

Um nanotubo dimérico de tetra(carboximetoxi)calix[4]areno preenchido com íons de sódio.

Cleiton M. da Silva¹ (PQ), Luiz H. K. Queiroz Jr.² (PQ), Felipe T. Martins^{1,2} (PQ), Ângelo de Fátima^{1*} (PQ)

¹ Grupo de Estudos em Química Orgânica e Biológica (GEQOB), Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

² Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131, 74001-970, Goiânia, GO, Brazil.

*angelo_de_fatima@yahoo.com.br

Palavras-chave: calixareno, dímero, coroa inferior, estrutura cristalina, host-guest, sódio.

Abstract

A dimeric nanotube of tetra(carboxymethoxy)calix[4]arene filled with sodium ions. Dimeric structure made up of two tetra(carboxymethoxy)calix[4]arene units and three sodium counterions is formed in acidified methanol solution.

Introdução

A estrutura inigualável dos calixarenos os torna moléculas modelos para estudos de química supramolecular do tipo hospedeiro-convidado.¹ Nossa compreensão dos fenômenos responsáveis pela inclusão de espécies dentro de cavidades tem aumentado muito através do comportamento químico dos calixarenos. De fato, a inclusão de moléculas hidrofóbicas dentro da cavidade principal revestida por anéis aromáticos tem sido bem investigada, mas a introdução de espécies pela coroa inferior não é muito explorada até mesmo em função de seu diâmetro estreito. Por exemplo, a habilidade de coordenação dos calixarenos funcionalizados com grupos ricos em elétrons na coroa inferior pode providenciar novas moléculas oligoméricas com propriedades desejadas.²

Aqui nós preparamos um nanotubo dimérico de tetra(carboximetoxi)calix[4]areno (Fig. 1) e sua estrutura cristalina foi determinada pela técnica de difração de raios X em monocristal. Através do controle da condição ácida do meio de cristalização, desprotonação parcial dos grupos carboxilatos foi alcançada, resultando em um calixareno dimérico neutro carregando três íons de sódio em seu interior, dímero este que não propaga covalentemente na rede cristalina.

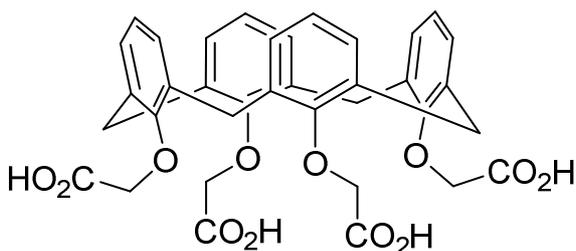


Figura 1. Tetra(carboximetoxi)calix[4]areno.

Resultados e Discussão

A acidificação branda de uma solução metanólica de tetra(carboximetoxi)calix[4]areno foi suficiente para evitar a completa ionização dos quatro grupos carboxilatos de cada unidade calixarênica. De fato, dois padrões de protonação foram encontrados nos dímeros. Há uma unidade monodissociada e outra com dois grupos ácidos dissociados em cada dímero. Independente deste padrão de protonação, há um íon de sódio dentro na cavidade inferior de cada unidade calixarênica, e outro Na⁺ compartilhado entre as duas unidades. Isto origina uma nanocapsula neutra contendo três grupos carboxilatos aniônicos, a qual é preenchida com três contra-íons de sódio. Quatro ligações de hidrogênio entre grupos carboxilato e carboxílicos contribuem para selar a estrutura na região central do dímero (Fig. 2).

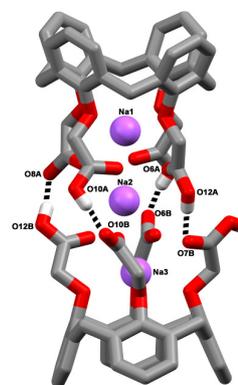


Figura 2. Dímero de tetra(carboximetoxi)calix[4]areno com três íons de Na⁺ inclusos.

Conclusões

Esta estrutura abre novas perspectivas na química de calixarenos, principalmente com respeito a suas propriedades certamente diferentes das unidades monoméricas.

Agradecimentos

CNPq e FAPEG (bolsa de pós-doutorado a F.T.M.)

¹ (a) Guo, D.-S.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5907;

² (a) Liu, Y.-Y.; Chen, C.; Ma, J.-F.; Yang, J. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6201.