

Síntese da 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida, um novo ligante para síntese de complexos e redes metalorgânicas.

Ulisses Fiorin Angelo¹ (PG), *Grégoire Jean-François Demets² (PQ)

^{1,2}Universidade de São Paulo

greg@lmim.pl

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, B5T sala 421.

Ribeirão Preto - SP, Brasil.

Palavras Chave: Naftalimida, MOF, síntese orgânica.

Abstract

Synthesis of 4-amino-N-4-pyridin-1,8-naphthalimide, a new ligand for complexes and metalorganic frameworks.

The 4-amino-N-4-pyridin-1,8-naphthalimide was synthesized by imidation reaction between 4-nitro-1,8-naphthalic anhydride and 4-aminopyridine on ethanol reflux. The imide reduced on stannous chloride acidic solution and purified by recrystallization with methanol.

Finally, product structure (fluorescent in organic solution) was investigated by H-NMR spectroscopy.

Introdução

MOF's (Metal-organic Frameworks) são sólidos oriundos da reação entre íons metálicos e ligantes orgânicos multidentados formando seqüências metal-ligante 1D, 2D e 3D, de modo que o empacotamento final destas gera estruturas cristalinas regulares tridimensionais¹. Estes compostos têm ganhado bastante destaque² devido à versatilidade química das moléculas orgânicas.

As imidas naftálicas são interessantes no contexto de MOFs devido à funcionalizabilidade, estabilidade química e térmica, sãoceptoras de elétrons (permitindo a mediação de processos de transferência eletrônica) e geralmente solvatocromicas e fotoativas, abrindo portas no que tange à fabricação de sensores ópticos.

Neste trabalho apresentamos a síntese da imida naftálica 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida (Figura 1), um ligante inédito, fluorescente, bidentado, termicamente estável e com boas perspectivas de uso como constituinte de novas MOF's.

Resultados e Discussão

A imida proposta foi sintetizada através da reação entre o anidrido 4-nitro-1,8-naftálico (371 mg; 1,5 mmol) e 4-aminopiridina (154,7 mg; 1,6 mmol) em refluxo de etanol por 6 horas. O sólido obtido (519,2 mg) foi lavado com etanol e água destilada. Após secagem, a imida obtida (375,1 mg; 1,2 mmol) teve o grupo nitro reduzido a amino com cloreto estanhoso

em meio ácido (refluxo de 4 horas). Após a neutralização do meio reacional (Na₂CO_{3(aq)}, 10%), forma-se um sólido amarelo que foi lavado com água destilada e purificado por recristalização em metanol (302,1 mg; 62% de rendimento global).

O produto foi submetido à espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons em instrumento de 500 MHz. O resultado está exposto na Figura 1.

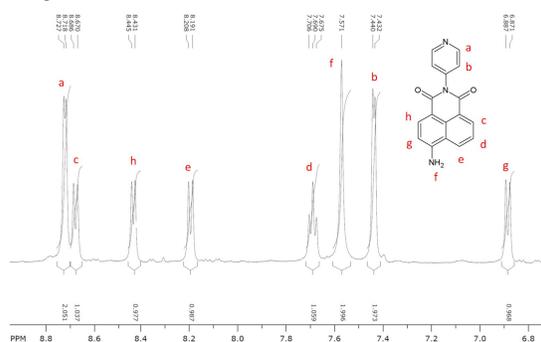


Figura 1. Espectro de RMN de prótons da 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida, dissolvida em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.

Conclusões

O composto proposto foi obtido com rendimento razoável, considerando a quantidade de etapas e o processo de purificação. A síntese foi relativamente simples e pode facilmente ser reproduzida para maiores quantidades.

Agradecimentos



¹ Ferey, G. Chem. Soc. Rev. **2008**, 191-214.

² Hoskins, B. F. e Curtis, R. R. J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112(4):1546-1554.

³ Bhosale, S.V., Janiab, C.H. e Langford S.J. Chem. Soc. Rev. **2008**, 37 331-342.