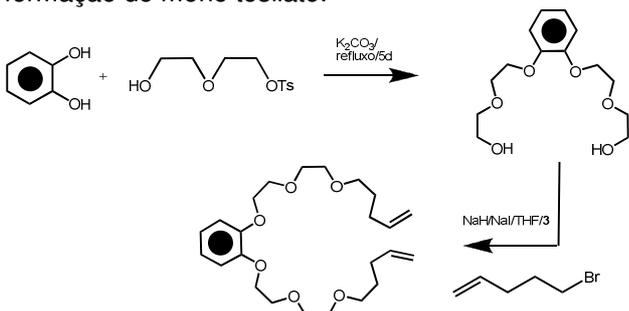


Fig. 1: Esquema reacional para a síntese do macrociclo contendo di-olefinas terminais.

Tal composto foi obtido por meio de uma reação de substituição nucleofílica utilizando-se TsCl que é um bom grupo de saída e Ag₂O, que se coordena com os oxigênios do dietileno glicol fazendo com que um de seus hidrogênios fique mais ácido que o outro; (iii) esterificação do catecol com o mono tosilato por meio de uma substituição nucleofílica SN₂; (iv) realização de mais uma reação de esterificação para a formação do produto desejado, pois observou-se por meio de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C que

apenas um grupamento hidróxi do catecol foi esterificado; (v) bis-alkilação do glicol com o 5-bromo-1-penteno com o uso de NaH formando-se, assim, o macrociclo com di-olefinas terminais (Fig. 1)

A síntese do molde (*template*) iniciou-se com a condensação do ferrocenocarboxaldeído com cloridrato de hidroxilamina formando-se o ferrocenocarboxaldeído oxima. A oxima foi reduzida com LiAlH₄ formando-se o ferrocenilmetilamina. Por este composto ser muito instável não conseguiu-se caracterizá-lo, e nem dar prosseguimento às etapas reacionais. Por isso utilizou-se outra rota de síntese, onde com uma reação simples, a aminação reductiva do ferrocenocarboxaldeído, com BH₃(CN)⁻ na presença de NH₄ preparou-se o hidrocloreto de ferrocenilmetilamina, uma forma estável do ferrocenilmetilamina. O produto de cada etapa foi purificado por coluna cromatográfica e caracterizado por espectroscopia de RMN ¹H e RMN ¹³C, confirmando as estruturas esperadas.

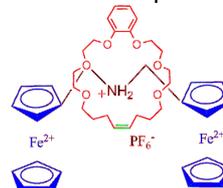


Fig. 2. [2]rotaxano com molde contendo unidades ferrocenil e macrociclo com di-olefinas terminais.

Conclusões

O macrociclo foi obtido, purificado e caracterizado por meio de RMN ¹H e RMN ¹³C. A síntese do composto molde está em andamento, e algumas etapas já foram caracterizadas por meio de RMN ¹H.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq e a FAPERJ (Primeiros Projetos) pelo suporte financeiro.

¹ (a) Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643; (b) Martinez-Diaz, M. V., Spencer, N., and Stoddart, J. F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1904. (c) Martinez-Diaz, M.-V.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1904. (d) Balzani, V.; Credi, A.; Mattersteig, G.; Matthews, O. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924.