



INTERRUPTORES MOLECULARES BASEADOS EM AZO-COMPOSTOS SUBSTITUÍDOS

Samara Mendes de Souza Melo (PIBIC/FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-UEM),
Rodrigo Meneghetti Pontes (orientador), e-mail: rmpontes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: interruptores moleculares, azo-compostos, isômeros.

Resumo:

Interruptores moleculares são sistemas que podem ter sua isomeria controlada por algum tipo de estímulo externo. Entre os interruptores mais versáteis da atualidade, destacam-se aqueles que são controlados por luz de comprimento de onda específico. No presente trabalho, preparou-se alguns candidatos a interruptores derivados de azo-compostos. Os produtos foram caracterizados por meio de espectros de RMN e estudados quanto à viabilidade de seu uso como interruptores por meio de espectroscopia de UV-VIS e de RMN. Experimentos com irradiação utilizando luz UV (254 nm e 365 nm) e azul (LED 470 nm) demonstraram que os compostos não sofrem o processo de isomerização que os qualificariam para o uso como interruptores. Nossos resultados sugerem que luz de comprimento de onda 254 nm é capaz de degradar os compostos, possivelmente por meio de reação de fotorredução.

Introdução

Interruptores moleculares são sistemas que podem ter sua isomeria controlada por algum tipo de estímulo externo, como a luz e calor. Os motores biológicos usam energia química para efetuar movimentos lineares ou rotatórios e são essenciais ao controle de uma variedade de funções biológicas, como na ATP sintase (GARCÍA-AMORÓS; VELASCO, 2012; GARCÍA-IRIEPA et al., 2013; KOUMURA et al., 1999). O ponto central no projeto de máquinas moleculares é justamente o controle desses movimentos, especialmente sua direção. Como exemplo de peças



moleculares podem-se citar o freio molecular. Recentemente, tem-se investigado a possibilidade de se conduzir o processo de isomerização utilizando-se luz na região do visível (SAMANTA et al., 2013). Os sistemas que possuem essa característica são geralmente corantes do tipo azo. Nosso foco é na interação entre os grupos na posição orto nos isômeros Z. Estamos interessados em saber se, de alguma maneira, as interações entre esses grupos podem servir para regular o espaçamento entre as transições dos dois isômeros.

Materiais e métodos

Os compostos foram obtidos por meio de reações de acoplamento com sal de diazônio, partindo-se do 2-naftol e da anilina correspondente, conforme a Fig. 1.

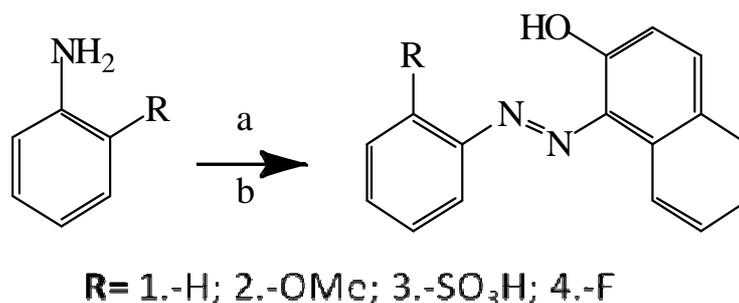


Figura 1- Preparação de azocomposto. Reagentes e condições: a- NaNO_2 , HCl , H_2O , 5°C e agitação constante; b- β -naftol, NaOH , agitação, 5°C .

Os espectros UV-VIS foram obtidos em um espectrômetro Cary 50 usando cubeta de quartzo e caminho ótico de 1 cm. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance de 300 MHz. Para os experimentos de irradiação, diversas fontes foram utilizadas, incluindo-se luz ultravioleta de comprimentos de onda 254 nm e 365 nm e LED azul de comprimento de onda 470 nm.

Resultados e Discussão

A Fig. 2 apresenta o tipo de isomerismo que se pretendia estudar no presente projeto. A Fig. 3 apresenta o resultado dos experimentos de irradiação para o composto 1 em acetonitrila com luz UV de comprimento de onda 254 nm. Conforme se pode observar, o composto sofre alteração mediante irradiação. Todavia, o padrão que observamos não é típico de isomerização, particularmente pela ausência de um ponto isobéstico.



Repetimos o experimento para o composto **1** e para os demais compostos utilizando luz UV de 365 nm e LED de 470 nm. Nesses casos, não se observou variação significativa.

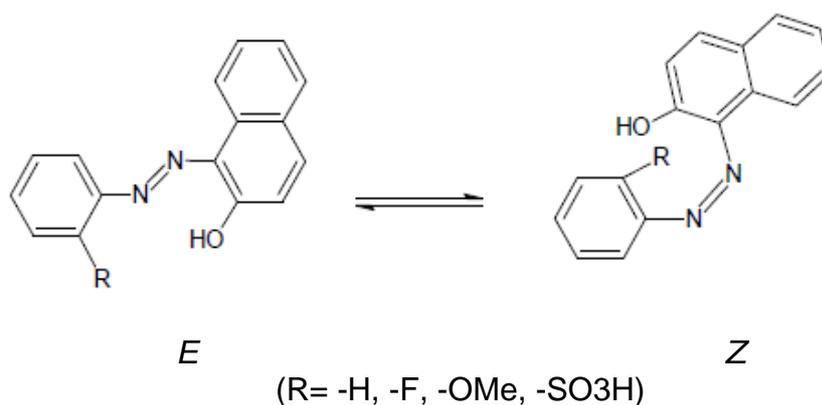


Figura 2: Izomerização dos azo-compostos substituídos.

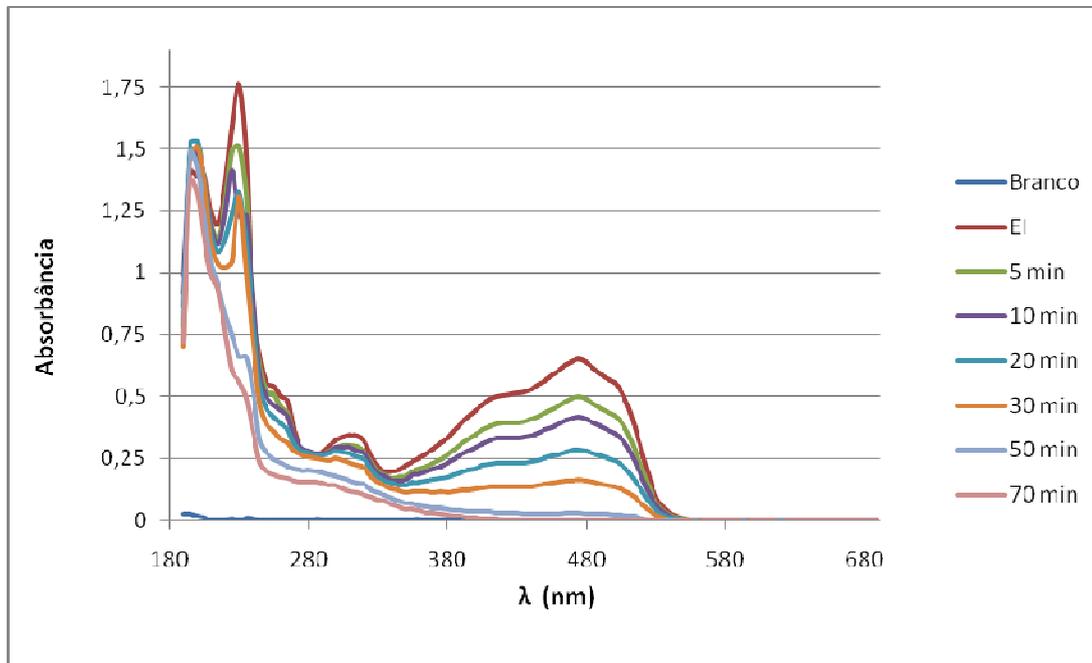


Figura 3: Experimento de irradiação para o composto **1** em acetonitrila com luz UV de 254 nm.

A modificação observada quando se utilizou luz de 254 nm pode ser atribuída à decomposição do azo-composto por fotorredução, uma reação



que provoca a quebra da ligação $-N=N-$ e produz duas aminas. Os resultados negativos para os outros experimentos podem ser explicados com base no provável mecanismo de isomerização. O alto grau de conjugação no composto diminui o caráter de ligação dupla do fragmento $-N=N-$. Consequentemente, a barreira de energia para a rotação sobre essa ligação diminui e a isomerização torna-se rápida demais para ser detectada por espectroscopia UV-VIS comum.

Conclusões

Os compostos foram sintetizados e caracterizados por RMN de 1H e ^{13}C . Os resultados da irradiação UV-vis indicam a degradação dos compostos quando irradiados conforme o tempo, não sendo possível caracterizar a passagem dos isômeros *E* para o *Z*.

Agradecimentos

PIBIC UEM.

Referências

GARCÍA-AMORÓS, J.; VELASCO, D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 8, p. 1003–17, jan. 2012.

GARCÍA-IRIEPA, C. et al. E/Z Photochemical switches: syntheses, properties and applications. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6241, 2013.

KOUMURA, N. et al. Light-driven monodirectional molecular rotor. **Nature**, v. 401, n. 6749, p. 152–155, 9 set. 1999.

SAMANTA, S. et al. Photoswitching azo compounds in vivo with red light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 26, p. 9777–84, 3 jul. 2013.