

# Catenanos

M. E. MINAS DA PIEDADE \*

Os catenanos são conjuntos de anéis moleculares ligados entre si como os elos de uma cadeia (Figura 1) [1]. Aparentemente, a possibilidade de existência destas moléculas foi considerada pela primeira vez por Willstater, numa lição que deu em Zurique, algures entre 1906 e 1912 [2]. Porém, só em 1960 a síntese de um catenano foi finalmente conseguida por Wasserman [3], embora o composto preparado apenas tenha sido isolado dois anos mais tarde [4]. O termo "catenane" (aqui traduzido por catenano; do latim: *catena* = cadeia) foi independentemente proposto por este autor e por van Gulick nos finais dos anos cinquenta para designar sistemas moleculares como o da Figura 1 [5].



Figura 1 - Catenano.

A síntese arquitectada por Wasserman, representada na Figura 2 [2,3], baseia-se no facto de existir uma certa probabilidade de que durante a ciclização de uma cadeia linear, como o dietiltetratríacontanodioato 1, em presença de um anel suficientemente grande, como o ciclotetratríacontano deuterado 2, parte das cadeias ciclizem através do anel formando o catenano 3. No caso de hidrocarbonetos, a probabilidade de formação de um catenano por este processo é muito baixa, conforme se conclui de um modelo

Figura 2 - Síntese de Wasserman. De acordo com a notação usada no presente artigo, uma fórmula química como, por exemplo, a 2, indica uma molécula cíclica constituída por trinta e quatro átomos de carbono.

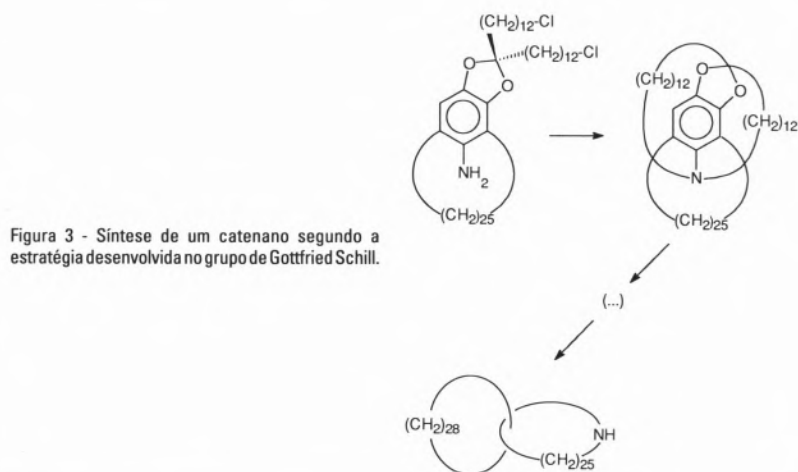
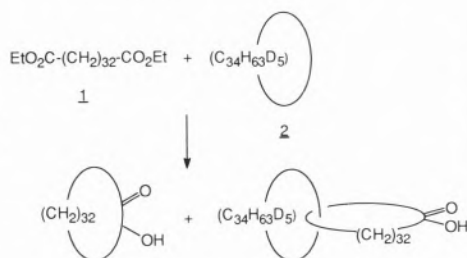


Figura 3 - Síntese de um catenano segundo a estratégia desenvolvida no grupo de Gottfried Schill.

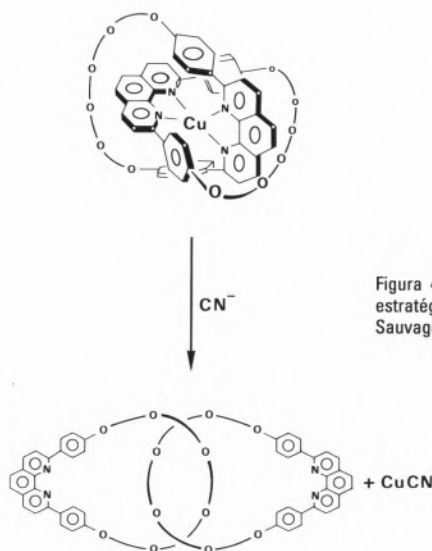


Figura 4 - Síntese de um catenano segundo a estratégia desenvolvida no grupo de Jean-Pierre Sauvage.

Figura 5 - Catenano tri-anelar.



teórico deduzido por Wasserman [2]. Esta conclusão tem sido comprovada experimentalmente em vários sistemas [5]. Por exemplo, na reacção da Figura 2 apenas 1% da ciclização gera o catenano 3 [3]. O rendimento obtido por este método aleatório é, no entanto, dependente da natureza das cadeias e dos anéis reagentes. Por exemplo, em sistemas de éteres cíclicos foi possível preparar catenanos com 14% de rendimento [6].

Uma estratégia alternativa e bastante mais eficiente, consiste em construir os dois anéis entrelaçados a partir de um núcleo comum, que por degradação química conduz a um catenano. As Figuras 3 e 4 mostram exemplos da aplicação desta estratégia, respectivamente pelos grupos de Schill [7], e de Sauvage [8]. Usando uma metodologia idêntica foi também possível preparar catenanos polianelares como o representado na Figura 5 [8b,9].

A ligação que une os anéis dos catenanos não é uma ligação química convencional (como, por exemplo, a ligação covalente) e confere a estas moléculas características únicas do ponto de vista estrutural. Uma das mais interessantes é, talvez, o facto de o conceito de estereo-isomeria tradicional não se aplicar aos catenanos. Estereo-isómeros são moléculas que diferem entre si, apenas pela maneira como os átomos que as constituem se dispõem no espaço, mas que são idênticas no que respeita às ligações químicas e à sua ordenação nas respectivas moléculas. A estereo-isomeria está normalmente associada a estruturas moleculares rígidas. É o que acontece, por exemplo, no caso do azobenzeno, em que a presença da ligação dupla  $N=N$  torna possível isolar duas formas diferentes, *cis* e *trans* (Figura 6). É também o que

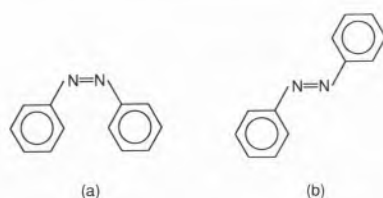


Figura 6 - (a) *cis*-azobenzeno e (b) *trans*-azobenzeno.

acontece no caso de isómeros ópticos, como as duas variedades possíveis do ácido láctico (Figura 7), que estão uma para a outra como um objecto para a sua imagem num espelho. De acordo com a definição de estereo-isomeria

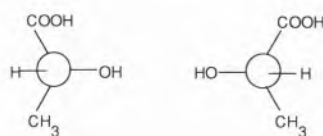


Figura 7 - Isómeros ópticos do ácido láctico.

acima enunciada, o catenano representado na Figura 8a é indistinguível do conjunto de dois anéis representado na Figura 8b. Uma vez que não existe qualquer ligação química convencional entre os anéis do catenano, verifica-se que, tanto na Figura 8a como na 8b, os átomos se dispõem no espaço da mesma forma e a ordenação das ligações é idêntica. No entanto, os sistemas são

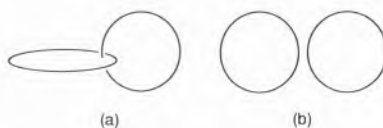


Figura 8 - De acordo com a definição clássica de estereo-isomeria, o catenano (a) é equivalente ao sistema de dois anéis (b).

claramente diferentes pois para separar os anéis do catenano é necessário pelo menos abrir um deles, quebrando uma ligação covalente. Aquilo que distingue o catenano de um conjunto de anéis separados é a diferente topologia dos dois sistemas [2,5]. A topologia é um ramo da geometria que diz respeito à maneira como as figuras geométricas estão relacionadas, independentemente da sua forma e dimensões; por outras palavras, estuda as propriedades de uma figura geométrica que permanecem invariáveis mesmo quando ela é encolhida, torcida ou esticada, sem rompimento. Deste modo, para que duas moléculas sejam topologicamente equivalentes é necessário que a conversão de uma na outra possa ocorrer sem que se quebrem ou formem ligações químicas. É, no entanto, permitido que os comprimentos e ângulos de ligação sejam arbitrariamente distorcidos para fazer coincidir as duas estruturas, independentemente de as ligações envolvidas serem simples ou múltiplas. Assim, por exemplo, um triângulo, um quadrado, um pentágono e uma circunferência, como os representados na Figura 9, são topologicamente equivalentes, pois é possível deformá-los de modo a fazê-los coincidir, sem quebrar qualquer ligação. O mesmo se passa no caso dos isómeros do azobenzeno ou do ácido láctico (Figuras 6 e 7). Porém, conforme acima referido, para transformar o catenano da Figura 8a num conjunto de



Figura 9 - O triângulo, o quadrado, o pentágono, e a circunferência representados na figura são topologicamente equivalentes.

dois anéis independentes (8b), é necessário quebrar uma ligação covalente. Assim, do ponto de vista topológico, os dois sistemas não são equivalentes. Diz-se então que o catenano da Figura 8a e

o conjunto de anéis da Figura 8b são estereo-isómeros topológicos. Ao contrário da estereo-isomeria convencional, a estereo-isomeria topológica não requer rigidez molecular.

Os catenanos são moléculas interessantes essencialmente pela sua forma, e têm sido estudadas mais por constituírem curiosidades topológicas do que por qualquer propriedade química intrínseca. No entanto, convém não esquecer que outras moléculas topologicamente interessantes, como o DNA, têm propriedades químicas importantes directamente relacionadas com a sua forma [5]. Um outro exemplo, é o dos catenanos aniônicos capazes de complexar simultaneamente vários centros metálicos de Cu(I), recentemente sintetizados [8b], cujas potencialidades de utilização em química de coordenação estão ainda largamente inexploradas. Estes argumentos parecem suficientes para justificar os esforços investidos no estudo de uma família de moléculas de grande beleza estrutural.

## Referências

- [1] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press; New York, 1971.
- [2] H. L. Frisch, E. Wasserman *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3789.
- [3] E. Wasserman *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4433.
- [4] E. Wasserman *Sci. Am.* **207** (1962) 94.
- [5] D. M. Walba *Tetrahedron* **41** (1985) 3161.
- [6] G. Agam, A. Zilkha *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5214.
- [7] (a) G. Schill, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2021; (b) G. Schill, E. Logemann, W. Vetter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 1089.
- [8] (a) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3043.
- (b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage *Bull. Soc. Chim. Fr.* **129** (1992) 113.
- [9] G. Schill, K. Rissler, F. Hans, W. Vetter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 187.

\* Instituto Superior Técnico