

Estudo teórico dos complexos de inclusão de dímeros de β -ciclodextrina com índigo e indirubina.

Valdilei J. Da Silva* (IC), Christian Blenke (PG), Hélio F. Dos Santos (PQ).

Núcleo de Estudo em Química Computacional – NEQC, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

*valdilley@gmail.com

Palavras Chave: reatores moleculares, β -ciclodextrina, índigo e indirubina, ONIOM.

Introdução

Reatores moleculares formados por ciclodextrinas (CDs) têm sido desenvolvidos e utilizados no controle molecular de uma grande variedade de reações, nas quais têm se obtido rendimento satisfatório e melhor regioseletividade¹. A maior parte do interesse em CDs naturais ou modificadas origina de sua habilidade para incluir ou encapsular moléculas hóspedes dentro de suas cavidades para formar complexos de inclusão. A complexação de duas moléculas reativas, uma em cada cavidade do dímero de CD, pode influenciar numa certa direção o caminho da reação.

O dímero de β -ciclodextrina-uréia (Figura 1) comporta-se como um reator molecular para controlar reações de competição do ânion indoxil(I) e isatina(II) para produzir o índigo(III) e a indirubina (IV)². O efeito do reator molecular altera a quantidade formada de índigo e indirubina, favorecendo a indirubina por um fator maior que 3500 sem perda de rendimento².

No presente trabalho temos o objetivo de investigar os seguintes processos de inclusão utilizando metodologias teóricas.

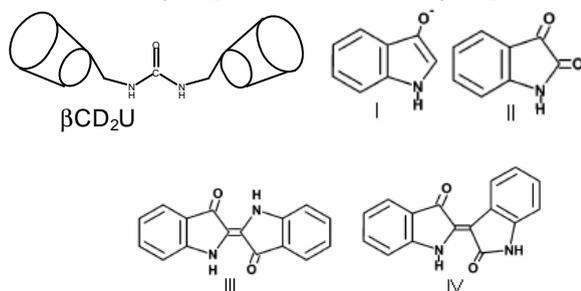
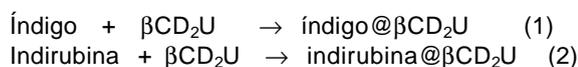


Figura 1: $\beta\text{CD}_2\text{U}$.

Metodologia

Os cálculos das geometrias dos complexos de inclusão foram realizados utilizando o método

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

híbrido ONIOM com duas camadas. O índigo e a indirubina foram tratados na camada interna no nível *ab initio* HF/6-31G(d,p) e o dímero de β -ciclodextrina-uréia no nível semi-empírico PM3 (ONIOM (HF/6-31G(d,p):PM3)).

Resultados e Discussão

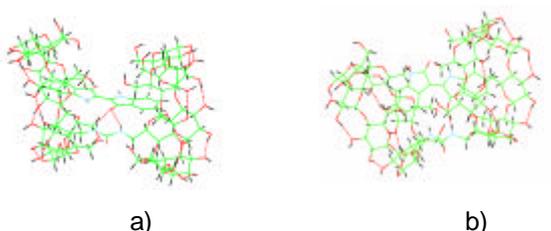


Figura 2: a) índigo@ $\beta\text{CD}_2\text{U}$, b) indirubina@ $\beta\text{CD}_2\text{U}$

Os dois dímeros (Figura 2) apresentam conformação do tipo slipped. No dímero índigo@ $\beta\text{CD}_2\text{U}$ existem duas ligações de H entre o grupo uréia e o índigo, enquanto que com a indirubina existe apenas uma ligação de H intermolecular.

Os dados da Tabela 1 mostram que o processo de inclusão do índigo é termodinamicamente mais favorável que da indirubina. O resultado sugere que a reação da indirubina pode ser favorecida por fatores cinéticos.

Tabela1: Energias de inclusão (ΔE) obtidas usando o método ONIOM (HF/6-31G(d,p):PM3).

Processos	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
(1)	-8.7
(2)	-5.5

Conclusão

O caminho da reação deve ser investigado para que se possam compreender quais os fatores que favorecem a formação da indirubina na presença do dímero β -ciclodextrina-uréia.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, PROSPEQ-UFJF.

¹. Easton, C. J.; Lincoln S. F.; *Modified Cyclodextrins: scaffolds and templates for supramolecular chemistry*, Ed. Imp. Coll. Press , **1999**, p. 5 e 208.

². Harper, J. B.; Easton, C. J.; Lincoln S. F.; *Tetrahedron Lett.* **2003**. 44, 5815.