

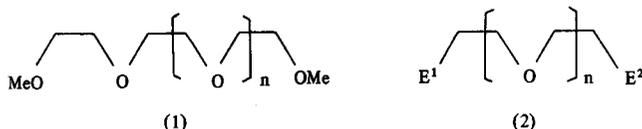
ÉTERES DE COROA ACÍCLICOS DE CADEIA CURTA<sup>1</sup>

Whei Oh Lin\* e Maria Cecilia Bastos Vieira de Souza

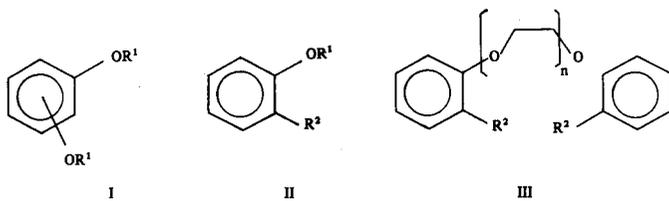
Seção de Química, Instituto Militar de Engenharia,  
Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro

(Recebido em 29/10/81)

Já é conhecido que oligo (etilenoglicoldimetiléteres) como pentaglina (1),  $n = 3$ , não formam complexos cristalinos com sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos<sup>2,3</sup>. Tais complexos são obtidos facilmente com "éteres de coroa acíclicos" (2),  $n = 1$ , que têm uma certa rigidez forçada por grupamentos doadores de elétrons (E)<sup>4,5</sup>. Foi notado que heteroátomos localizados em fim de cadeia podem servir como doadores em ligantes neutros, e que apenas um grupamento doador já é suficiente para permitir o isolamento de um complexo cristalino<sup>6</sup>. Nós estamos interessados em estudar o efeito de grupamentos terminais na complexação de poliéteres acíclicos do tipo I, II, e III.



Os poliéteres (3-5) foram preparados refluxando-se 1-bromo-3,6-dioxadecano com o diol em questão em meta-



- (3) o - (6)  $R^2 = \text{H} -$  (9)  $R^2 = \text{H} -$   
 (4) m - (7)  $R^2 = \text{MeO} -$  (10)  $R^2 = \text{MeO} -$   
 (5) p - (8)  $R^2 = \text{O}_2\text{N} -$  (11)  $R^2 = \text{O}_2\text{N} -$

Tabela 1 - Poliéteres Acíclicos do Tipo I, II e III

Subst. N <sup>o</sup>	Rendimento (%)	MS m/e (M+)	Fórmula	Calculado		Encontrado	
				C	H	C	H
3	20	398	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	66.30	9.61	66.47	9.40
4	11	398	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	66.30	9.61	66.31	9.51
5	21	398	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub>	66.30	9.61	66.12	9.25
6	90	238	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	70.56	9.30	70.54	9.23
7	50	268	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	67.14	9.01	66.99	9.11
10	80	319	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	67.91	6.97	68.18	6.97
11	72	348	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55.17	4.63	54.91	4.74

no-sódio, ou em solução de t-butanol-água-hidróxido de sódio.

As substâncias (6-11) foram sintetizadas por reação do fenol com bromo-alkiléteres. A estrutura dos poliéteres acíclicos foi confirmada com base na análise elementar, nos espectros de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear, Massa e Ultravioleta. Alguns destes dados estão colocados na Tabela I.

Todos os espectros de RMN foram feitos utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente e TMS como referência interna. Os espectros de IV confirmam a ausência de grupamento hidróxi, mostram a presença de ligações do tipo éter, com uma banda larga em torno de 1200 cm<sup>-1</sup> (aromático-O-alifático) e 1120 cm<sup>-1</sup>. Os espectros de UV das substâncias derivadas do catecol apresentam absorção, em metanol, em 273-275 nm.

A complexação de vários cátions com os éteres (3-11) foi estudada, a princípio, pelo método da titulação direta no UV<sup>7</sup> em metanol seco, que é um solvente em que a complexação de éteres de coroa e outras moléculas tem sido estudada. Uma titulação direta onde se variou a relação cátion/ligante de 0,1-100 mostrou que não ocorre mudanças na absorbância ou na forma dos picos dos ligantes para os cátions K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, ou Mn<sup>+2</sup>.

A capacidade destes ligantes complexarem cátions foi estudada também equilibrando uma solução clorofórmica de cada poliéter com soluções aquosas de picratos. Os picratos dos metais são extraídos para a fase orgânica com a formação de complexo, e a diminuição da absorbância do picrato na fase aquosa é tomada como uma medida da eficiência do poliéter acíclico na complexação com o cátion<sup>8</sup>. Este método só tem aplicação para ligantes insolúveis em água. Os picratos de sódio, potássio, amônio, cálcio, bário e magnésio mostraram complexação muito baixa (~ 2%) na relação poliéter/picrato de 100:1, para os ligantes (3-5) e (9,10).

Os complexos sólidos dos poliéteres acíclicos foram preparados por dois métodos: a) 1 mol de poliéter e 1 mol (ou excesso) de sal foram dissolvidos numa quantidade mínima de solvente quente. A mistura foi refluxada por duas horas e o complexo precipitou por resfriamento. A separação foi feita por filtração; b) seguindo o mesmo procedimento anterior, usando diferentes solventes para poliéteres e diferentes sais inorgânicos. O único complexo sólido isolado foi o de (10) com NaSCN. Seus espectros de RMN e IV estão de acordo com aqueles reportados por Vögtle<sup>9</sup>.

Sabe-se que mesmo glicóis com três átomos doadores<sup>10</sup>

de elétrons, como o dietilenoglicol formam complexo 1:1 com cátions relativamente grandes como  $Ba^{+2}$  e 2:1 com  $Ca^{+2}$ . Com três átomos de oxigênio na cadeia do poliéter e fenila terminal, (6) e (9) foram incapazes de complexar enquanto que (10), com o-metoxifenil como grupo terminal formou complexo estável com  $Na^+$ . A inferioridade dos nitrofeniléteres (8) e (11) em complexar íons metais sugeriu que, além do efeito doador do grupo terminal, a geometria também é importante.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos

#### NOVIDADE CIENTÍFICA

### DESLOCAMENTOS ANÔMALOS INDUZIDOS POR $AlCl_3$ EM ESPECTROS ULTRAVIOLETA NA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE POLIFENÓIS C – ALQUILADOS

R. Alves de Lima<sup>+</sup>, M. O. Fonseca Goulart e G. Delle Monache\*

*Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química  
57 000 Maceió, Alagoas*

+ CNPq

\* Centro Chimica dei Recettori, CNR, Roma. (Prof. Visitante na  
Universidade Federal de Alagoas).

(Recebido em 24/9/81)

Um substituinte orto a uma hidroxila quelada causa um retardamento – de grande valor diagnóstico – no aparecimento do deslocamento induzido por  $AlCl_3$  nos espectros ultravioleta de polifenóis.

Uma publicação recente<sup>1</sup> evidenciou o comportamento anômalo de polifenóis contendo um grupo prenila orto a um grupo hidroxila quelado. Os autores afirmaram que em tal caso nenhum deslocamento batocrômico é induzido no espectro UV após adição de  $AlCl_3$ , como seria de se esperar<sup>2</sup>.

Na verdade, tal comportamento já havia sido notado anteriormente durante a determinação estrutural de chalconas isoladas de *Cordia piaca*<sup>3</sup>. Mais tarde, um grande número de acetofenonas substituídas foram sintetizadas e estudadas mais cuidadosamente<sup>4</sup> verificando-se que os deslocamentos são apenas retardados podendo ser completamente registrados depois de aproximadamente uma hora.

Muitas outras substâncias<sup>5</sup> foram testadas e concluiu-se que, quando um substituinte volumoso (como  $CH_3$ , prenila, cromano ou cromeno) é adjacente ao grupo hidroxila quelado, o complexo formado com  $AlCl_3$  forma-se lentamente. Em conexão com as medidas dos deslocamentos induzidos por piridina –  $d_5$  nos espectros PMR que mostraram-se particularmente úteis no estabelecimento da posição de prótons benzílicos<sup>4,6</sup>, este método tem sido largamente empregado na determinação estrutural de vários produtos naturais

(FINEP) pela ajuda financeira.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Tomada, em parte, da tese de mestrado de Maria Cecília Bastos Vieira de Souza, Instituto Militar de Engenharia (1978)
- 2 Pedersen, C. J., J. Amer. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967)
- 3 a. Regity, M., Angew. Chem. 259 (1975)  
b. Niecke, E., Flick, W. Angew. Chem. 355 (1975)
- 4 Weber, E., Vögtle, F., Tetrahedron lett. 2415 (1975)
- 5 Rasshofer, W., Vögtle, F., Chem. Ber. 111 2757 (1978)
- 6 a. Vögtle, F., Weber, E., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 396 (1977)  
b. Heimann, V., Vögtle, F., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 197 (1978)
- 7 Pedersen, C. J., Frensdorff, H. K., Angew. Chem. 11, 16 (1972)
- 8 Pedersen, C. J., Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 27 1305 (1968), Frensdorff, H. K., J. Amer. Chem. Soc. 93, 4684 (1971)

ou de seus derivados, tais como isoflavanonas<sup>7</sup>, desoxibenzoinas, xantonas<sup>9,10</sup>, benzofenonas<sup>11</sup> e antranóides<sup>12</sup>.

#### REFERÊNCIAS

- 1 E. A. Sherif, R. K. Gupta and M. Krishnamurti, Tetrahedron letters 1980, 21, 641.
- 2 T. J. Mabry, K. R. Markham and M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids 1970, Springer Verlag, Berlin.
- 3 O. Gonçalves de Lima, J. F. de Mello, J. S. de Barros Coêlho, F. D. de Andrade Lyra, M. Machado de Albuquerque, G. B. Marini Bettòlo, G. Delle Monache and F. Delle Monache, *Il Farmaco* – Ed. Sci. 1975, 5, 326.
- 4 R. Alves de Lima and G. Delle Monache, *Rend. Acc. Naz. dei XL 1977-1978, III*, 181.
- 5 A. Lupi, G. Delle Monache, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, O. Gonçalves de Lima and J. F. de Mello, *Il Farmaco* – Ed. Sci. 1977, 4, 261.
- 6 R. Alves de Lima, G. Delle Monache and B. Botta, *Rev. Latinoam. Quim.*, in press.
- 7 G. Delle Monache, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, M. Machado de Albuquerque, J. F. de Mello and O. Gonçalves de Lima, *Gazz. Chim. Ital.* 1977, 107, 189.
- 8 F. Delle Monache, G. Cairo Valera, D. Sialer de Zapata and G. B. Marini Bettòlo, *Gazz. Chim. Ital.* 1977, 107, 403.
- 9 M. Marta, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, D. de Andrade Lyra, J. F. de Mello and O. Gonçalves de Lima, *Gazz. Chim. Ital.* 1976, 106, 651.
- 10 F. Delle Monache, B. Botta, M. Nicoletti, J. S. de Barros Coêlho and F. D. de Andrade Lyra, *J. C. S. Perkin I* 1981, 484.