

Efeito de substituintes nas propriedades ópticas não-lineares sobre anéis mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato.

Bruno Freitas Lira* (PQ)^{1, 3}, Petrônio Filgueiras de Athayde Filho (PQ)³, Joseph Miller (PQ)^{1, 2, 3}, Alfredo Mayall Simas (PQ)², José Regis Botelho (PQ)³, Gerd Bruno da Rocha (PQ)³, José Alixandre de Sousa Luis (PG), Isis Fernandes Gomes (IC)¹.

¹ Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, UFPB, 58.051-970, João Pessoa - PB, Brasil.

² Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.670-901, Recife-PE, Brasil.

³ Departamento de Química, UFPB, 58.051-970, João Pessoa - PB, Brasil.

*E-mail: brunoflira@hotmail.com

Palavras-chave: Meso-iônico, Betaínas, Óptica não-linear.

Introdução

Compostos mesoiônicos¹ constituem um grupo de betaínas heterocíclicas, estabilizados por deslocalização de elétrons e cargas separadas por duas regiões através de ligações simples. Esses compostos apresentam uma ampla gama de atividade biológica² e propriedades físicas³ especiais, especialmente em óptica não-linear, com elevado potencial de uso tecnológico. Geralmente, os compostos orgânicos utilizados para óptica não-linear possuem pontes poliênicas separando grupos doadores e aceitadores de elétrons entre si. Em um trabalho anterior, introduzimos os anéis mesoiônicos como pontes alternativas aos políenios conjugados para a obtenção de novos materiais com possíveis respostas em óptica não-linear³. Visando aproveitamento nas áreas mencionadas, foram sintetizados⁴ 10 novos compostos mesoiônicos (Figura 1) do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato **4a-4j**, utilizados como ponte para ambos os grupos doadores (R^2) e aceitadores (R^1) de elétrons.

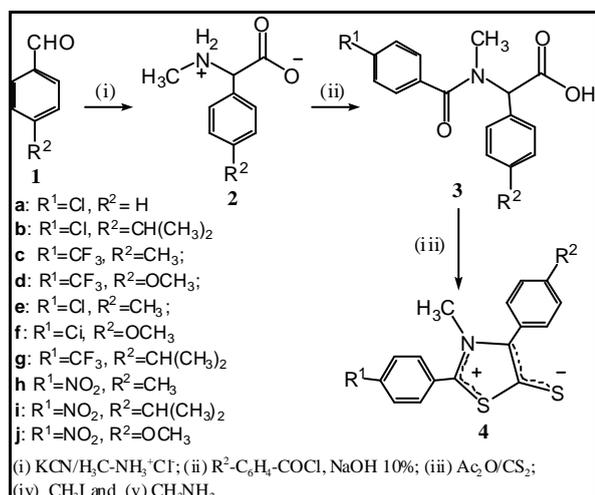


Figura 1. Sequência sintética.

Nos estudos ópticos a metodologia empregada consistiu em: (i) diminuir as geometrias do estado fundamental dos compostos mesoiônicos em função dos diferentes grupos doadores (R^2) e aceitadores (R^1) de elétrons, com método semi-empírico AM1, implementado ao programa MOPAC93r2 e (ii) em seguida calculou-se o valor de $\beta(0)$ (Tabela 1) através do método Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF).

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Resultados e Discussão

Segundo o esquema de síntese (Figura 1) preparamos 10 compostos mesoiônicos na forma de bases livres, com rendimentos entre (37 a 69%). As estruturas foram elucidadas por Análise elementar e técnicas espectrais de IV e EM aliado ao uso de técnicas sofisticadas de RMN 1D e 2D (APT, DEPT, HMQC e HMBC). Os valores teóricos confirmaram a previsão as quais, a introdução de grupos doadores e aceitadores de elétrons fortes contribuem para aumentar o valor de $\beta(0)$. Os valores obtidos variaram na faixa de 23,16 a 61,49 x 10⁻³⁰ esu.

Tabela 1. Valores teóricos de $\beta(0)$ dos mesoiônicos.

Meso-iônico	(R ¹)	(R ²)	b(0)(10 ⁻³⁰ esu)
4a	P-Cl-	H	24.81
4b	P-Cl-	P-(CH ₃) ₂ CH-	28.08
4c	P-CF ₃ -	P-CH ₃ -	38.11
4d	P-CF ₃ -	P-CH ₃ O-	41.69
4e	P-Cl-	P-CH ₃ -	27.73
4f	P-Cl-	P-CH ₃ O-	30.82
4g	P-CF ₃ -	P-(CH ₃) ₂ CH-	38.89
4h	P-NO ₂ -	P-CH ₃ -	56.06
4i	P-NO ₂ -	P-(CH ₃) ₂ CH-	57.22
4j	P-NO ₂ -	P-CH ₃ O-	61.49

Conclusões

Os compostos foram obtidos com rendimentos satisfatórios, indicando a eficiência do método adotado. O mesoiônico 4j, foi a molécula que apresentou o maior valor de $\beta(0)$ na faixa de 61,49 x 10⁻³⁰ esu, considerada até o momento como sendo o maior valor de $\beta(0)$ encontrada para compostos mesoiônicos já sintetizados, ideal para futuros estudos de medidas experimentais de suas propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Oliveira, M. B. et al., *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, **1996**, 108, 75-84.

² Athayde-Filho P.F et al, *Acta Farmaceutica Bonaerense*, **1999**, 18, 17.

³ Moura G. L. C., Simas A. M. and Miller J., *Chem Phys Lett.*, **1996**, 257, 639.

⁴ Shiba S et al, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, **1970**, Vol 43, No. 12, 3941-3942.