

Síntese e estudo da co-cristalização da 3,3'-benzilideno-bis-lausona com aminas e da complexação com sais de Cu(II) e Zn(II)

Gustavo B. da Silva¹ (IC)*, Maria D. Vargas¹ (PQ), Amanda P. Neves¹ (PG), Lorenzo do C. Visentin² (PQ), Carlos B. Pinheiro³ (PQ)
gustavobezerrads@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, 24020-005, Niterói, RJ; ²Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; ³Departamento de Física, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG.

Palavras Chave: naftoquinonas, complexos de Cu(II) e Zn(II), co-cristalização, reação de Mannich

Introdução

Naftoquinonas apresentam inúmeras atividades farmacológicas.¹ A função amina pode acentuar a atividade,² o que vem motivando a síntese de "bases de Mannich" (BMs) derivadas da lausona (Fig 1), que exibem, dentre outras, atividade anti-malarial.³ São obtidas da reação da lausona com aminas e aldeídos não enolizáveis, em EtOH.⁴ Com formaldeído e NHR₂, e quando a BM é solúvel no meio, foi relatada a formação do dímero (A) ao invés da BM. Neste trabalho descrevem-se a formação do 3,3'-benzilideno-bis-lausona **1** nas reações com benzaldeído e as aminas Et₂NH e dpa⁵ (N,N-bis-(pirindin-2-ilmetil)amina, a caracterização do aduto **1.dpa** e dos complexos formados com sais de Zn(II) e Cu(II).

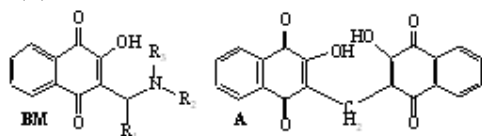
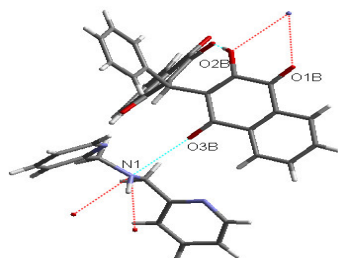


Figura 1. BM derivada da lausona e 3,3'-metileno-bis-lausona.

Resultados e Discussão

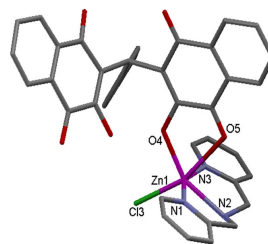
Os adutos de cor laranja **1.dpa** (75%, pf 257 °C) e **1.Et₂NH** (70%, pf 196 °C) foram obtidos, recristalizados em EtOH e caracterizados por métodos analíticos (EMAR, AE) e espectroscópicos (IV, RMN de ¹H e ¹³C, UV-Vis). O dímero **1** (pf: 294 °C) foi purificado por CC (acetato de etila); os espectros de RMN e IV dos adutos mostram sobreposição dos espectros de **1** e **dpa**. A estrutura do aduto **1.dpa**, determinada por um estudo de difração de raios X (Fig 2), mostra rede de ligações de hidrogênio estabilizando sua estrutura.



[Sist. Ortorrômbico, P2₁2₁2₁; a = 16,651, b = 20,143, c = 10,101 Å; α,β,γ = 90°, V = 3387,9(5) Å³, Z = 4]

Figura 2. Estrutura do **1.dpa**

As reações do aduto **1.dpa** com ZnCl₂·2H₂O e CuCl₂·2H₂O na presença de Et₃N (1:1:1), em MeOH, forneceram [ZnCl(1⁺)(dpa)] (**2**, 80%, pf: 214 °C, laranja) e [Cu(1⁺)(dpa)]Cl, (**3**, 50%, pf: 172 °C, marrom), em que somente uma das naftoquinonas do dímero interage, de acordo com os espectros IV. Os complexos foram formulados com os dados de AE; o espectro de RMN de ¹H de **2** mostrou os deslocamentos dos H piridínicos do dpa para frequências mais altas (Δδ = 0,07-0,15 ppm) e os metilênicos, para menores frequências (Δδ = -0,3 ppm). A estrutura de **2**, determinada por um estudo de difração de raios X (Fig 3), evidencia a geometria octaédrica distorcida do átomo de Zn que se encontra ligado a uma das naftoquinonas de **1** através do O(5) da carbonila e do O(4) do fenolato; o **dpa** interage através dos 3 átomos de nitrogênio. Estudos estão em andamento para produzir complexos polimetálicos do diânion de **1**.



[Sist. Monoclínico; P2₁; a = 8,677, b = 18,118, c = 11,365 Å; β = 96.81°; V = 1373,4(5) Å³; Z = 2; R₁ = 0,0832; wR₂ = 0,1935; R_(int) = 0,0907; θ = 2,80–25,50°].

Figura 3. Estrutura do complexo [ZnCl(1⁺)(dpa)] **2**.

Conclusões

O aduto da nova naftoquinona dimérica **1** com **dpa** é conveniente material de partida para a síntese de complexos mononucleares e promissor agente quelante para a obtenção de complexos polinucleares.

Agradecimentos

FAPERJ–Pronex, Capes, CNPQ, Propp-UFF; LDRX–UFF.

¹ Thomson, R. H. *Naturally Occurring Quinones*; Ac. Press: NY, **1971**;

² Cunha, A. S. et al, *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 439;

³ Fieser, L. F.; Heyman, H.; *J. Biol. Chem.* **1948**, 176, 1181;

⁴ Dalglish, C.; E. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1697;

⁵ Palaniandavar, M. et al, *J. Chem. Soc.; Dalton. Trans.* **2000**, 1151.