

Síntese de Novos Macrocíclicos para Complexos com Íons Lantanídeos

Lourinaldo da Silva Junior (PG), Ivani Malvestiti* (PQ), Paulo H. Menezes (PQ), José L. Freitas Neto (IC), Ricardo L. Longo (PQ)

*ivani@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 50740-540

Palavras Chave: Tioéteres Coroa, Complexos de Lantanídeos, Modelagem Molecular

Introdução

Os éteres de coroa vêm sendo amplamente estudados devido à sua capacidade de capturar cátions, característica que permite sua aplicação em diversas áreas.¹ Os cátions capturados pelos éteres de coroa variam de acordo com o tamanho da cavidade do mesmo. Esta possibilidade permite utilizá-los na obtenção de complexos com íons lantanídeos, que podem apresentar propriedades luminescentes.² A importância destes ligantes macrocíclicos está na alta estabilidade termodinâmica do complexo, bem como na blindagem do íon lantanídeo do meio solvente, evitando assim a desativação não radiativa da emissão. Além disso, estes ligantes são neutros, o que torna o complexo catiônico, com grande possibilidade de ser solúvel em meio aquoso e biológico.

Neste trabalho, pretende-se preparar uma nova classe de benzo-tioéteres de coroa. Estes compostos possuem como característica principal a presença de cromóforos e heterátomos doadores para complexação. Uma vez que os tioéteres são doadores moles, faz-se necessária a sua oxidação a sulfóxidos para a complexação com íons lantanídeos. A química de complexos com íons lantanídeos e ligantes sulfóxidos ainda é pouco explorada, contudo, resultados recentes mostram que é muito rica e promissora.³

Resultados e Discussão

O tiodiglicol **3** foi preparado a partir do 2cloro-etanol **2** de acordo com um procedimento já descrito na literatura. Em seguida, **3** foi transformado no brometo correspondente **4** a partir da reação com PBr_3 (Figura 1).

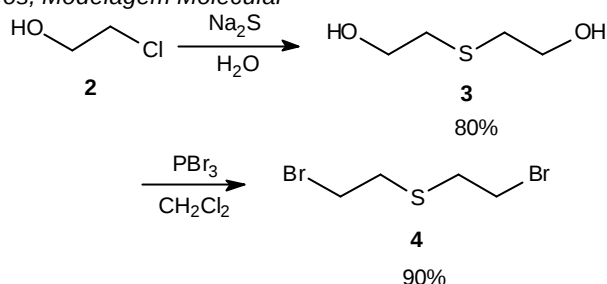


Figura 1.

A etapa de ciclização foi realizada utilizando-se uma reação bifásica, onde o resorcinol **5** na fase aquosa foi desprotonado por NaOH , seguido da adição do brometo **4** em hexano, com a utilização do cloreto de tetrabutilamônio – TBAI como catalisador de transferência de fase (Figura 2).

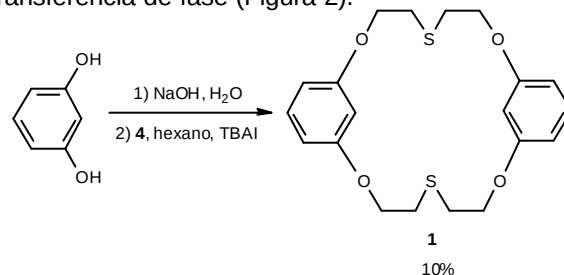


Figura 2.

A análise conformacional do ligante foi realizada por métodos de modelagem molecular (MM2 e MMFF94) e mostrou que os conformeros mais estáveis apresentam cavidades do anel macrocíclico muito impedidas estericamente, principalmente devido aos hidrogênios dos anéis aromáticos nas posições 2 e 2'. A modelagem da estrutura do complexo com Eu(III) realizada com os métodos SMLC-AM1 e HF/ECP-f/6-31G mostrou uma alta distorção geométrica dos anéis aromáticos, o que sugere uma grande dificuldade para a complexação.

Conclusões

As modelagens moleculares sugerem que o ligante livre apresenta cavidades pouco apropriadas para complexações, o que foi corroborado pelo cálculo da estrutura do complexo com Eu(III) . A síntese do ligante *o*-di-benzo-tioéter-coroa que não

apresenta os hidrogênios em 2 e 2', e que cujas modelagens moleculares preliminares sugerem grandes possibilidades de complexação tanto com um ligante quanto com dois ligantes e a otimização da metodologia sintética dos tioéteres e de sua oxidação seletiva estão em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FACEPE.

¹ Gokel, W.G.; Leevy, W.; Murtis, M.D.; Weber, M.E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723.

² de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L. Sanat-Cruz, P. A.; da Silva, E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.

² Li, J.-R.; Bu, X.-H.; Zhang, R.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 237.