

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA SÍNTESE DA 5-LAURILAMINO- 8-  
HIDRÓXI-1,4-NAFTOQUINONA E SUA  
COMPLEXAÇÃO COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

**MARITANA FARIAS**

Engenheira Química e Licenciada em Química

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do Título  
de Mestre em Química

Março de 1998

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1996 e março de 1998, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da professora Doutora Márcia Martinelli e co-orientação do professor Doutor Valter Stefani. Os dados apresentados foram obtidos e discutidos na sua totalidade pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Maritana Farias

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Martinelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Valter Stefani

Comissão Examinadora: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Instituto de Química - UFPR

  
Profa. Dra. Annelise Engel Gerbase

Instituto de Química - UFRGS

  
Profa. Dra. Ione Maluf Baibich

Instituto de Química - UFRGS

Coordenadora do Curso: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

## AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica Federal de Pelotas, na pessoa de seu diretor, Prof. Edelbert Krüger, que buscou junto à Secretaria de Educação Média e Tecnológica do MEC os recursos financeiros que viabilizaram o convênio entre a ETFPel e o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, possibilitando a realização desta pesquisa.

Ao Instituto de Química da UFRGS, por fornecer o suporte institucional e as instalações para o trabalho experimental.

À professora Doutora Elina Bastos Caramão, Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química do IQ/UFRGS, por acreditar no convênio firmado entre a ETFPel e o IQ/UFRGS tornando-o uma realidade, e pela amizade demonstrada.

À professora Doutora Márcia Martinelli pela sua amizade, apoio e orientação deste trabalho.

Ao professor Doutor Valter Stefani pela amizade, paciência e participação neste trabalho.

Ao professor Adriano Brandelli pela colaboração na determinação da atividade biológica dos compostos e ao professor Doutor Antonio Salvio Mangrich pela análise dos compostos por Ressonância Paramagnética Eletrônica.

À professora Doutora Maria Luíza Ambros Von Hollben e família, pela amizade, apoio e afetuoso convívio durante estes dois anos.

Aos colegas professores da Escola Técnica Federal de Pelotas, Eloisa, Júlia, Kátia, Luíza e Pedro, que também desenvolveram suas atividades neste curso, pela amizade, apoio e convivência agradável neste período. Em especial à Júlia pela participação neste trabalho.

A toda minha família que me possibilitou chegar até aqui. À minha mãe Ana e irmãos Ana, Amélia, Maria e Mário, pelo incentivo, carinho e compreensão.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**2**) e o estudo da sua complexação com os metais de transição Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III) e Pd(II).

A síntese do composto (**2**) foi realizada a partir da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**1**) com cloreto de laurila à temperatura ambiente usando dioxano como solvente. A síntese dos complexos metálicos derivados de (**2**) foi realizada pela adição de solução etanólica do sal do metal na solução etanólica do ligante. Em todos os casos foi obtido um precipitado de cor azul escura.

A caracterização espectroscópica do composto (**2**) indica que a cadeia longa está ligada ao átomo de nitrogênio e, que em seus complexos, ele encontra-se coordenado aos metais na proporção de 2L:1M para os metais Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) e 3L:1M para o Cr(III). Os dados de espectroscopia na região do infravermelho sugerem que o ligante esteja coordenado através dos átomos de oxigênios nos carbonos C<sub>1</sub> e C<sub>8</sub>.

A caracterização do composto (**2**) e dos complexos foi ainda realizada através das seguintes técnicas: espectroscopia na região do ultra-violeta (UV-Vis), espectrometria de massas, ponto de fusão, ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e condutividade elétrica molar.

Para confirmar o sítio de coordenação proposto, foi sintetizado e caracterizado o derivado acetilado do composto (**2**), o 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona (**3**). A presença do acetato deve bloquear o sítio de coordenação citado acima. Observou-se, no entanto, que não houve formação de complexos pela reação entre a 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona (**3**) e os sais dos metais. Comprovou assim, ser verdadeira a proposta anterior e que o próton ligado ao átomo de nitrogênio não é desprotonado e portanto, este não é um sítio viável para complexação.

A atividade biológica foi testada, entretanto os resultados não são conclusivos, devido à baixa solubilidade dos complexos. É difícil também

concluir sobre as características de cristal líquido, uma vez que o ponto de fusão dos complexos é muito elevado e as cores são intensas.

## ABSTRACT

In this work was developed the synthesis of 5-laurylamino-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone and the study of its complexation with the transition metals Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III) and Pd(II).

The synthesis of compound **(2)** was done from the reaction of 5-amino-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone **(1)** with laurila-chloride using dioxane as solvent at room temperature. The synthesis of the complexes of this ligand with the transition metals was done by addition of an ethanolic solution of the metal salts into an ethanolic solution of the ligand. In all cases a dark precipitate was obtained.

The spectroscopic characterization of the ligand indicates that the long chain is bonded to the nitrogen atom. The ligand is coordinated to the metals in the ratio 2L:1M for the metals: Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) and 3L:1M for Cr(III). The spectroscopic data in the IR region suggest that the ligand is coordinated through the oxygen atoms of the carbon atoms C<sub>1</sub> and C<sub>8</sub>.

The techniques used for the characterization of the compound **(2)** and its complexes were: UV-visible spectroscopy, mass spectrometry, melting point, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, elemental analysis, thermal analysis (TGA), electron paramagnetic resonance (EPR) and molar electrical conductivity.

In order to prove the coordination site, compound **(3)**, 5-laurylamino-8-acetyl-1,4-naphthoquinone was synthesized and characterized. The presence of acetate appears to block the coordination site mentioned above. The absence of complexation between the reaction of 5-laurylamino-8-acetyl-1,4-naphthoquinone **(3)** and the metal salts proved that the above hypothesis was correct.

Although the biological activity was tested the results were not conclusive due to the low solubility of complexes. Also, it was difficult to draw any conclusion about the liquid crystal behavior of the compound since their melting point were too high and their colours too intense.

## ABREVIações E SÍMBOLOS

NC	Número de Coordenação
acac	acetilacetato
$\epsilon$	absortividade molar
$\lambda$	comprimento de onda
nm	nanômetro
UV-Vis	Ultravioleta-visível
L	Ligante
M	Metal de transição
IV	Infravermelho
$\nu$	freqüência de estiramento
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
S	Siemens
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TMS	Tetrametilsilano
$\delta$	deslocamento químico
ppm	partes por milhão
ff	forte
m	médio
f	fraco
l	largo
s	singlete
d	dublete
t	triplete
q	quadruplete
mt	multiplete
APT	"Attached Proton Test "

M <sup>+</sup>	íon molecular
m/z	massa/carga
R	Rendimento
C.E.	Condutividade Elétrica
TGA	Análise termogravimétrica
EPR	Ressonância Paramagnética de Elétron
CCD	Cromatografia de Camada Delgada

## ÍNDICE GERAL

I. Revisão bibliográfica .....	1
I.1 Importância das Quinonas e Naftoquinonas.....	1
I.1.1 Quinonas.....	1
I.1.2 Naftoquinonas.....	4
I.2 Cristais Líquidos.....	10
I.3 Complexos de Metais de Transição.....	11
I.4 Características de Complexos com alguns Metais de Transição.....	12
I.4.1 Complexos de níquel(II), $d^8$ .....	12
I.4.2 Complexos de cobalto(II), $d^7$ .....	14
I.4.3 Complexos de ferro(II), $d^6$ .....	14
I.4.4 Complexos de cromo(III), $d^3$ .....	15
I.4.5 Complexos de cobre(II), $d^9$ .....	16
I.4.6 Complexos de paládio(II), $d^8$ .....	16
I.5 Complexos de Metais de Transição com Naftoquinonas.....	18
II. Objetivos.....	29
III . Resultados e discussão.....	30
III.1 Síntese da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(1)</b> .....	30
III.2 Síntese do cloreto de laurila.....	31
III.3 Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(2)</b> .....	32
III.4 Síntese da 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona <b>(3)</b> .....	37
III.5 Síntese dos complexos da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(2)</b> com sais de metais de transição.....	40
III.6 Síntese do complexo da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com o sal de Paládio(II).....	49
III.7 Atividade Biológica.....	54
III.8 Cristais Líquidos.....	56
IV . Conclusões.....	57

V . Parte Experimental.....	58
V.1 Síntese do dinitronaftaleno.....	60
V.2 Síntese da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(1)</b> .....	60
V.3 Síntese do cloreto de laurila.....	62
V.4 Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(2)</b> .....	62
V.5 Síntese da 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona <b>(3)</b> .....	64
V.6 Síntese dos complexos da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com metais de transição.....	65
V.6.1 Complexo de Níquel(II) <b>(4)</b> .....	65
V.6.2 Complexo de Cobalto(II) <b>(5)</b> .....	66
V.6.3 Complexos de Cobre(II) <b>(6)</b> , Ferro(II) <b>(7)</b> e Cromo(III) <b>(8)</b> .....	68
V.7 Síntese do complexo da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona <b>(1)</b> com o Paládio(II).....	69
VI . Referências.....	71
VII . Produção Científica.....	77
VIII. Anexos.....	78

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ e IV do ácido láurico e cloreto de laurila...	31
<b>Tabela II:</b> Análise elementar do composto <b>(2)</b> .....	33
<b>Tabela III:</b> Deslocamentos químicos (ppm) do espectro de RMN de $^1\text{H}$ dos compostos <b>(1)</b> e <b>(2)</b> em $\text{CDCl}_3$ .....	34
<b>Tabela IV:</b> Principais bandas dos espectros de IV dos compostos <b>(1)</b> e <b>(2)</b> em KBr.....	36
<b>Tabela V:</b> Bandas de absorção, na região do UV-Vis, dos compostos <b>(1)</b> e <b>(2)</b> em DMF.....	37
<b>Tabela VI:</b> Análise elementar do composto <b>(3)</b> .....	38
<b>Tabela VII:</b> Principais bandas do espectro de IV dos compostos <b>(2)</b> e <b>(3)</b> em KBr.....	39
<b>Tabela VIII:</b> Bandas de absorção, na região do UV-Vis, dos compostos <b>(2)</b> e <b>(3)</b> em DMF.....	40
<b>Tabela IX:</b> Características dos complexos do composto <b>(2)</b> .....	43
<b>Tabela X:</b> Principais bandas de absorção do IV dos complexos do composto <b>(2)</b> .....	44
<b>Tabela XI:</b> Bandas de absorção, na região do UV-Vis, dos complexos do composto <b>(2)</b> em DMF.....	48
<b>Tabela XII:</b> Características do complexo <b>(9)</b> .....	50
<b>Tabela XIII:</b> Principais bandas de absorção do IV do complexo <b>(9)</b> .....	51
<b>Tabela XIV:</b> Bandas de absorção do UV-Vis do composto <b>(1)</b> e complexo <b>(9)</b> em DMF.....	52
<b>Tabela XV:</b> Atividade antibacteriana do composto <b>(1)</b> , seus derivados e complexos formados contra <i>Staphylococcus aureus</i> .....	55

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Ácido láurico.....	79
1.1 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ácido láurico em $\text{CDCl}_3$ .....	79
1.2 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do ácido láurico.....	79
ANEXO 2: Cloreto de laurila.....	80
2.1 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do cloreto de laurila em $\text{CDCl}_3$ .....	80
2.2 Espectro de infravermelho, em filme, do cloreto de laurila.....	80
ANEXO 3: 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (1).....	81
3.1 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (1) em $\text{CDCl}_3$ .....	81
3.2 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do composto (1).....	81
3.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $1 \times 10^{-4}\text{M}$ do composto (1) em DMF.....	82
ANEXO 4: 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (2).....	83
4.1 Espectro de massas do composto (2).....	83
4.2 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (2) em $\text{CDCl}_3$ .....	83
4.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto (2) em $\text{CDCl}_3$ .....	84
4.4 Espectro de APT do composto (2) em $\text{CDCl}_3$ .....	84
4.5 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do composto (2).....	85
4.6 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $1 \times 10^{-4}\text{M}$ do composto (2) em DMF.....	85
ANEXO 5: 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona (3).....	86
5.1 Espectro de massas do composto (3).....	86
5.2 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto (3) em $\text{CDCl}_3$ .....	86
5.3 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do composto (3).....	87

5.4 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do composto <b>(3)</b> em DMF.....	87
ANEXO 6: Complexos do composto <b>(2)</b> .....	88
6.1 Complexo de Níquel (II) <b>(4)</b> .....	88
6.1.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Níquel (II) <b>(4)</b> .....	88
6.1.2 Curva termogravimétrica do complexo de Níquel (II) <b>(4)</b> , de $50^{\circ}\text{C}$ - $750^{\circ}\text{C}$ , ao ar sintético e seco.....	89
6.1.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Níquel (II) <b>(4)</b> em DMF.....	89
6.2 Complexo de Cobalto (II) <b>(5)</b> .....	90
6.2.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Cobalto (II) <b>(5)</b> .....	90
6.2.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cobalto (II) <b>(5)</b> , de $50^{\circ}\text{C}$ - $750^{\circ}\text{C}$ , ao ar sintético e seco.....	91
6.2.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Cobalto (II) <b>(5)</b> em DMF.....	91
6.2.4 Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cobalto (II) <b>(5)</b> .....	92
6.3 Complexo de Cobre(II) <b>(6)</b> .....	93
6.3.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Cobre (II) <b>(6)</b> .....	93
6.3.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cobre (II) <b>(6)</b> , de $50^{\circ}\text{C}$ - $750^{\circ}\text{C}$ , ao ar sintético e seco.....	94
6.3.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Cobre (II) <b>(6)</b> em DMF.....	94
6.3.4 Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cobre (II) <b>(6)</b> .....	95
6.4 Complexo de Ferro (II) <b>(7)</b> .....	96
6.4.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Ferro (II) <b>(7)</b> .....	96

6.4.2 Curva termogravimétrica do complexo de Ferro (II) <b>(7)</b> , de 50°C-750°C, ao ar sintético e seco.....	97
6.4.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Ferro (II) <b>(7)</b> em DMF.....	97
6.4.4 Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Ferro (II) <b>(7)</b> .....	98
6.5 Complexo de Cromo (III) <b>(8)</b> .....	99
6.5.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Cromo (III) <b>(8)</b> .....	99
6.5.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cromo (III) <b>(8)</b> , de 50°C-750°C, ao ar sintético e seco.....	100
6.5.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Cromo (III) <b>(8)</b> em DMF..	100
6.5.4 Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cromo (III) <b>(8)</b> .....	101
ANEXO 7: Complexo de Paládio (II) <b>(9)</b> .....	102
7.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do complexo de Paládio (II) <b>(9)</b> .....	102
7.2 Curva termogravimétrica do complexo de Paládio (II) <b>(9)</b> , de 50°C-750°C, ao ar sintético e seco.....	103
7.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$ do complexo de Paládio (II) <b>(9)</b> em DMF.....	103

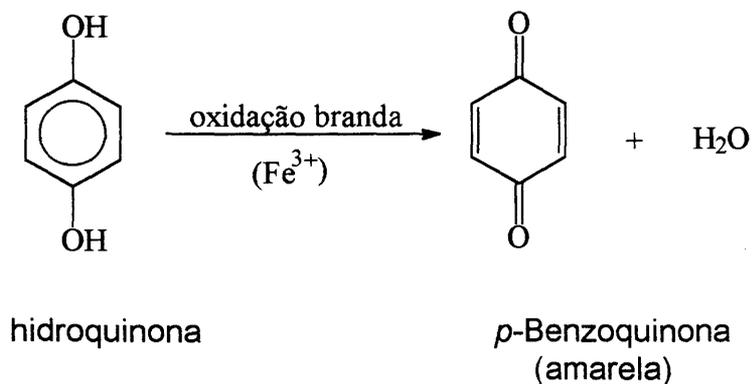
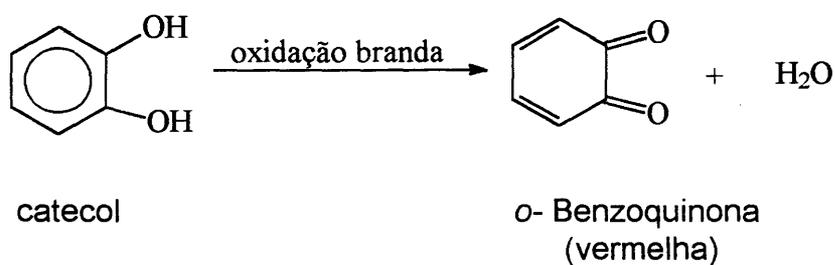
# I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## I.1 IMPORTÂNCIA DAS QUINONAS E NAFTOQUINONAS

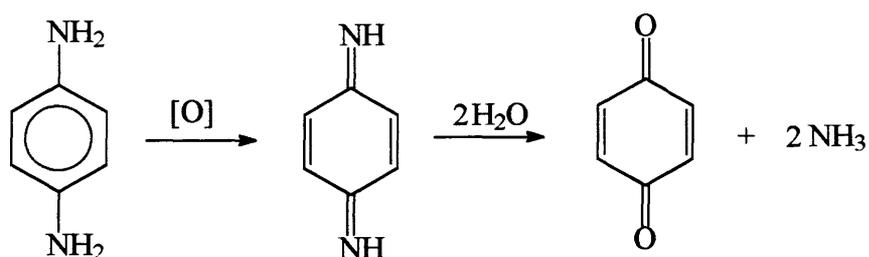
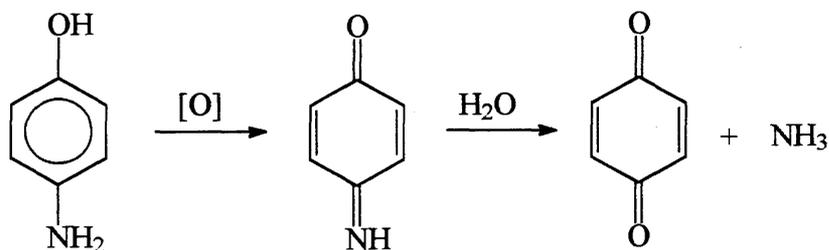
### I.1.1 Quinonas

As quinonas são uma classe de compostos dicetônicos, não aromáticos, produzidos pela oxidação de compostos aromáticos<sup>1</sup>.

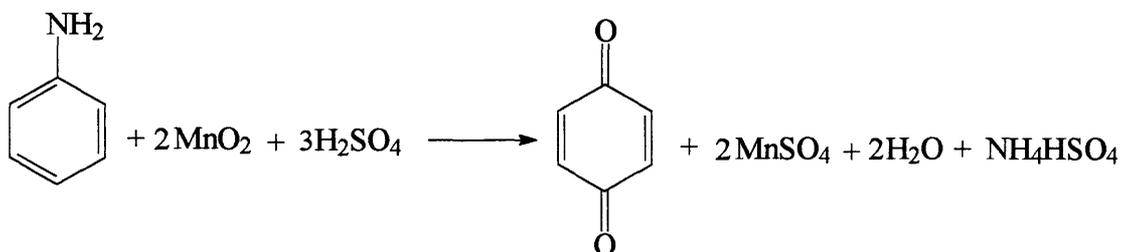
A oxidação branda do 1,2 ou 1,4-benzenodiol, conhecidos como catecol e hidroquinona respectivamente, produz as quinonas correspondentes<sup>2</sup>:



As quinonas também se formam por oxidação dos aminofenóis e das diaminas, já que as quinoniminas e as quinonadiiminas intermediárias se hidrolisam rapidamente em solução aquosa.<sup>3</sup>



*Quinona* é um termo genérico para esta classe de composto, usa-se frequentemente como nome específico da *p*-benzoquinona que é preparada comercialmente por oxidação da anilina com dióxido de manganês e ácido sulfúrico<sup>3,4,5</sup>.

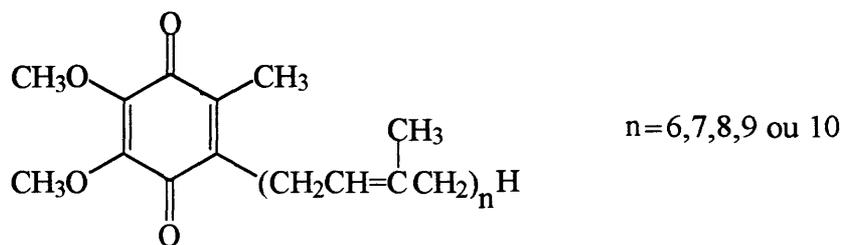


Muitas quinonas complexas são encontradas na natureza. Estas, estão amplamente distribuídas em plantas e animais, encontrando-se a maioria como pigmentos de plantas superiores e inferiores. Praticamente

todas são *p*-quinonas completamente substituídas, variando grandemente em estrutura.<sup>3,4,6</sup>

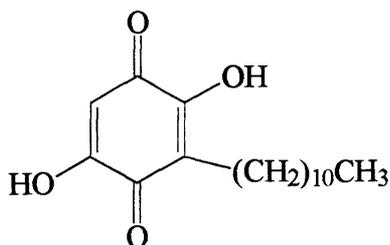
A maior parte das moléculas orgânicas simples não absorve luz na região visível do espectro, sendo, portanto, brancas ou incolores. As quinonas, mesmo as mais simples, são fortemente coloridas. Graças à cor que possuem, as quinonas são usadas como corantes.<sup>2</sup>

As quinonas mais interessantes, do ponto de vista biológico, são as vitaminas K, vinculadas à coagulação do sangue e as coenzimas Q ou ubiquinonas<sup>6</sup>. As últimas são *p*-benzoquinonas com quatro substituintes, que consistem em um grupo metila, dois grupos metóxidos e uma cadeia lateral ramificada composta de seis a dez unidades isoprênicas. As ubiquinonas encontram-se universalmente distribuídas nas mitocôndrias e servem como agentes de transferência de elétrons no metabolismo oxidativo que ocorre na célula. A coenzima Q<sub>10</sub> ou ubiquinona<sub>50</sub>, onde n=10, é encontrada mais comumente nas plantas e animais superiores e é isolada, principalmente, de tecidos com grande função respiratória, como os do coração.<sup>3</sup>



coenzimas Q (ubiquinonas)

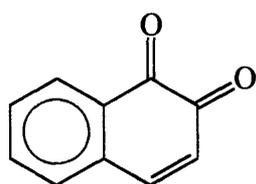
A embelina, encontrada na *Embelia ribes*, um arbusto da Índia, tem uso na medicina tradicional como antihelmíntico e antibiótico.<sup>7</sup>



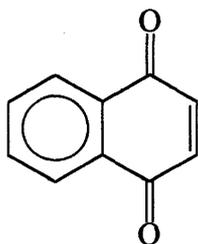
Embelina

### I.1.2 Naftoquinonas:

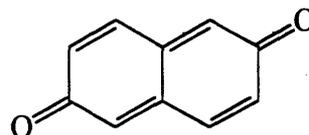
Naftoquinonas são dicetonas bicíclicas. Tais compostos são preparados por oxidação dos compostos dihidroxilados correspondentes, podendo existir sob três diferentes formas isoméricas<sup>2</sup>:



1,2 - Naftoquinona



1,4 - Naftoquinona



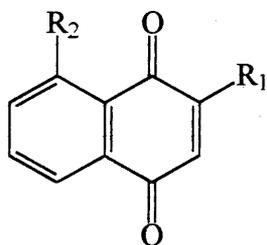
2,6 - Naftoquinona

O interesse no estudo das naftoquinonas deve-se às suas atividades farmacológicas e à sua aplicação no campo de corantes industriais, oriundos principalmente de naftoquinonas substituídas.<sup>8</sup>

Dentre as naftoquinonas substituídas de maior interesse estão as amino e hidroxiderivadas.

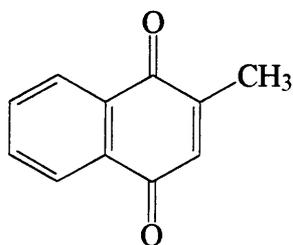
O pigmento amarelo *lawsona* (I) é obtido das folhas do arbusto tropical hena (*Lawsonia inermis*), cultivado no Egito. A *lawsona* é uma quinona que tingem de laranja a lã e a seda. Provavelmente, é o cosmético mais antigo conhecido pelo homem. Uma pasta feita de folhas de hena em pó é usada para tingir de vermelho o cabelo.<sup>1,5,6</sup>

A *juglona* (II), uma das mais conhecidas naftoquinonas, é encontrada nas cascas de nozes verdes (*Juglans regia*) e foi usada como agente antibacteriano e antituberculoso e em Química Analítica também para a determinação do níquel (II).<sup>1,6</sup> A maior parte desta naftoquinona encontra-se na forma de hidroquinona (1,4,5 - triidroxinaftaleno) incolor, porém oxida-se imediatamente quando em contato com o oxigênio do ar.<sup>5,9</sup> A quinona resultante mancha a pele, provavelmente porque os grupos ativos das proteínas contidas nas células do epitélio adicionam-se ao sistema quinônico.<sup>4,5</sup>

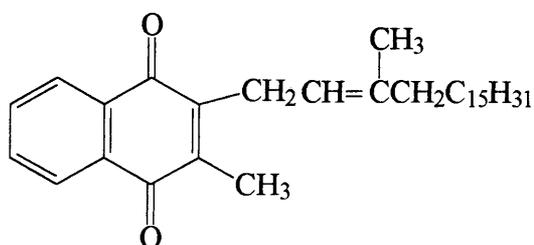


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(I)	OH	H
(II)	H	OH

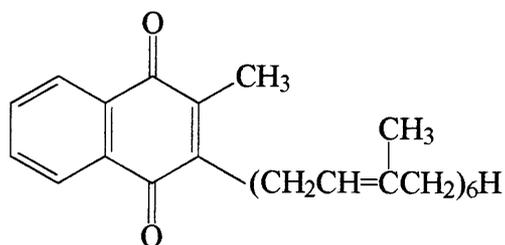
As vitaminas K exemplificam a importância das naftoquinonas em atividades biológicas. O conjunto das vitaminas K pode ser considerado como derivado da 2-metil-1,4-naftoquinona, a vitamina K<sub>3</sub>, também conhecida como menadiona (III). A vitamina K<sub>1</sub> (IV) foi extraída, pela primeira vez, a partir de folhas de alfafa verde e a vitamina K<sub>2</sub> (V) extraída de peixes em decomposição.<sup>6</sup> As vitaminas K são antihemorrágicas, atuando como coenzimas na coagulação do sangue. A vitamina K<sub>1</sub> (IV) encontra-se largamente distribuída nos vegetais verdes, onde desempenha importante atividade biológica. Esta pode ser sintetizada, em laboratório, a partir da menadiona (III).<sup>1,5,10</sup>



(III)



(IV)

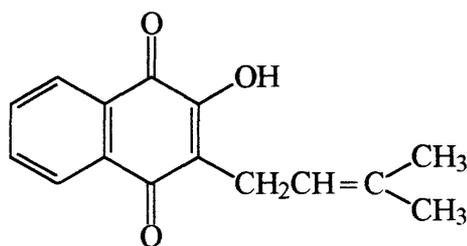


(V)

A vitamina K<sub>3</sub>, menadiona (III), é o composto antihemorrágico mais potente conhecido, porém, é pouco solúvel em água e esta característica dificulta seu uso, quando ministrada para fins terapêuticos.<sup>10,11</sup>

O *lapachol* (VI) é uma 2-hidróxi-1,4-naftoquinona com uma cadeia lateral isoprenóide na posição 3. É um corante amarelo, merecedor de uma série de investigações no fim do século passado.<sup>1,6,12</sup>

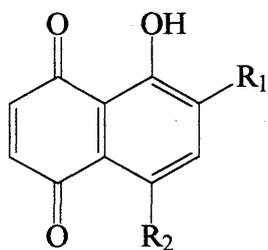
A toxicidade do lapachol e alguns derivados foi investigada contra *Trypanosoma cruzi*. Alguns destes compostos mostraram-se potentes inibidores do crescimento do parasita em ratos.<sup>13</sup>



(VI)

Fieser e colaboradores<sup>14</sup> apresentaram um vasto estudo de uma série de 1,4-naftoquinonas e seus derivados que possuem considerável atividade antimalárica. Os derivados da 2- e 6-metil-1,4-naftoquinonas apresentam atividade antitumoral contra o Sarcoma 180.<sup>15</sup>

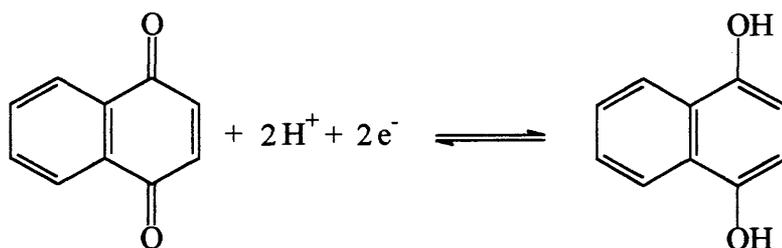
Muitas 1,4-naftoquinonas com um grupo amino na posição 2 tem sido sintetizadas e estudadas suas possíveis atividades antitumorais.<sup>16,17</sup> A unidade orto-aminoquinóide é encontrada em diversos compostos com atividades biológicas, tais como os antibióticos estreptonigrina e actimomicina.<sup>18</sup> A Naftazarina (VII) e a 2-metilnaftazarina (VIII) mostraram ter atividade contra o cارسinosarcoma Walker 256. A 8-cloro-5-hidróxi-1,4-naftoquinona (IX) mostrou atividade anticancerígena quando ministrada em altas doses.<sup>19</sup>



	VII	VIII	IX
R <sub>1</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
R <sub>2</sub>	OH	OH	Cl

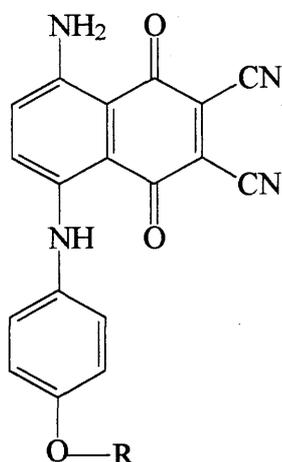
Alguns derivados de hidroxinaftoquinonas contendo silício são também conhecidos por apresentarem alta atividade biológica.<sup>20,21</sup>

As naftoquinonas também são usadas em processos de oxi-redução. A redução da naftoquinona à hidroxinaftoquinona, em solução aquosa é um processo rápido, quantitativo e reversível, comparável à redução dos íons férricos a ferrosos.<sup>5,11</sup> Os substituintes afetam consideravelmente o potencial de oxi-redução de uma naftoquinona.<sup>22</sup>



A oxir-edução de algumas naftoquinonas pode ser aproveitada em impressões coloridas.<sup>23</sup>

As naftoquinonas que absorvem próximo ao infravermelho foram desenvolvidas para uso, como corantes, em "DRAW Disc", por Sesho e colaboradores<sup>18</sup>. A 1,4-naftoquinona (X) faz parte do grupo de estruturas orgânicas com propriedades de armazenar dados que mais foi investigada. É usada em discos ópticos e é responsável pela "memória" dos mesmos.<sup>24</sup>



R = etila ou n-butila

(X)

O uso de corantes orgânicos, ao invés de inorgânicos, para a armazenagem de dados em CDs oferece vantagens práticas como baixa toxicidade, alta densidade de memória, longa vida de armazenagem de dados e custos mais baixos na manufatura de discos.<sup>24</sup>

Atualmente, o foco de desenvolvimento na química de corantes está redirecionado da tradicional química de corantes e pigmentos para a investigação de corantes especiais com aplicação em eletro-ópticos.

A maioria das novas idéias sobre aplicações de corantes está centrada na rápida armazenagem e recuperação da informação. São exemplos disso o uso do laser para ler informações retidas em corantes (CDROM - "compact disc read only memory" e em CDs), e, também em displays de cristal líquido (LCD). Uma aplicação de corantes especiais está sendo investigada para converter energia solar em energia elétrica.<sup>25</sup>

Recentemente, foram publicados estudos sobre a alta sensibilidade e seletividade de ligantes naftoquinônicos e seus derivados para a determinação de íons metálicos.

Garg *et al*<sup>26</sup> descrevem a aplicação da 3-hidróxi-2-metil-1,4-naftoquinona imobilizada em silicagel para a adsorção e determinação de cobre, cobalto, ferro e zinco por técnicas de batelada e coluna. Os métodos tem sido desenvolvidos para determinar zinco, cobre e cobalto em amostras de leite, aço e vitaminas, respectivamente.

Atualmente outras estruturas naftoquinônicas têm sido obtidas, principalmente através de sua extração de plantas, e caracterizadas.<sup>27</sup> Desta forma podem surgir novas aplicações importantes para este tipo de compostos.

## I.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Certos compostos, constituídos, em sua maioria, de grandes cadeias moleculares orgânicas podem ser encontrados no estado da matéria conhecido como líquido cristalino. Esses materiais, chamados cristais líquidos, adotam uma estrutura intermediária, que flui como um líquido e tem propriedades similares às dos sólidos. Tal fase é dita mesomórfica ou cristalina líquida.<sup>28</sup>

Ao contrário dos cristais líquidos orgânicos, conhecidos há muito tempo, os cristais líquidos inorgânicos foram descobertos recentemente. Os cristais líquidos inorgânicos compreendem uma grande variedade de metais (dos grupos s, p, d e mesmo f) e muitos tipos de ligantes, incluindo porfirinas,  $\beta$ -dicetonatos<sup>29</sup>, carboxilatos e ditiocarboxilatos.<sup>28</sup>

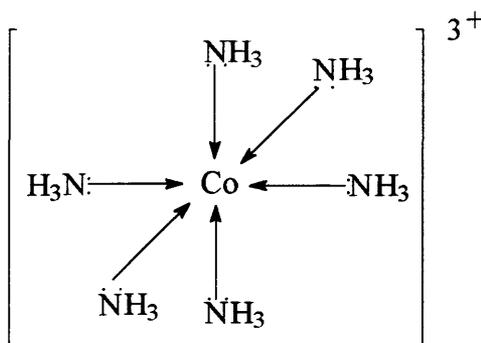
Para terem aplicações comerciais, os cristais líquidos inorgânicos têm que ser inertes, estáveis ao ar e/ou à água, além de suportar altas temperaturas. A introdução de íons metálicos em cristais líquidos afeta muitas das propriedades anisotrópicas associadas a estes pela inclusão de um centro de polarizabilidade eletrônica. Cristais líquidos de paládio, platina, níquel, cobre, ródio, prata, ouro e irídio, mostram tal efeito.<sup>28,30</sup>

O campo das possíveis aplicações dos cristais líquidos inorgânicos está inteiramente aberto. O centro metálico pode potencialmente controlar a natureza do cristal líquido e conferir-lhe novas propriedades eletroquímicas, fotoquímicas e ópticas.<sup>28</sup>

### I.3 COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os complexos de metais de transição ou compostos de coordenação catiônicos, aniônicos ou neutros apresentam, por definição, uma espécie central, composta de um íon metálico, que está ligada a íons ou moléculas denominados ligantes.<sup>31,32</sup>

Os estudos estereoquímicos de Werner (1866-1919) que foram mais tarde seguidos das idéias de Lewis e Sidgwick propuseram que a ligação química requeria o compartilhamento de um par de elétrons. Isto conduziu à idéia de que uma molécula neutra com um par de elétrons (base de Lewis), nucleofílica, pode doar estes elétrons para o íon metálico ou outra espécie aceptora de elétrons (ácido de Lewis), eletrofílico.<sup>32</sup> Exemplo:



A importância dos estudos dos compostos de metais de transição, coordenados à moléculas orgânicas, fundamenta-se na enorme aplicabilidade tecnológica dos mesmos como fármacos e catalisadores, por exemplo.

Devido à habilidade dos metais encontrarem-se em diferentes estados de oxidação e da diversidade de estruturas que formam quando coordenados a diferentes ligantes (moléculas neutras ou íons), serão apresentadas, a seguir, algumas características dos metais de transição utilizados neste trabalho.

## I.4 CARACTERÍSTICAS DE COMPLEXOS COM ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO

### I.4.1 Complexos de níquel (II), $d^8$ :

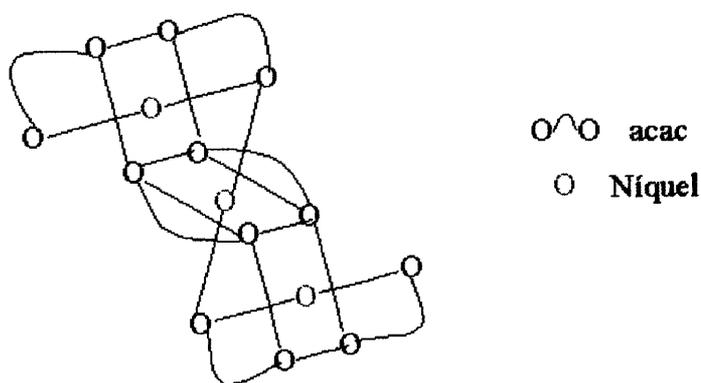
O níquel (II) forma um grande número de complexos com números de coordenação 3 a 6. Uma característica particular é a existência de complicado equilíbrio, comumente dependente da temperatura e concentração, envolvendo diferentes tipos de estrutura<sup>33</sup>.

As principais estereoquímicas dos complexos de níquel (II) são octaédricas (NC=6) e quadradas (NC=4). Exemplos de NC=5 podem ser encontrados na forma de bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada, ainda com NC=4 existem vários exemplos de geometria tetraédrica.<sup>34</sup>

Nos complexos octaédricos, um considerável número de ligantes neutros, principalmente aminas, desloca algumas ou todas as moléculas de água do íon octaédrico  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  para formar complexos tais como *trans*  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4][\text{NO}_3]_2$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{ClO}_4]_2$ . Estes complexos são caracteristicamente azuis ou púrpura em contraste ao verde claro do íon hexaaquoníquel (II).<sup>31,32</sup>

Três transições d-d permitidas por spin são esperadas pelo diagrama de níveis de energia e o espectro eletrônico do Ni(II) octaédrico usualmente consiste em três bandas. Os complexos octaédricos de Ni(II) são todos paramagnéticos com 2 elétrons desemparelhados.<sup>31-36</sup>

Um exemplo interessante de coordenação octaédrica por polimerização é dado pelo complexo com acetilacetato (acac) verde. Este é obtido como monômero octaédrico *trans*-diidratado,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , em solução aquosa. Em meio anidro há a formação do trímero,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ , o qual tem sido objeto de estudos magnéticos.<sup>33,34</sup>

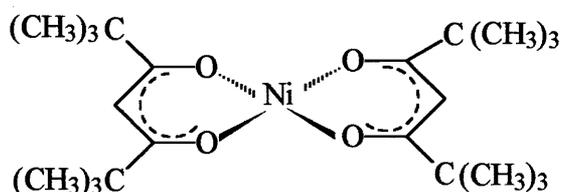


Estrutura do trímero  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$

Para a grande maioria dos complexos de Ni(II), de coordenação quatro, a geometria quadrada é preferida.<sup>35</sup>

Os complexos quadrados de Ni(II) são invariavelmente diamagnéticos. Eles são freqüentemente vermelhos, amarelos ou marrons devido à presença de uma banda de absorção de intensidade média ( $\epsilon \approx 60 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) na extensão de 450 a 600nm ( $22.222$  e  $16.666 \text{ cm}^{-1}$ ), mas outras cores podem ocorrer quando bandas de absorção adicionais estão presentes.<sup>32</sup>

Um exemplo importante de complexo quadrado é o complexo  $\beta$ -ceto-enolato vermelho.



Um considerável número de complexos de Ni(II) não se comportam consistentemente de acordo com as expectativas descritas para alguns tipos estruturais. Todas as "anomalias" podem ser satisfatoriamente explicadas em termos dos vários tipos de conformação ou outras trocas estruturais, como por exemplo os equilíbrios: quadrado  $\leftrightarrow$  tetraédrico, quadrado  $\leftrightarrow$  octaédrico e monômero  $\leftrightarrow$  polímero.<sup>32-34</sup>

#### I.4.2 Complexos de cobalto (II), $d^7$ :

O cobalto (II) forma numerosos complexos, principalmente octaédricos ou tetraédricos, mas espécies de coordenação 5 são também conhecidas. Existem mais complexos tetraédricos de Co(II) do que para os outros íons de metais de transição.<sup>32</sup> Em função do íon cobalto (II) ocorrer em uma grande variedade estrutural, o espectro eletrônico e propriedades magnéticas, são extremamente variadas.<sup>35</sup>

Por causa da pequena diferença de estabilidade entre complexos de Co(II) octaédricos e tetraédricos, existem vários casos nos quais os dois tipos, com o mesmo ligante, são conhecidos e podem estar em equilíbrio.<sup>35</sup> Por exemplo, existe sempre  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  em equilíbrio com  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  em soluções aquosas.

Com ligantes bidentados monoaniônicos, como os ânions volumosos  $\beta$ - dicetonato, os complexos tetraédricos são formados em alguns casos. Com os ligantes menos impedidos deste tipo, muitas vezes ocorre associação para dar um número de coordenação mais alto. Assim o  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  é um tetrâmero no qual cada átomo de cobalto está hexacoordenado.

Os complexos quadrados são formados com vários ligantes bidentados monoaniônicos tais como os ligantes dimetilgloximato, *o*-aminofenóxido, ditioacetilacetato, etc.

#### I.4.3 Complexos de Ferro (II), $d^6$ :

A maioria dos complexos de ferro (II) são octaédricos. Existem poucos complexos tetraédricos, estes incluem o  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  e  $[\text{Fe}(\text{OPPh}_3)_4]^{2+}$  principalmente.<sup>32,35</sup>

Os  $\beta$ -dicetonados, como aqueles dos outros íons M(II), são poliméricos, e  $[\text{Fe}(\text{acac})_2]_4$  é um tetrâmero, com coordenação seis.

Além de complexos octaédricos de spin alto, paramagnéticos, com momentos magnéticos superiores a 5 BM, e complexos octaédricos de spin baixo, diamagnéticos, o Fe(II) dá mais exemplos de transições spin alto/spin baixo dentro de um dado composto. Isto pode ser entendido em termos do diagrama de Tanabe-Sugano<sup>34</sup> para os íons  $d^6$  o qual mostra que em campo cristalino forte muda o termo fundamental de  ${}^5T_2(t_{2g}^4 e_g^2)$  para  ${}^1A_1(t_{2g}^6)$ .

#### 1.4.4 Complexos de cromo (III), $d^3$ :

Existem milhares de complexos de cromo (III) que, com umas poucas exceções, são todos hexacoordenados.

O íon hexaaquo  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  é um octaédrico regular, ocorre em solução aquosa e em numerosos sais, tal como o hidrato violeta  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ .<sup>31,32,35</sup>

Como esperado, o Cr(III) também pode formar complexos com outros tipos de ligantes, incluindo complexos neutros com  $\beta$ -dicetonas e ligantes similares  $[Cr(acac)_3]$  e  $[Cr(OCOCF_3)_3]$ .

As propriedades magnéticas dos complexos de Cr(III) octaédricos são simples. Todos os complexos devem ter três elétrons desemparelhados independente da força do campo ligante, e isto tem sido confirmado por todos os complexos mononucleares conhecidos.

O espectro eletrônico dos complexos de Cr(III) são também bem entendidos em suas características principais. O diagrama do nível de energia parcial indica que três transições d-d permitidas por spin são esperadas e estas tem sido observadas num número considerável de complexos. A série espectroquímica, foi originalmente estabelecida por Tsuchida<sup>32</sup>, usando dados para complexos de Cr(III) e Co(III). No aquo íon  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  as bandas são encontradas a 17.400; 24.700 e 37.000  $cm^{-1}$  (574; 404 e 270 nm) para as transições  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2 e^1)$ ;  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1$ ;  ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^1 e^2)$ , respectivamente.<sup>31,32,35</sup>

#### I.4.5 Complexos de cobre (II), $d^9$ :

O íon  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é distorcido em cristais ou em solução. A configuração  $d^9$  faz com que o cobre (II) seja suscetível à distorção Jahn-Teller se colocado em um meio de simetria cúbica, isto é, octaédrico regular ou tetraédrico, e isto tem um profundo efeito em toda a sua estereoquímica.<sup>31,32,35</sup> Para a coordenação octaédrica, a distorção típica é um alongamento de um dos eixos, tal que existem quatro ligações curtas Cu-L e duas longas em posição *trans*. No limite, é claro, o alongamento leva a uma situação indistinguível de coordenação quadrada como encontrada no CuO e muitos complexos descritos de Cu(II). Portanto, os casos de coordenação octaédrica distorcida tetragonalmente e coordenação quadrada não podem ser claramente diferenciados.

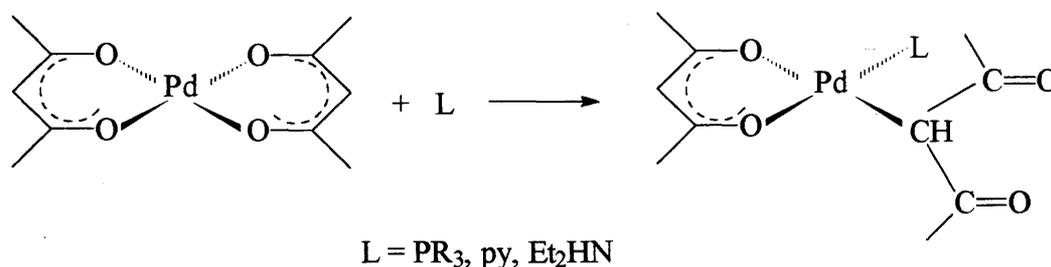
Por causa da simetria relativamente baixa, isto é, menor do que cúbica, dos meios nos quais o íon Cu(II) é caracteristicamente encontrado, interpretações detalhadas do espectro eletrônico e propriedades magnéticas são um tanto complicadas, mesmo que ele seja equivalente ao sistema de 1 elétron.<sup>32,35,36</sup>

Praticamente todos os compostos são azuis ou verdes. As cores verde ou azul são devidas à presença de uma banda de absorção na região de 600-900nm do espectro. Ocorrem exceções, alguns compostos vermelhos ou marrons são encontrados e a cor é atribuída à transições de transferência de carga.<sup>32,35</sup>

#### I.4.6 Complexos de Paládio (II), $d^8$ :

O íon  $\text{Pd}^{2+}$  quando em  $\text{PdF}_2$  é paramagnético. Em solução aquosa, entretanto, o íon  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  é diamagnético e, portanto, é quadrado. Em geral, os complexos de Pd(II) e Pt(II) são quadrados ou penta-coordenados e são diamagnéticos.<sup>32,35</sup>

$\beta$ -dicetonatos formam complexos quadrados com ligação pelos oxigênios mas complexos com ligação pelo carbono podem ser obtidos como na reação<sup>32</sup>:



Três transições d-d permitidas por spin, são esperadas para os complexos quadrados de Pd(II). O estado fundamental é  $^1A_{1g}$  e os estados excitados, correspondentes às três transições, são  $^1A_{2g}$ ,  $^1B_{1g}$  e  $E_g$  em ordem crescente de energia.<sup>35</sup>

Os complexos quadrados de Pd(II) exibem uma banda larga ( $\epsilon=10-10^2$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) na região do visível.<sup>35</sup>

## I.5 COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM NAFTOQUINONAS

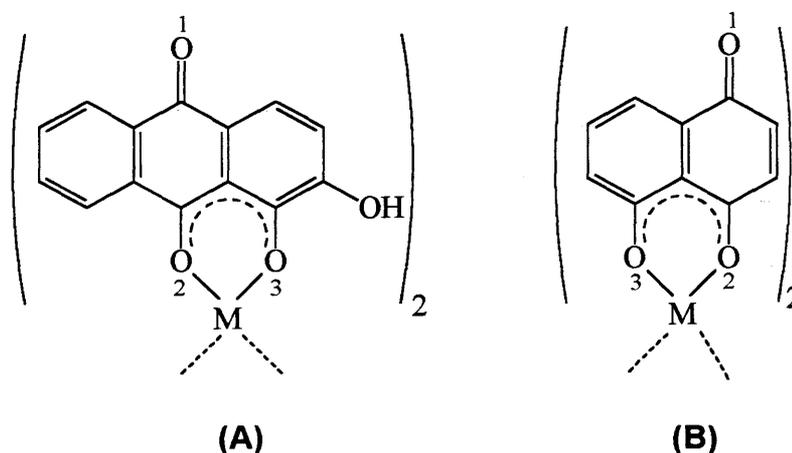
Quando quinonas e hidroquinonas estão coordenadas a metais de transição observa-se que algumas vezes a potencialidade do complexo quinona-metal de transição é aumentada comparativamente com a atividade apresentada apenas pela quinona. Por exemplo, os complexos de cobre da Juglona (II) são usados como desinfetantes e fungicidas<sup>9</sup>. De uma maneira geral, a reatividade e estrutura eletrônica dos ligantes orgânicos são afetadas pela coordenação com íons metálicos.<sup>37,38</sup>

Os complexos metálicos de alguns ligantes quinônicos possuem intensas bandas de absorção na região próxima ao infravermelho. O uso destes complexos como corantes torna-se de grande interesse devido às aplicações que possuem no campo da armazenagem óptica, impressão a laser, sistemas de filtros coloridos, entre outras.<sup>39</sup>

Martinelli e colaboradores<sup>40a</sup> estudaram o potencial catalítico de complexos quinônicos de níquel. O complexo de Ni(II) com a 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona foi testado na polimerização do butadieno e o complexo de Ni(II) com a 5-acetilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona foi testado na polimerização do fenilacetileno. Em ambos os casos, os complexos de Ni(II) mostraram-se ativos nas polimerizações.

Vários estudos sobre a síntese e caracterização de complexos de metais de transição com ligantes benzoquinônicos, naftoquinônicos, antraquinônicos e seus derivados tem sido publicados.<sup>9,41-43,45-50,55</sup>

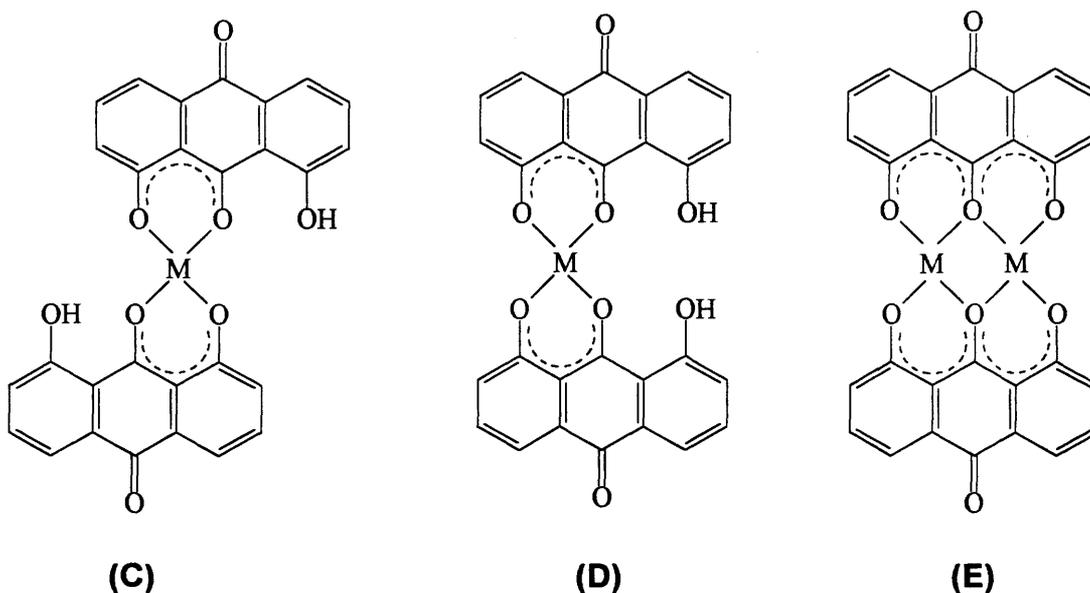
Bakola-Christianopoulou<sup>42</sup> estudou a estrutura e ligação dos complexos metálicos de hidroxiquinonas, 5-hidróxi-1,4-naftoquinona (5-HNQ) e 1,2-diidróxi-9,10-antraquinona (1,2-DHAQ), com íons metálicos bivalentes tais como Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) e Pt(II). Os dados espectroscópicos (IV e UV-Vis) e medidas magnéticas confirmaram as estruturas esperadas para os complexos **(A)** e **(B)** da 1,2-DHAQ e 5-HNQ, respectivamente.



No espectro de IV de todos os complexos da 1,2-DHAQ, **(A)**, ocorre uma banda intensa a  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração axial da hidroxila,  $\nu(\text{OH})$ , como ocorre no ligante livre, 2-hidróxiantraquinona. Portanto o grupo 2-hidróxi é preservado na estrutura dos complexos. Todos os complexos mostraram bandas intensas na região de  $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  que são devido às vibrações da molécula do ligante que é afetado pela coordenação.

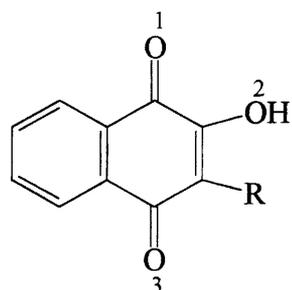
O estiramento da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})_1$  não coordenada é similar à do ligante livre ( $1665\text{ cm}^{-1}$ ). A carbonila coordenada em todos os complexos apresenta uma banda forte com frequência  $\nu(\text{C}=\text{O})_2$  a energia mais baixa ( $38\text{-}105\text{ cm}^{-1}$ ). O estiramento da carbonila  $\nu(\text{C}-\text{O})_3$  para os complexos **(A)** da 1,2-DHAQ ocorre em energia um pouco mais alta ( $3\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ), em relação ao ligante livre, já para os complexos **(B)** da 5-HNQ este valor aumenta bastante ( $28\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao ligante livre. A substituição de um átomo de hidrogênio por um íon metálico central resulta em maior mudança, devido aos íons metálicos serem melhores aceptores de elétrons do que o átomo de hidrogênio<sup>43</sup>. Nestas estruturas, cada ligante atua através de sua forma monoaniônica, como um ligante bidentado, formando um anel de seis membros com o íon metálico. As bandas na região de  $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  com frequências de estiramento simétrico e assimétrico da ligação M-O [ $\nu_{\text{sim.}}(\text{M}-\text{O})$  e  $\nu_{\text{assim.}}(\text{M}-\text{O})$ ] tem suas atribuições feitas usando o método de comparação. Os espectros de IV dos complexos estudados foram comparados com os correspondentes complexos acetilacetatos que tem bandas no IV já identificadas<sup>44</sup>.

Tsipis *et al*<sup>43</sup> estudaram o comportamento dos complexos da 1,8-dihidroantraquinona (1,8-DHAQ) com os íons metálicos bivalentes Cu(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II). Os íons metálicos Cu(II) e Ni(II) formaram complexos mononucleares e homobinucleares, enquanto o Mn(II) e o Zn(II) formaram somente complexos mononucleares.



A 1,8-DHAQ atua, nas formas isoméricas (C) e (D), através de sua forma monoaniônica, como um ligante bidentado formando com o íon metálico um anel de seis membros, estabilizado pela considerável deslocalização da densidade  $\pi$ -eletrônica. Na estrutura (E) a 1,8-DHAQ atua, através de sua forma dianiônica, como um ligante tridentado formando complexos metálicos binucleares. Nestes complexos cada íon metálico está ligado a dois átomos de oxigênios terminais e compartilham dois átomos de oxigênio central.

Garge *et al*<sup>45,46</sup> estudaram os complexos de Fe(II) de *para*-naftoquinonas *orto*-funcionalizadas do tipo  $M(L_2)(H_2O)_2$ , onde L= ânion do derivado da Lawsona (2-hidróxi-1.4-naftoquinona). Desta forma, alguns complexos ferrosos de spin alto, contendo 2 ligantes *p*-quinonas *o*-funcionalizadas, derivados da Lawsona no carbono vizinho à carbonila foram sintetizados e caracterizados.<sup>45</sup>

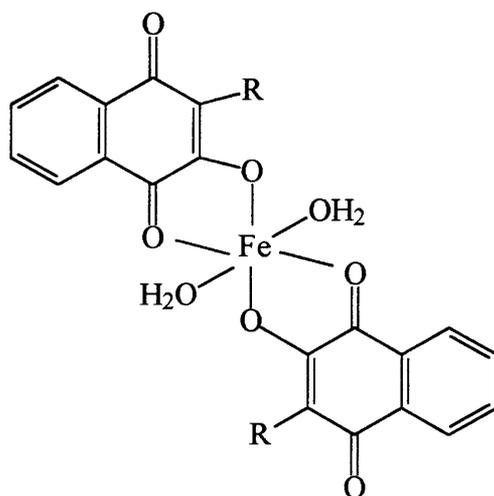


	R
(F)	CH <sub>3</sub>
(G)	H (lawsona)
(H)	Cl
(I)	Br
(J)	I
(K)	NO <sub>2</sub>

A coordenação, segundo o espectro de IV ocorre através do (C-O)<sub>2</sub> fenolato e da carbonila (C=O)<sub>1</sub>. Os ligantes estudados geralmente exibem uma banda média e larga na região de 3180-3335cm<sup>-1</sup> atribuída às ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Ao complexar esta absorção desaparece, o que indica a coordenação através do fenolato, e é substituída por uma banda mais larga entre 3280-3430cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento OH das moléculas de água coordenadas. O estiramento  $\nu(\text{C—O})_2$ , em 1215cm<sup>-1</sup> para os ligantes, tem seu valor aumentado, cerca de 20cm<sup>-1</sup>, na complexação, confirmando a participação da hidroxila na coordenação.<sup>45</sup>

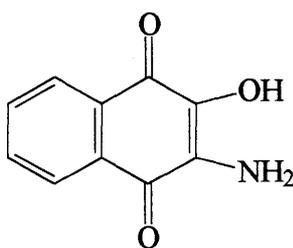
O estiramento da carbonila  $\nu(\text{C=O})_1$ , em todos os complexos, ocorre em valores menores do que à dos correspondentes ligantes livres, confirmando também a coordenação desta carbonila ao metal.

Os estudos térmicos indicam que duas moléculas de água estão coordenadas e que sua perda leva à decomposição dos complexos.



A condutividade elétrica dos complexos em metanol indica que estes não são eletrólitos; insolúveis em solventes apolares como n-hexano, benzeno, etc., mas solúveis em solventes polares como metanol, etanol, DMSO, DMF e acetonitrila.<sup>45</sup>

Garge *et al*<sup>46</sup> também descrevem a síntese e estudo de novos complexos ferrosos de spin alto, contendo 2 ligantes bidentados 3-aminolawsonato (**L**), coordenados através dos substituintes 2-hidróxi e 3-amino.



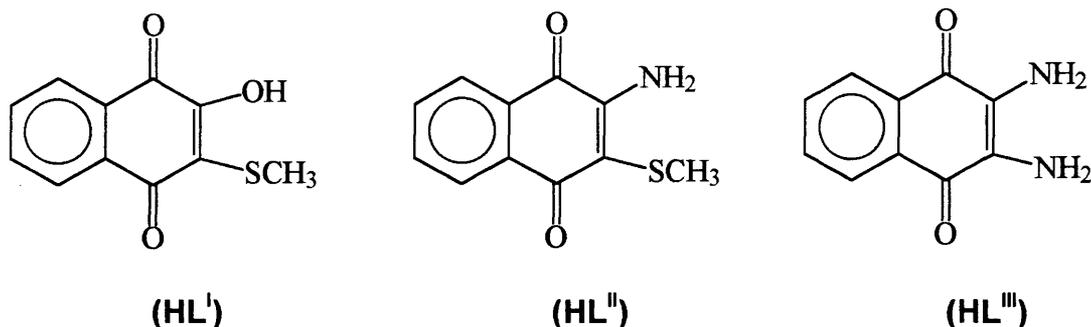
(L)

A 3-aminolawsona (**L**) possui 3 sítios para coordenação bidentada com o íon metálico. O complexo  $[\text{Fe}(\text{3-aminolawsonato})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  é pouco solúvel em solventes polares como etanol, DMF e DMSO, o que indica a presença de fortes associações intermoleculares no estado sólido. As medidas de condutividade elétrica em etanol e acetonitrila revelam comportamento não-eletrolítico. O espectro de IV do ligante mostra uma absorção larga em  $3490\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o grupo hidroxila está associado intermolecularmente. As duas bandas localizadas em  $3380$  e  $3330\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do  $\text{NH}_2$ . Na complexação, a absorção do OH desaparece e as bandas relativas ao  $\text{NH}_2$  são deslocadas para valores mais baixos ( $3323$  e  $3246\text{ cm}^{-1}$ ), o que indica a complexação dos grupos hidroxila e amino na coordenação. A banda de estiramento do grupo OH do metanol coordenado aparece a  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Os estiramentos da ligação M-O ( $\nu_{\text{M-O}}$ ) são observados a  $524$  e  $352\text{ cm}^{-1}$  e são provavelmente acopladas às vibrações do ligante. A vibração adicional a  $488\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento da ligação M-N ( $\nu_{\text{M-N}}$ ).<sup>46</sup>

Os complexos de Fe(II) e Fe(III) de derivados da lawsona também foram investigados por Dufresne *et al.*<sup>47</sup> Os complexos da 3-metil-lawsona com os metais Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg, Mn(II) e Ni (II) foram sintetizados, caracterizados e suas atividades catalíticas foram testadas por Geyer.<sup>48</sup>

Padhyé *et al.*<sup>49</sup> sintetizaram e caracterizaram os complexos da lawsona com alguns metais da série dos lantanídeos.

Camus *et al.*<sup>50</sup> estudaram a síntese e a caracterização de complexos de Ni(II), Cu(II), Pd(II) e VO(II) com ligantes naftoquinônicos, usando 2-hidróxi-3-metilmercaptan-1,4-naftoquinona (HL<sup>I</sup>), 2-amino-3-metilmercaptan-1,4-naftoquinona (HL<sup>II</sup>) e 2,3-diamino-1,4-naftoquinona (HL<sup>III</sup>).



Os ligantes coordenam-se aos íons metálicos na razão molar de 2:1. Em DMF, a condutividade dos complexos varia entre 11,4 e 55 cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> ohm<sup>-1</sup>, o que está de acordo com seus caracteres não-eletrolíticos.

O espectro de IV dos compostos coordenados, comparado ao dos ligantes correspondentes mostra que, para o complexo [M(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>] a coordenação ocorre através dos átomos de oxigênio em C-1 e C-2. As bandas de absorção características dos grupos amino no espectro dos complexos [M(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>] e [M(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>] desaparecem e uma nova banda de absorção das vibrações N-H do grupo imino foi observada. Estes resultados mostram que os ligantes HL<sup>I</sup> e HL<sup>II</sup> são desprotonados e coordenam-se aos íons metálicos para formar compostos de coordenação neutros através do oxigênio negativo e íons imino dos grupos hidroxila e amino, respectivamente. O ligante HL<sup>III</sup> pode participar da formação dos complexos

nas formas mono ou dianiônica, mas considerando os dados de composição e o espectro de IV, este ligante participa na forma monoaniônica bidentada.

No espectro de UV-Vis dos ligantes naftoquinônicos, as bandas aromáticas a  $47.200-35.700\text{ cm}^{-1}$  (211-280 nm) são atribuídas às transições  $\pi\rightarrow\pi^*$  da naftoquinona. As bandas a  $33.300-29.000\text{ cm}^{-1}$  (300-344 nm) são atribuídas às transições  $\eta\rightarrow\pi^*$  junto com bandas simples detectadas a  $21.000$ ,  $20.400$  e  $18.200\text{ cm}^{-1}$  (476, 490 e 549 nm) para os ligantes HL<sup>I</sup>, HL<sup>II</sup> e HL<sup>III</sup>, respectivamente.<sup>50</sup>

O espectro eletrônico para os complexos de Ni(II), são caracterizados por bandas d-d simples a  $24.500\text{ cm}^{-1}$  (408 nm) para  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{I}})_2]$  em acetonitrila,  $12.500\text{ cm}^{-1}$  (800 nm) para  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}})_2]$  e  $20.200\text{ cm}^{-1}$  (495 nm) para  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{III}})_2]$  em acetona, as quais podem ser devido às transições  $d_{xy}\rightarrow d_{x^2-y^2}$  em complexos quadrados.<sup>50</sup>

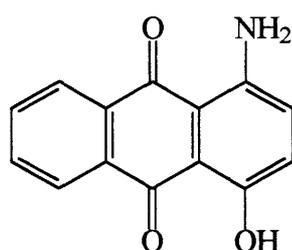
O espectro eletrônico para os complexos de Cu(II),  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2]$  e  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2]$  em acetonitrila mostraram três bandas aparecendo a  $12.500-13.500$ ,  $14.100-15.100$  e  $15.300-16.400\text{ cm}^{-1}$  (800-740, 709-662 e 653-609 nm). Estas posições foram similares às registradas para as geometrias quadrada e tetraédrica distorcida. O espectro eletrônico do complexo  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2]$  em solução 1:1 MeOH-diclorometano contém uma banda simples a  $14.200\text{ cm}^{-1}$  (704 nm) que situa-se na região de fronteira para os tipos quadrado e tetraédrico, indicando distorção da geometria tetraédrica para quadrada.<sup>50</sup>

Os espectros eletrônicos dos complexos de paládio,  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ , em acetonitrila, e  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{III}})_2]$  em acetona, são consistentes com a geometria  $D_{4h}$  quadrada. As bandas de absorção d-d a  $15.800-16.000$  e  $18.500-21.200\text{ cm}^{-1}$  (632-625 e 540-471 nm) tem sido atribuídas às transições  $^1A_{1g}\rightarrow^1B_{1g}$  e  $^1A_{1g}\rightarrow^1E_g$ , respectivamente.

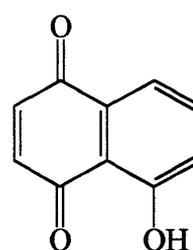
A indicação de que a atividade antimicrobiana da maior parte dos complexos hidroxiquinônicos pode ser devida ao metal complexado, tem incentivado a síntese e investigação das características de uma variedade de seus complexos metálicos, bem como relacionado suas estruturas na atividade biológica. Vários antibióticos antraciclínicos largamente usados, possuem a estrutura hidroxiquinônica, que é responsável por suas atividades

biológicas.<sup>51,52</sup> Além disso os antibióticos tetraciclínicos também possuem sítios ativos análogos.<sup>53</sup> Foi também observado que os íons metálicos aumentam a atividade destas drogas.<sup>54</sup>

Bakola-Christianopoulou *et al*<sup>54</sup> apresentaram os resultados referentes à síntese e à estrutura de alguns complexos hidroxiquinônicos com metais de transição e a investigação de suas atividades antimicrobianas. Os compostos de coordenação do ligante bidentado 1-amino-4-hidróxi-9,10-antraquinona (**AQN**) com os íons metálicos bivalentes Cu(II), Ni(II) e Zn(II) e do 5-hidróxi-1,4-naftoquinona (**NQN**) com Mn(II) e Pt(II) foram sintetizados e estudados.



(AQN)



(NQN)

Os dados de IV mostram que os ligantes estão coordenados ao átomo central através dos átomos de oxigênios quinônicos e fenólicos formando um anel de seis membros.

No espectro eletrônico dos complexos, as absorções de larga extensão  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante cromóforo tendem a encobrir as bandas de transferência de carga. A banda de absorção  $d \rightarrow d$  no complexo de Ni(II), de coloração preta, sugere que a coordenação em volta dos íons Ni(II) é tetraédrica. A banda correspondente no complexo de Cu(II) é deslocada para números de onda mais baixos, ficando encoberta pelas absorções de transferência de carga e pelas bandas correspondentes a absorções intra - ligantes.<sup>54</sup>

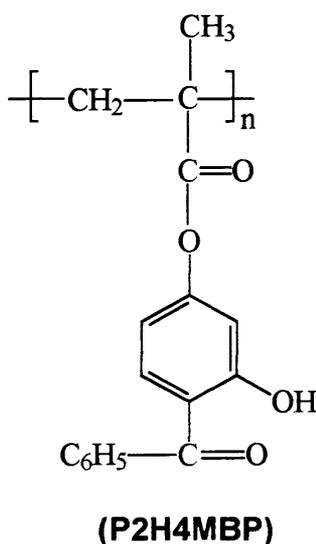
Foram realizados testes com os ligantes e seus respectivos complexos em cepas de bactérias como *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus* e *Staphylococcus aureus* e os resultados obtidos indicam claramente que, na maioria dos casos, os complexos são mais ativos

do que os ligantes livres. Testes separados sob as mesmas condições foram feitos com a droga antraciclina.<sup>54</sup>

Os complexos poliméricos expressam atividade similar aos monoméricos.

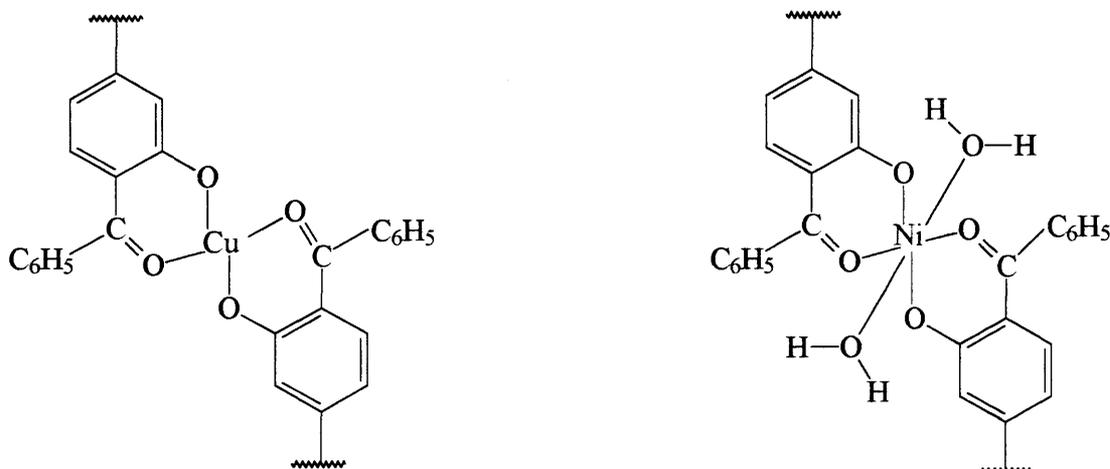
Em geral, os complexos sob investigação mostraram seletividade, apresentando forte atividade antibacteriana para com *B. estearothermophilus*. Além disso, foi observado que a grande atividade é atribuída aos complexos que possuem configuração  $T_d$  ou  $O_h$  (tetraédrica ou octaédrica).<sup>54</sup>

Recentemente, tem-se pesquisado a atividade catalítica de complexos de metais de transição. Kaliyappan *et al*<sup>55</sup> sintetizaram, caracterizaram e estudaram as propriedades catalíticas da poli(2-hidróxi-4-metacrililóxi-benzofenona) (**P2H4MBP**) e seus complexos de Ni(II) e Cu(II).



No espectro de IV dos poliquelatos a banda de OH fenólico ( $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ ) não está presente. Isto indica a perda do hidrogênio do OH fenólico na coordenação e a participação do oxigênio do grupo OH na coordenação com o metal. Os poliquelatos de Ni(II) mostram uma banda forte na região de energia mais alta ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) do que aquela atribuída para o grupo OH fenólico. O fato desta banda permanecer até mesmo quando o complexo polímero-metal foi aquecido a  $150^\circ\text{C}$  sugere a coordenação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ao Ni(II). No espectro de IV dos poliquelatos, a banda de

estiramento do grupo C=O da cetona é deslocada para número de onda mais baixo, indicando a coordenação através do oxigênio do grupo ceto.<sup>55</sup>



O espectro eletrônico dos poliquelatos de Cu(II), d<sup>9</sup>, contém uma banda larga a 15.050 cm<sup>-1</sup> (664 nm) e uma banda fraca a 23.750 cm<sup>-1</sup> (421 nm). A posição da banda a 15.050 cm<sup>-1</sup> está de acordo com aquelas geralmente observadas para os complexos de Cu(II), d<sup>9</sup> de estrutura quadrada e pode ser atribuída à transição <sup>2</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>2</sup>A<sub>1g</sub>. A banda fraca a 23.750 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a transição de transferência de carga M → L ou L → M. A configuração quadrada pode ser sugerida para o poliquelato de Cu(II).

O espectro eletrônico dos poliquelatos de Ni(II) mostra duas bandas largas a 16.750 e 14.000 cm<sup>-1</sup> (597 e 714 nm) e uma banda fraca a 12.340 cm<sup>-1</sup> (810 nm). As primeiras duas bandas podem ser designadas para a transição <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P) e a última para a transição proibida por spin para um estado superior derivado do estado <sup>1</sup>D do íon livre. Manch e Fernelius<sup>36</sup> tem feito observações similares e designado uma geometria octaédrica para os complexos de Ni(II).

Os dados de condutividade elétrica indicaram que os poliquelatos são pobres condutores elétricos. O complexo de Cu(II) catalisou a oxidação do ciclohexanol a ciclohexanona (17% de rendimento) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que o complexo de Ni(II) mostrou resultados negativos. Os

complexos de Cu(II) e Ni(II) catalisaram a hidrólise de ésteres e também iniciaram a polimerização da N-vinilpirrolidona.<sup>55</sup>

Também é encontrada uma vasta literatura relativa aos estudos de propriedades redox das naftoquinonas e seus complexos metálicos, devido a importância destes processos na natureza.<sup>45,50,56</sup>

## II . OBJETIVOS

1. Estudar a síntese e caracterização da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona **(2)**, a partir da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona **(1)**.
2. Estudar a síntese dos complexos obtidos do composto **(2)** com os metais Ni(II), Co(II), Fe(II), Cu(II) e Cr(III), e do composto **(1)** com o Pd(II). Caracterizar os complexos obtidos.
3. Investigar a potencial aplicabilidade dos compostos obtidos.

### III . RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho concentramos nossa atenção no estudo da síntese e caracterização da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**2**), derivado de cadeia longa da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**1**), como primeira etapa. No segundo momento é realizado o estudo da complexação deste novo ligante com metais como Ni(II), Cu(II), Fe(II), Co(II), Cr(III) e Pd(II) e a caracterização dos mesmos. Foi sintetizado também o derivado acetilado, 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona (**3**), para a comprovação do sítio de coordenação do composto (**2**). A realização de testes referentes à atividade biológica e potencialidade de uso como cristais líquidos é também discutida.

#### III. 1 Síntese da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**1**):

O composto 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (**1**) foi sintetizado por uma modificação no método descrito por Stefani *et al*<sup>57-59</sup>, a partir de dinitronaftaleno comercial. No entanto, quando este não está disponível, é possível sintetizá-lo a partir da reação do naftaleno com ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrados.

O composto (**1**) obtido, da reação do dinitronaftaleno, enxofre e ácido sulfúrico concentrado, foi purificado por cromatografia em coluna e recristalizado com etanol. O composto (**1**) é muito solúvel em solventes orgânicos polares e foi caracterizado por análise elementar, ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e espectroscopias na região do infravermelho e ultra-violeta visível.

Em todos os espectros, foram obtidos resultados similares aos da literatura<sup>57-59</sup> que serão discutidos no ítem III.3.

### III. 2 Síntese do cloreto de laurila:

Para a síntese do cloreto de laurila, reagiu-se o ácido láurico com cloreto de tionila sob refluxo. O líquido de coloração amarelada e de cheiro característico obtido, foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e IV.

**Tabela I:** Dados de RMN de  $^1\text{H}$  e IV do ácido láurico e cloreto de laurila

Composto	RMN de $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (ppm)					IV em KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	(1H,OH)	(2H,CH <sub>2</sub> CO)	(2H em C <sub><math>\beta</math></sub> )	(16H,CH <sub>2</sub> )	(3H,CH <sub>3</sub> )	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (OH)	$\nu$ (C-Cl)
Ácido	10,8 s-l	2,4 t	1,6 mt	1,3 mt	0,9 t	1703 ff	3500 m	—
Haleto	—	2,9 t	1,7t mt	1,4 mt	0,9 t	1805 ff	—	727 m

Na caracterização do cloreto de laurila, a ressonância magnética nuclear de prótons mostra claramente as transformações da molécula. As principais modificações, conforme pode-se observar na tabela I e anexos 1.1 e 2.1, são: em primeiro lugar, o singlete largo, correspondente ao deslocamento químico do próton do grupo O-H do ácido láurico, que desaparece quando o cloreto de laurila é formado; em segundo lugar, o triplete correspondente aos dois prótons do CH<sub>2</sub> vizinhos à carbonila que são deslocados para campo mais baixo, devido à substituição do OH pelo átomo de cloro.

A espectroscopia na região do infravermelho também permite a observação das transformações ocorridas na molécula, através das modificações das bandas características de cada grupo funcional. Nos dados de IV (anexos 1.2 e 2.2), a banda forte característica da carbonila do ácido láurico, em 1703  $\text{cm}^{-1}$ , é deslocada para número de onda mais alto 1805  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída à carbonila do cloreto de laurila formado na reação. A banda média em 727  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à ligação C-Cl do cloreto de laurila<sup>60</sup>. Observa-se também, a banda de O-H para o ácido láurico (3500  $\text{cm}^{-1}$ ), que desaparece quando o haleto é formado.

Os dados mostrados na tabela I estão de acordo com os esperados para o cloreto de laurila, embora também seja observado no espectro de IV uma banda muito fraca correspondente à carbonila do ácido que, mesmo com um excesso de

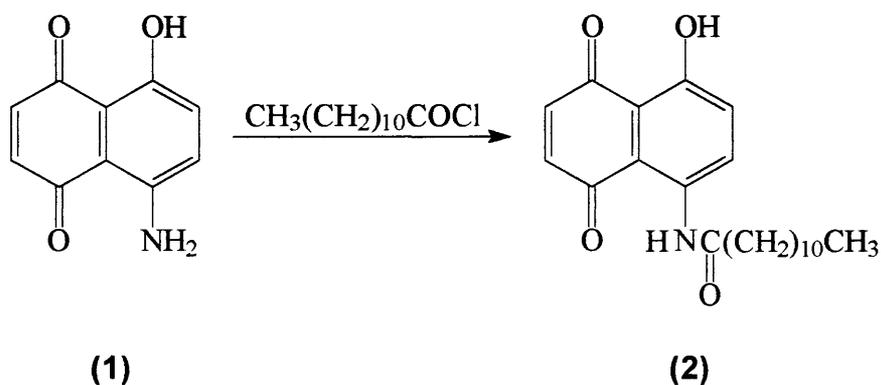
cloreto de tionila, permanece ao final da reação. O cloreto de laurila foi utilizado para a síntese do composto **(2)** sem purificação prévia.

### III. 3 Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona **(2)**:

Para introduzir a cadeia longa no grupo amino do composto **(1)**, foi testada inicialmente a reação com o anidrido do ácido láurico. Para isto, este anidrido foi sintetizado a partir da reação do ácido láurico e anidrido acético conforme metodologia descrita na literatura.<sup>61</sup> No entanto, o rendimento da reação entre o anidrido e o composto **(1)**, não foi satisfatório.

O composto **(2)** foi então sintetizado, a partir da reação do composto **(1)** e cloreto de laurila, usando dioxano como solvente.

O haleto mostrou-se mais reativo que o anidrido, conforme já descrito na literatura.<sup>61</sup>



O dioxano, solvente escolhido para esta reação, tem sido utilizado para a preparação de amidas de ácidos carboxílicos por aminólise dos cloretos de acila.<sup>61</sup>

Da reação do cloreto de laurila com o composto **(1)**, à temperatura ambiente, foi obtido o composto **(2)** com 87% de rendimento. Stefani<sup>58</sup> e Fariña *et al*<sup>59</sup> descrevem a reação do cloreto de benzoíla ( $C_6H_5COCl$ ) com o composto **(1)** utilizando dioxano como solvente, obtendo 95% de rendimento.

O composto **(2)** obtido, de coloração vermelha, mostrou-se solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns, e pouco solúvel em etanol a frio.

Devido a pouca solubilidade em etanol, o composto **(2)** foi purificado e recristalizado neste solvente, a partir de sua solubilização a quente.

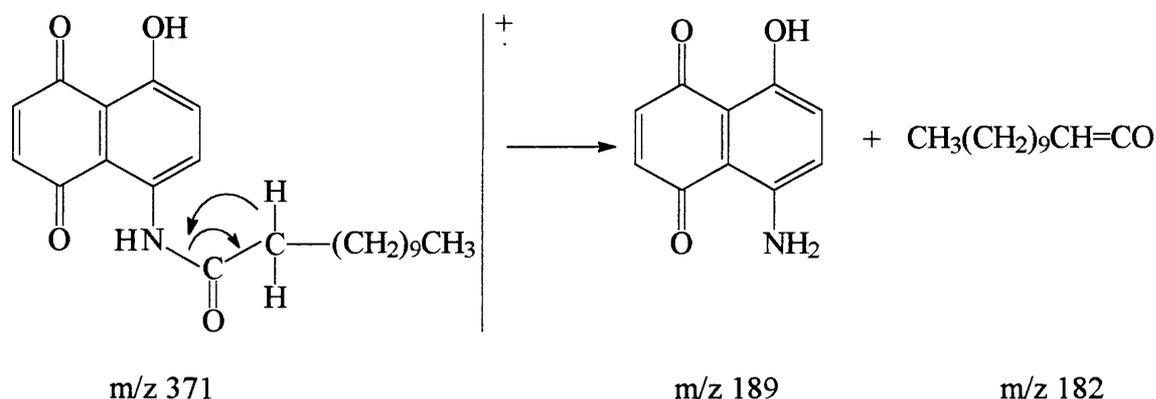
O composto **(2)** foi caracterizado por análise elementar, espectrometria de massas, condutividade elétrica, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , IV e UV-Vis.

**Tabela II:** Análise elementar do composto **(2)**:

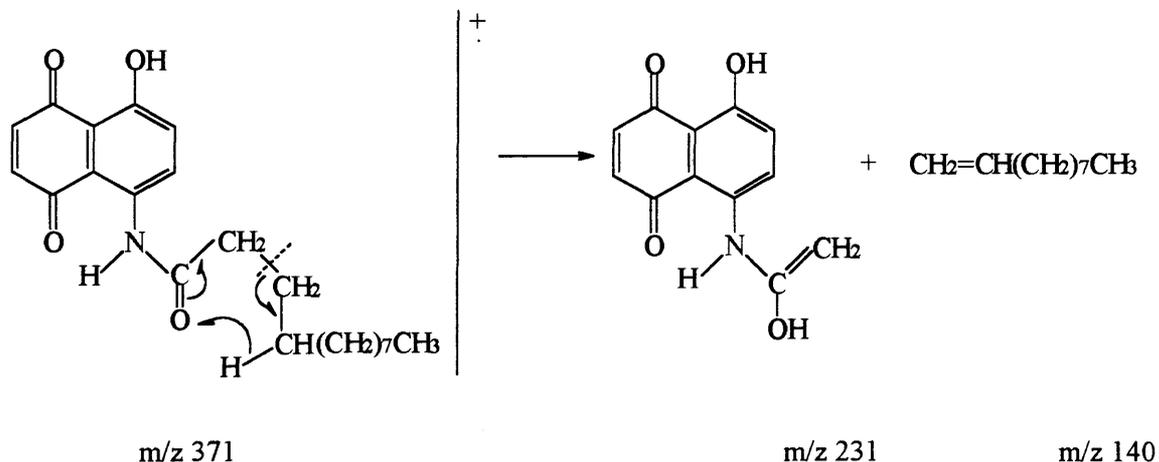
	C(%)	H(%)	N(%)
Calculado	71,16	7,82	3,77
Experimental	71,13	7,84	3,72
Erro	0,04	0,35	1,33

Os dados de análise elementar estão de acordo com a fórmula proposta  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ , com massa molecular de 371g/mol.

No espectro de massas (anexo 4.1), o pico do íon molecular a  $m/z$  371, coincide com o valor esperado para a massa molecular do composto **(2)**. Seu valor ímpar confirma a presença de nitrogênio na molécula. O pico base (100%) a  $m/z$  189, corresponde à transposição de hidrogênio, do  $\text{CH}_2$  adjacente à carbonila, ao nitrogênio com eliminação de um derivado de ceteno contendo 12 carbonos ( $m/z$  182), conforme desenho a seguir:



Observa-se também um pico a  $m/z$  231 que corresponde a uma transposição de McLafferty, desde o pico molecular conforme o esquema:



A condutividade elétrica em DMF é de  $4,31 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ , indicando seu caráter não-eletrolítico. O valor mínimo que permitiria caracterização como um eletrólito 1:1 é  $65 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$  neste solvente.<sup>62</sup>

**Tabela III:** Deslocamentos químicos (ppm) do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos (1) e (2) em  $\text{CDCl}_3$ .

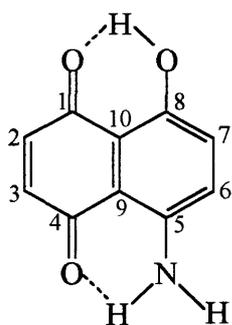
	OH	NHR	H(C <sub>6</sub> e C <sub>7</sub> )	H(C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> )	CH <sub>2</sub> CO	2H(C <sub>β</sub> )	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub>
(1)	13,6 s	8,3 s-l	7,3 e 7,2 AB	7,1 e 7,0 AA'	—	—	—	—
(2)	12,8 s	12,1 s-l	9,1 e 7,3 AB	7,1 e 6,9 AA'	2,5 t	1,8 mt	1,4 mt	1,0 t

R = H (1)

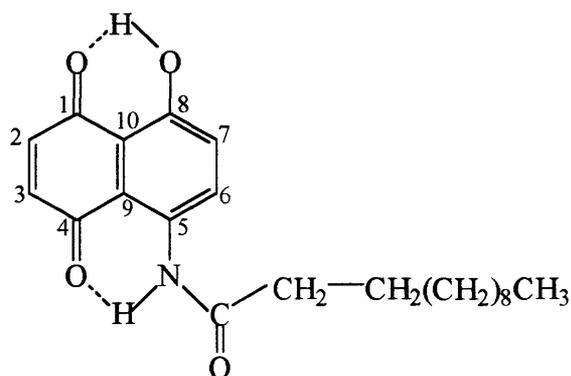
R =  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}$  (2)

Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos (1) e (2) estão apresentados na tabela III e anexos 3.1 e 4.2. O espectro do composto (2) apresenta um singlete em campo baixo (12,8 ppm) que corresponde ao próton do OH com forte ligação de hidrogênio intramolecular. Para o composto de partida (1), este singlete aparece em 13,6 ppm. Ainda no espectro do composto (2), o singlete largo a 12,1 ppm corresponde a um próton do NH, visto que a reação ocorre no grupo amino do composto (1). No composto de partida (1), a ressonância dos prótons do grupo  $\text{NH}_2$  ocorria em 8,3 ppm como um singlete largo. A introdução do grupo laurila aumenta a associação intramolecular com o grupo NH, provocando a desblindagem deste próton. O dublete que aparece deslocado para campo baixo

centrado em 9,1 ppm, em relação ao composto **(1)**, corresponde ao próton aromático no C<sub>6</sub>. A justificativa para tal é que este próton encontra-se sob o efeito da corrente gerada pelo grupo carbonílico da amida (efeito anisotrópico da carbonila). O outro dublete centrado em 7,3 ppm corresponde ao próton aromático em C<sub>7</sub>. Por outro lado, estes dois prótons aromáticos, no C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub>, aparecem no composto **(1)** também como um sistema AB, centrado em 7,3 e 7,2 ppm. Os dois prótons quinônicos em C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> aparecem como um sistema AA' centrado em 7,1 e 7,0 ppm no composto **(1)** e 7,1 e 6,9 ppm no composto **(2)**.



**(1)**



**(2)**

A presença da cadeia longa no composto **(2)**, é verificada pelo aparecimento de um triplete a 2,5 ppm atribuído aos dois prótons do CH<sub>2</sub> vizinhos à carbonila; um multiplete a 1,8 ppm designado aos prótons da metilena em C<sub>β</sub>; um multiplete a 1,4 ppm que corresponde aos prótons de 8 grupos CH<sub>2</sub> intermediários e um triplete a 1,0 ppm correspondente aos prótons da metila.

Nos dados do espectro de RMN de <sup>13</sup>C para o composto **(2)** (anexo 4.3) destacam-se os valores dos deslocamentos químicos em campo baixo para as carbonilas quinônicas (190 e 188 ppm) e da amida (174 ppm), que apresentam picos pouco intensos correspondentes a carbonos quaternários. As ressonâncias dos carbonos C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub> em 136 ppm, 159 ppm, 114 ppm e 113 ppm, respectivamente, por serem quaternários, apresentam baixa intensidade. No espectro de APT (anexo 4.4) os carbonos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> aparecem com suas intensidades negativas, característica de carbonos

terciários. O mesmo é observado para o carbono da metila por ser este carbono primário.

As principais bandas de IV dos compostos **(1)** e **(2)** encontram-se na tabela IV e anexos 3.2 e 4.5. Observa-se que para o composto **(1)** existem duas bandas correspondentes aos estiramentos do grupo NH<sub>2</sub>. No composto **(2)**, estas bandas desaparecem surgindo apenas uma banda correspondente ao grupo NH (3289 cm<sup>-1</sup>).

**Tabela IV:** Principais bandas dos espectros de IV dos compostos **(1)** e **(2)** em KBr.<sup>a)</sup>

Composto	v(NH <sub>2</sub> )	v(NH)	v(OH)	v(CH alc)	v(NHC=O)	v(C=O) <sub>1e4</sub>	v(C-OH)
<b>(1)</b>	3346 e 3258 m	—	3154 f-l	—	—	1590 ff	1241m
<b>(2)</b>	—	3289 m	3056 f	2919 e 2849 ff	1685 ff	1627 ff	1259 e 1234 ff

<sup>a)</sup> em número de onda (cm<sup>-1</sup>)

As bandas relativas aos grupos carbonila podem ser observadas em dois grupos: as referentes às carbonilas do grupo quinônico e a do grupo amida. As primeiras apresentam-se sobrepostas em 1627 cm<sup>-1</sup>, e ambas possuem hidrogênio ligado em ponte, não sendo possível assim sua distinção. No entanto, apresentam-se deslocadas para número de onda mais alto que o composto **(1)**. Já a carbonila do grupo amida é encontrada em 1685 cm<sup>-1</sup>, região esta bem característica deste grupo.

É possível observar no espectro de IV do composto **(2)** as bandas relativas aos estiramentos simétrico e assimétrico do C-H alifático da cadeia longa, em 2849 e 2919 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Observa-se também, as bandas a 1259-1234 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à ligação C-O fenólico, que, conforme dados de literatura<sup>63</sup>, podem ocorrer como duas bandas na região de 1260-1180 cm<sup>-1</sup>. Esta mesma ligação, para o composto de partida **(1)** ocorre como uma banda única em 1241 cm<sup>-1</sup>.

Os dados de UV-Vis, apresentados na tabela V e anexos 3.3 e 4.6, mostram bandas características de compostos quinônicos com transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e

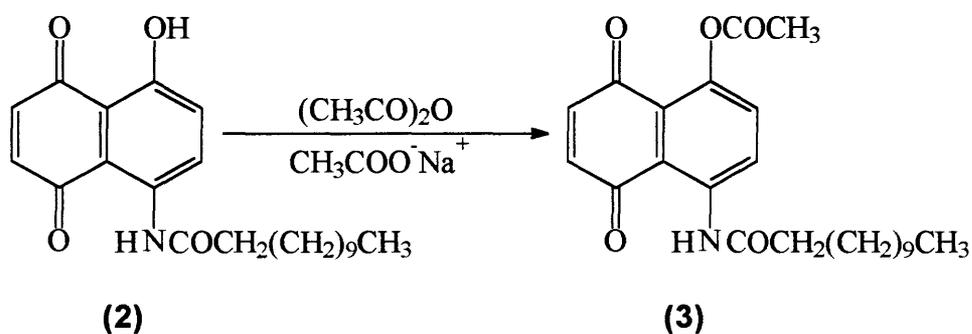
$\eta \rightarrow \pi^*$ .<sup>50</sup> Observa-se os deslocamentos hipsocrômicos das bandas do composto **(2)** em relação ao **(1)**.

**Tabela V:** Bandas de absorção na região do UV-Vis dos compostos **(1)** e **(2)** em DMF.<sup>a)</sup>

Composto <b>(1)</b>	Composto <b>(2)</b>
217 (24912)	
296 (6053)	285 (15500)
541 ombro (5132)	515 (5500)
572 (7895)	575 ombro (2500)
617 (6535)	

<sup>a)</sup> bandas em  $\lambda$  (nm) e entre parênteses os valores de  $\epsilon$  em  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

### III. 4 Síntese da 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona **(3)**:



O derivado acetilado **(3)** foi sintetizado pela reação do composto **(2)** com anidrido acético em presença de acetato de sódio anidro sob refluxo, usando metodologia previamente descrita para composto similar.<sup>57-59</sup> Durante a reação observa-se a mudança da cor vermelha, característica de **(2)** para amarela característica de **(3)**.

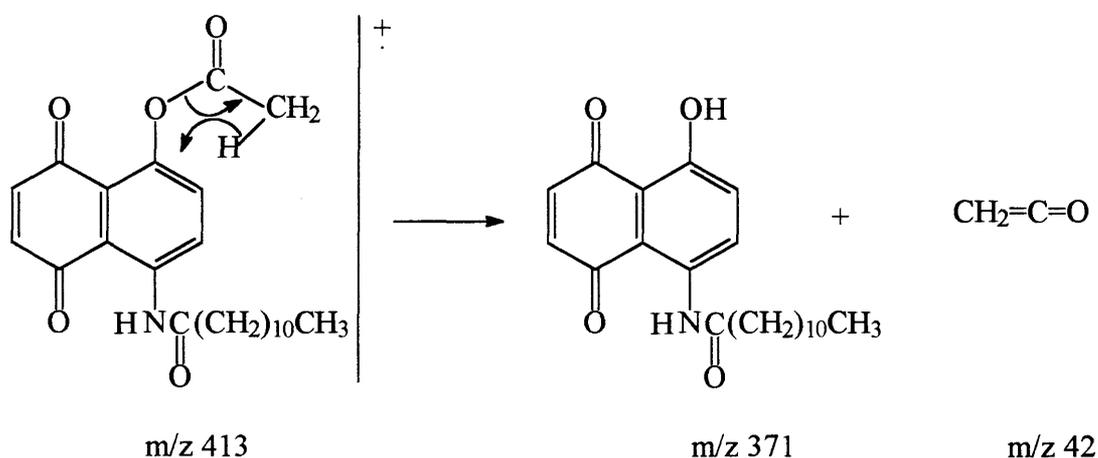
Semelhante ao composto **(2)**, o composto **(3)** apresentou-se solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns e sua purificação foi feita por recristalização em etanol.

Os dados de análise elementar da tabela VI estão de acordo com a fórmula esperada  $C_{24}H_{31}NO_5$  de massa molecular 413 g/mol.

**Tabela VI:** Análise elementar do composto **(3)**.

	C(%)	H(%)	N(%)
Calculado	69,73	7,51	3,39
Experimental	69,64	7,35	3,14
Erro	0,13	2,13	7,37

No espectro de massas (anexo 5.1), o pico do íon molecular esperado a  $m/z$  413 não é verificado. Isto é comum acontecer para este tipo de molécula<sup>60</sup> (derivados acetilados de fenóis), pois pode haver uma transposição de hidrogênio, levando à perda de uma molécula de cetena ( $m/z$  42), observando-se então um pico correspondente a  $M^+ - 42$ . No caso do composto **(3)**, observa-se um pico  $m/z$  371, que corresponde ao produto de partida **(2)**. Isto pode ter acontecido devido a alta temperatura e alto potencial de ionização que a amostra recebeu no espectrômetro de massas. O pico base aparece a  $m/z$  189, correspondente ao composto **(1)**, como explicado anteriormente.



A condutividade elétrica em DMF é de  $3,53 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ , que indica seu caráter não-eletrolítico.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **(3)** (anexo 5.2) observa-se o desaparecimento do singlete referente a um próton do OH, pois a acetilação ocorre no OH do composto **(2)**. Observa-se também o aparecimento de um singlete a 2,60 ppm que corresponde aos prótons metílicos do grupo acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). As demais ressonâncias são semelhantes ao composto **(2)**, já discutido anteriormente.

As principais bandas de IV encontram-se na tabela VII e anexo 5.3. A banda de NH do composto **(2)**, em  $3289\text{ cm}^{-1}$ , permanece com a acetilação sendo deslocada para  $3247\text{ cm}^{-1}$  no derivado acetilado **(3)**. Observa-se que, a banda característica do grupo OH fenólico do composto **(2)** em  $3056\text{ cm}^{-1}$  desaparece com a acetilação, como esperado.

**Tabela VII:** Principais bandas do espectro de IV dos compostos **(2)** e **(3)** em KBr:<sup>a)</sup>

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H alc})$	$\nu(\text{OC=O})$	$\nu(\text{NHC=O})$	$\nu(\text{C=O})_{1\text{ e }4}$	$\nu(\text{C-OR}_1)^{\text{b)}$
<b>(2)</b>	3289 m	3056 f	2919 e 2849 ff	—	1685 ff	1627 ff	1259 e 1234 ff
<b>(3)</b>	3247 m	—	2918 e 2845 ff	1765 ff	1700 ff	1646 ff	1201 ff

<sup>a)</sup> em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

<sup>b)</sup>  $\text{R}_1 = \text{H}$  **(2)**

$\text{R}_1 = \text{COCH}_3$  **(3)**

Para o composto **(3)** observa-se 3 bandas carbonílicas: a primeira a número de onda alto em  $1765\text{ cm}^{-1}$ , característica de carbonila de éster; a segunda corresponde à carbonila de amida em  $1700\text{ cm}^{-1}$  que, para o composto de partida **(2)** ocorre em  $1685\text{ cm}^{-1}$ . A terceira banda, em  $1646\text{ cm}^{-1}$  corresponde às carbonilas quinônicas sobrepostas, semelhante ao composto **(2)**, que ocorrem a  $1627\text{ cm}^{-1}$ .

A banda forte no composto **(3)** em  $1201\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação C-OC. No composto **(2)** aparecem duas bandas em  $1259$  e  $1234\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à ligação C-OH.

Nos dados de UV-Vis, apresentados na tabela VIII e anexo 5.4, observa-se os deslocamentos hipsocrômicos das bandas do composto (3) em relação ao (2).

**Tabela VIII:** Bandas de absorção, na região do UV-Vis dos compostos (2) e (3) em DMF.<sup>a)</sup>

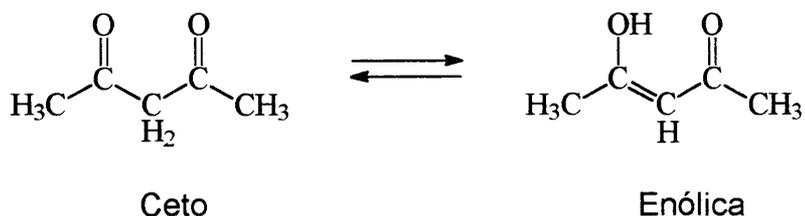
Composto (2)	Composto (3)
285 (15500)	272 (12950)
515 (5500)	432 (3320)
575 ombro (2500)	

<sup>a)</sup> bandas em  $\lambda$  (nm) e entre parênteses os valores de  $\epsilon$  em  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

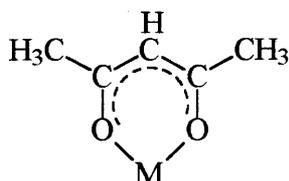
### III. 5 Síntese dos complexos da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (2) com sais de metais de transição:

Os complexos do composto (2) com os metais de transição Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) e Cr(III) foram sintetizados<sup>43,50,54</sup> e caracterizados.

As reações de íons de metais de transição com o ligante bidentado acetilacetato já há muito tempo são descritas na literatura.<sup>64</sup> A acetilacetona existe nas formas ceto e enólica, que estão em equilíbrio:<sup>65</sup>

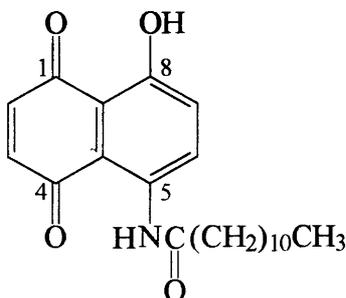


A forma enólica perde um próton, formando o íon acetilacetato, e coordena-se através dos átomos de oxigênio para formar um anel quelato metálico do tipo:<sup>44</sup>



Devido à semelhança deste ligante com um dos sítios de coordenação pelos quais a naftoquinona pode se complexar<sup>66</sup>, este serviu de referência para as sínteses e as caracterizações dos complexos estudados. Também encontra-se na literatura, estudos sobre a complexação de ligantes hidroxinaftoquinônicos e derivados, semelhantes à naftoquinona aqui estudada, com metais de transição, cujo modo de complexação assemelha-se ao do ligante acetilacetato.<sup>42-45,50,54,55</sup>

Desta forma, supõe-se que a complexação do composto **(2)** ocorra através dos oxigênios localizados nas posições 1 (C=O quinônico) e 8 (OH fenólico), uma vez que o outro sítio de coordenação está bloqueado pela cadeia longa.



Composto **(2)**

Para a síntese dos complexos de metais bivalentes usou-se a proporção estequiométrica 2:1 (L:M) e para o Cr(III), trivalente, 3:1 (L:M).

A síntese do complexo de níquel **(4)** envolve a adição lenta da solução etanólica do metal à solução do ligante, sob agitação constante. Durante a reação verifica-se a formação de um precipitado.

Para a síntese dos complexos de Co(II) **(5)**, Cu(II) **(6)**, Fe(II) **(7)** e Cr(III) **(8)**, inicialmente testou-se o mesmo método do complexo de níquel, mas não houve reação, mesmo aumentando o tempo de reação em 24 horas. Devido a isto, primeiro sintetizou-se o sal do ligante pela adição de

$K_2CO_3$  e após, a reação de complexação com os metais foi conduzida pelo mesmo método utilizado para o complexo de níquel.

A reação usando o sal do ligante, foi também realizada para o complexo de níquel com o objetivo de melhorar o rendimento da reação (63%). No entanto, esta melhora não foi observada.

Todos os produtos resultantes da complexação apresentaram-se como pós finamente divididos, estáveis ao ar e não fundiram até a temperatura de  $400^\circ C$ . Estes complexos são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns, e pouco solúveis em DMF e DMSO.

A purificação dos complexos por recristalização é inviável. Pois embora estes complexos apresentem alguma solubilidade nos solventes DMF e DMSO através de aquecimento, não ocorre precipitação quando a solução é resfriada.

Devido às dificuldades de purificação, alguns compostos apresentam os teores de CHN e metal um pouco diferentes daqueles esperados, como é o caso dos complexos de cromo, ferro e cobre, apresentados na tabela IX. Já para os complexos de níquel e cobalto, os valores obtidos para a análise elementar e teor de metal estão em concordância com a fórmula molecular  $ML_2(H_2O)_2$ . Para os complexos de Cu(II), Fe(II) e Cr(III) as fórmulas  $ML_2$  e  $ML_3$  são sugeridas, respectivamente.

Os valores baixos da condutividade elétrica, na ordem da condutividade do solvente, observados na tabela IX, sugerem que todos os complexos sejam neutros.

**Tabela IX: Características dos complexos do composto (2)<sup>a)</sup>**

Complexos	Cor	R (%)	C (%)	H (%)	N (%)	M (%)	C.E
<b>Ni(II) (4)</b>	azul escuro	63	62,26(63,26)	6,99(7,19)	3,33(3,35)	7,54(7,03)	6,00
<b>Co(II) (5)</b>	azul escuro	56	63,58(63,24)	7,53(7,19)	3,32(3,35)	7,00(7,05)	3,18
<b>Cu(II) (6)</b>	azul escuro	52	56,68(65,71)	7,02(6,96)	3,24(3,48)	14,92(7,90)	39,00
<b>Fe(II) (7)</b>	azul escuro	41	40,52(66,35)	4,56(7,04)	2,58(3,52)	13,97(7,01)	31,00
<b>Cr(III) (8)</b>	azul escuro	40	55,27(68,15)	7,04(7,23)	2,92(3,61)	4,29(4,48)	28,4

C.E.= Condutividade elétrica ( $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) em solução de DMF  $\cong 10^{-3}\text{M}$ .

<sup>a)</sup>Experimental (calculado) (4) e (5)  $\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , (6) e (7)  $\text{ML}_2$  e (8)  $\text{ML}_3$

Observa-se assim que, a pouca solubilidade dos complexos do composto (2) limita os métodos de caracterização e torna qualitativa as medidas de UV-Vis, dada a dificuldade do cálculo da concentração das soluções.

A dificuldade de solubilidade dos complexos naftoquinônicos é comentada por alguns autores<sup>42,46</sup> como característica destes tipos de compostos.

Deste modo, a técnica de espectroscopia de infravermelho em amostras sólidas, torna-se de grande importância como método analítico para identificar as modificações ocorridas nos grupos funcionais da naftoquinona coordenada aos metais.

**Tabela X:** Principais bandas de absorção do IV dos complexos do composto (2).<sup>a)</sup>

Bandas	Comp. (2)	Ni(II) (4)	Co(II) (5)	Cu(II) (6)	Fe(II) (7)	Cr(III) (8)
$\nu(\text{N-H})$	3289 m	3338 m-l	3273 m-l	3350 m-l	3402 m-l	3378 m-l
$\nu(\text{O-H})$	3056 f	3338 m-l	3273 m-l	3350 m-l	3402 m-l	3378 m-l
$\nu(\text{NHC=O})$	1685 ff	1667 f	1666 f	1669 f		1699 f
$\nu(\text{C=O})_1$	1627 ff	1559 ff	1560 ff	1555 ff		1568 ff
$\nu(\text{C=O})_4$	1627 ff	1598 ff	1598 ff	1596 ff		
$\nu(\text{C-OH})$	1259 e 1234 ff	—	—	—	—	—
$\nu(\text{C-OM})$	—	1249 ff	1246 ff	1262 ff	1260 ff	1252 ff
$\nu_{\text{ass.}}(\text{M-O})$	—	459 f	456 f	458 f-l	446 f-l	493 f-l
$\nu_{\text{sim.}}(\text{M-O})$	—	268 f	256 f	293 f	303 f	267 f

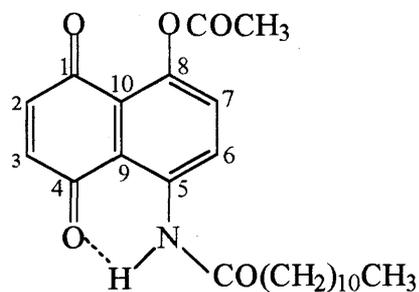
<sup>a)</sup> em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Assim supondo que a complexação ocorra através da carbonila e do grupo OH, apresenta-se na tabela X e anexos 6.1.1, 6.2.1, 6.3.1, 6.4.1 e 6.5.1 os principais estiramentos relativos ao ligante e seus complexos. Em todos os complexos surge uma banda larga em  $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ , número de onda mais alto que o OH fenólico do ligante livre e que devido a sua largura pode estar encobrindo a banda relativa ao estiramento N-H. Esta banda larga sugere a coordenação de moléculas de água nos complexos de níquel e cobalto.<sup>45,47,55</sup> A análise de TGA feita para o complexo de níquel (anexo 6.1.2) mostra uma perda de massa a  $153,3^\circ\text{C}$  com um valor observado de 4,057% e 4,31% calculado, correspondente a duas moléculas de água coordenadas para a fórmula  $\text{NiL}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (4). Comportamento semelhante é observado para o complexo de cobalto (anexo 6.2.2). Os demais complexos não apresentam água de coordenação, conforme os resultados obtidos pela TGA (anexos 6.3.2, 6.4.2 e 6.5.2)

No espectro de IV a banda correspondente à carbonila quinônica na posição 1, em todos os complexos é deslocada em  $67 \text{ cm}^{-1}$  para frequência

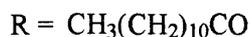
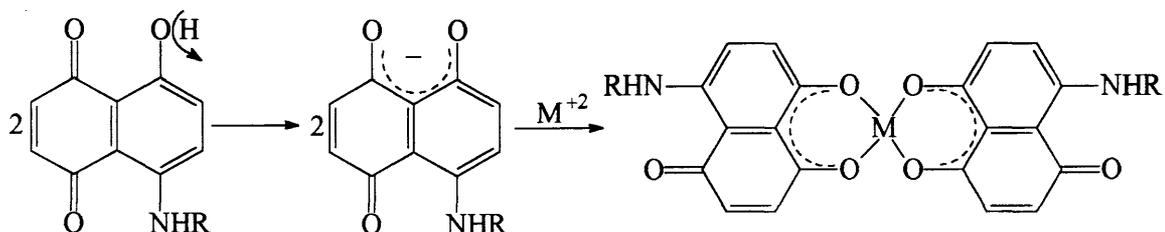
mais baixa em relação ao ligante livre, o que sugere a coordenação do metal a esta carbonila. Na região característica das carbonilas ( $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro de IV do complexo de Fe(II) (**7**) (anexo 6.4.1), ocorrem bandas muito largas, ficando difícil fazer uma atribuição das carbonilas de amida e quinônicas, como nos outros complexos. Situação similar ocorre para o complexo de Cr(III) (**8**) (anexo 6.5.1), não sendo possível localizar a carbonila quinônica na posição 4. Observa-se também no ligante livre que a banda correspondente à ligação C-OH fenólica em  $1234\text{ cm}^{-1}$ , é deslocada e sobrepõe-se a uma banda em frequência mais alta, quando ocorre a complexação, que corresponde à ligação C-OM. No complexo de níquel esta banda é deslocada para  $1249\text{ cm}^{-1}$ . Comportamento similar é observado para os demais complexos conforme a tabela X. Estes deslocamentos da ligação C=O quinônica para frequências mais baixas e da ligação C-OH fenólica para frequências mais altas, em todos os complexos, são citados na literatura para compostos similares, com este sítio de coordenação.<sup>42,43,45-47,49,54</sup> Observa-se ainda, nos complexos do composto (**2**), o aparecimento das bandas relativas ao estiramento M-O ( $500-200\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a complexação pelos oxigênios, como proposto.<sup>44</sup>

Para confirmar o sítio de coordenação do composto (**2**) foi realizada a reação do sal de níquel (II) com o composto (**3**), utilizando-se o mesmo método de síntese descrito para a complexação deste metal com o composto (**2**). No entanto, não foi verificada a formação de precipitado ou mudança de cor. Este resultado é um indicativo de que o grupo acetila está atuando como um bloqueador daquele sítio de coordenação do mesmo modo que a cadeia longa ligada ao grupo NH, bloqueando os sítios C=O e NHR impossibilitando a coordenação do metal em ambas as posições. Este resultado veio esclarecer ainda os obtidos anteriormente da coordenação do composto (**1**) com metais de transição<sup>40b</sup>. Neste, a coordenação ocorre seletivamente através do grupo C=O na posição 4 e N do grupo NH<sub>2</sub>.



(3)

Como os dados de condutividade elétrica molar indicam que complexos do composto (2) são neutros (tabela IX), propõe-se que deva ocorrer uma desprotonação do grupo OH, ficando o ligante na forma de semiquinona<sup>45,67</sup> e assim, com carga -1, coordena-se a metais bivalentes na proporção 2:1 (M:L), formando um anel quelato de seis membros, conforme esquema a seguir:



Os resultados da complexação do composto (2) com metais de transição, vieram também esclarecer os obtidos anteriormente por Martinelli e colaboradores<sup>40c</sup>, da reação dos sais de Ni(II) e Cr(III) com o ligante 5-acetilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona. Portanto, fica proposto para este ligante, o mesmo sítio de coordenação do composto (2).

As bandas de absorção dos complexos, na região do UV-Vis, são apresentadas na tabela XI e anexos 6.1.3; 6.2.3; 6.3.3; 6.4.3 e 6.5.3. Conforme pode-se observar, no espectro de UV-Vis do composto (2) (anexo 4.6) ocorrem intensas bandas referentes às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $\eta \rightarrow \pi^*$ . Nos espectros de UV-Vis de todos os complexos, observa-se que a forma do

espectro do ligante é mantida, havendo apenas deslocamentos batocrômicos, para os complexos de Ni(II), Co(II), Cu(II) e Cr(III), diferentes para cada metal e deslocamento hipsocrômico para o complexo de Fe(II).

Como o ligante é um corante que absorve fortemente na região do visível, as bandas d-d dos complexos estão encobertas pelas intensas bandas do ligante. Esta característica é, algumas vezes, comentada na literatura para compostos naftoquinônicos coordenados a metais de transição.<sup>42,45,54</sup>

Entretanto, para os complexos de Ni(II) e Co(II), os dados obtidos nas análises de IV, C.E, CHN, teor de metal e TGA, sugerem uma estrutura octaédrica para os complexos destes metais. A mesma estrutura é proposta para o complexo de Cr(III). Já para os complexos de Fe(II) e Cu(II), os resultados obtidos não permitem fazer uma atribuição da estrutura.

Assim, supondo uma geometria octaédrica para o complexo de Ni(II), a transição em 655 nm ( $15.267 \text{ cm}^{-1}$ ) é muito alta para ser considerada como o valor de  $\nu_1$  ( $10 Dq$ )<sup>31-36</sup>, tendo em vista que o composto **(2)** é considerado um ligante de campo fraco. Portanto, propõe-se que a transição  $\nu_1(^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g})$  não é observada para o complexo octaédrico de Ni(II). Desta forma o valor observado a 655 nm ( $15.267 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser atribuído ao  $\nu_2$  ( $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ ) conforme dados da literatura.<sup>31-36</sup>

Utilizando os dados de Ballhausen<sup>36</sup> e tomando a banda a 655 nm ( $15.267 \text{ cm}^{-1}$ ) como  $\nu_2$ , calcula-se que o valor de  $10 Dq$  para o complexo de níquel seja de 1179 nm ( $8.481 \text{ cm}^{-1}$ ). Este valor é semelhante ao  $\nu_1$  ( $10 Dq$ ) para o complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $8.500 \text{ cm}^{-1}$ , encontrado na literatura.<sup>31-36</sup>

Equação de Ballhausen:<sup>36</sup>

$$\nu_2 = 9/5 (10 Dq)$$

**Tabela XI:** Bandas de absorção, na região do UV-Vis, dos complexos do composto (2) em DMF.<sup>a)</sup>

Comp. (2)	Ni(II) (4)	Co(II) (5)	Cu(II) (6)	Fe(II) (7)	Cr(III) (8)
	240	216			
285	285	288	275	276	274
515	530	527	540-545	473-489	570
575 ombro	610 ombro	580 ombro			660 ombro
	655 ombro				

<sup>a)</sup> bandas em  $\lambda$  (nm)

O espectro de EPR do complexo de Ni(II) não mostra os componentes hiperfinos esperados para a estrutura octaédrica paramagnética, devido ao curto tempo de relaxação comum para este íon. O complexo de Co(II) (anexo 6.2.4) apresenta um sinal largo com um valor de  $g$  igual a 2.005 representando a formação de um radical livre interagindo com o metal. Isto sugere que, ao menos, parte da naftoquinona sofre redução à semiquinona devido à oxidação parcial do Co(II) a Co(III). O EPR do complexo de Cu(II) (anexo 6.3.4) mostra forte interação de "exchange" entre os íons metálicos que pode indicar uma configuração planar para o complexo, o que é suportado pela análise de TGA que mostra a ausência de água de coordenação neste complexo, favorecendo então a interação metal-metal no empacotamento das moléculas umas em cima das outras no estado sólido.<sup>46</sup> Para o complexo de Fe(II), o EPR (anexo 6.4.4) apresenta um sinal forte de configuração octaédrica, mas no estado de oxidação característico para Fe(III), isto pode indicar a presença de espécie polimérica contendo Fe(II) e Fe(III). No caso do Cr(III) (anexo 6.5.4) é observada forte interação Cr-Cr e a presença de Cr(V) devido a interação com o radical livre.

### III. 6 Síntese do complexo da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (1) com o sal de paládio(II):

A reação do composto (2) com o sal PdCl<sub>2</sub>, utilizando as mesmas condições de sínteses dos complexos anteriores, ou seja, adição lenta da solução etanólica do metal à solução etanólica do ligante à temperatura ambiente e 5 horas de refluxo, não conduziu à formação de complexos. Este sal é pouco solúvel em água e etanol, mesmo a quente. Desta forma, foi preparado o complexo Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] através da reação:



O produto Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], mais solúvel, foi utilizado para a reação com o composto (2), em meio etanólico, sob agitação constante e temperatura de 50°C por 5 horas. Mas novamente não foi observado reação. Devido a estes resultados inesperados, partiu-se então, para a reação do Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] com o composto (1).

O produto isolado mostrou-se insolúvel na maioria dos solventes, sendo pouco solúvel em DMF e DMSO, semelhante aos complexos anteriores. Na análise de TGA (anexo 7.2), não há evidência de água coordenada ao complexo.

Na tabela XII encontram-se algumas características do complexo de Pd(II) (9) com o composto (1). Observa-se o valor baixo de condutividade elétrica do complexo, que sugere seu caráter neutro. Os valores obtidos para a análise elementar e teor de metal estão em concordância com a fórmula C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd (ML<sub>2</sub>).

**Tabela XII: Características do complexo (9).<sup>a)</sup>**

<b>Cor do sólido</b>	azul escuro
<b>Cor em DMF e DMSO</b>	verde
<b>Rendimento (%)</b>	80
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	> 400
<b>C.E. em DMF (S cm<sup>2</sup>/mol)</b>	≈32,6
<b>C(%)</b>	46,47(49,79)
<b>H(%)</b>	2,51(2,49)
<b>N(%)</b>	5,36(5,81)
<b>M(%)</b>	22,77(21,99)

<sup>a)</sup>Experimental(calculado)

Na tabela XIII e anexos 3.2 e 7.1 encontram-se as principais bandas presentes no espectro de IV do composto **(1)** e do complexo de paládio. Observa-se que para o composto **(1)**, existem duas bandas correspondentes aos estiramentos do grupo NH<sub>2</sub> em 3346 e 3258 cm<sup>-1</sup>, no complexo estas bandas desaparecem surgindo uma banda estreita correspondente ao grupo NH em 3303 cm<sup>-1</sup>, o que sugere a coordenação através do grupo amino.

A banda correspondente ao estiramento OH fenólico aparece deslocada em 73 cm<sup>-1</sup> no espectro de IV do complexo, para número de onda mais alto. Desta forma, sugere-se então, que a complexação do composto **(1)** com o Pd(II) não ocorre através do mesmo sítio de coordenação do composto **(2)**, ou seja, através da carbonila quinônica na posição 1 e OH fenólico na posição 8, mas sim através da carbonila quinônica na posição 4 e do N da amina.

As carbonilas quinônicas, que para o composto **(1)** apresentam-se sobrepostas em 1590 cm<sup>-1</sup>, no complexo aparecem como duas bandas distintas, uma correspondente à carbonila na posição 1 em 1645 cm<sup>-1</sup> (livre) e a outra, à carbonila na posição 4 em 1576 cm<sup>-1</sup> (complexada).

A banda correspondente à ligação C-OH fenólica, permanece com a complexação no mesmo número de onda observado para o composto de partida **(1)**, em aproximadamente 1242 cm<sup>-1</sup>. Portanto, se a complexação

ocorresse através do grupo OH fenólico, deveria-se observar um aumento na frequência característica da banda de C-OH, o que não foi observado, sugerindo novamente, que a complexação não ocorre através deste grupo, como já discutido.

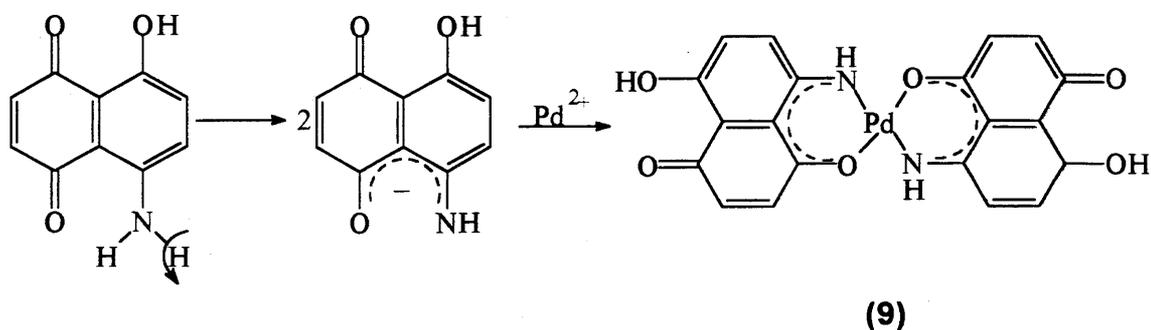
Os estiramentos correspondentes às 2 bandas Pd-O e o estiramento da banda Pd-N são observados a 452, 265 e 491  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, como sugerido por Nakamoto.<sup>44</sup>

**Tabela XIII:** Principais bandas de absorção do IV do complexo (9).<sup>a)</sup>

<b>Bandas</b>	<b>Composto (1)</b>	<b>Complexo Pd(II)</b>
$\nu(\text{N-H}_2)$	3346 e 3258 f-l	—
$\nu(\text{N-H})$	—	3303 f
$\nu(\text{O-H})$	3154 f-l	3227 f-l
$\nu(\text{C=O})_1$	1590 ff	1645 m
$\nu(\text{C=O})_4$	1590 ff	1576 ff
$\nu(\text{C-OH})$	1241 m-l	1243 ff
$\nu(\text{Pd-N})$	—	491 f
$\nu_{\text{ass.}}(\text{Pd-O})$	—	452 f
$\nu_{\text{sim}}(\text{Pd-O})$	—	265 f

<sup>a)</sup> em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Como o complexo de paládio é neutro (tabela XII), sugere-se que deva ocorrer uma desprotonação do grupo amino ficando o ligante na forma monoaniônica que assim coordena-se ao paládio através do nitrogênio imínico e oxigênio quinônico na posição 4, na proporção 2:1 (L:M), formando um anel quelato de seis membros, conforme esquema a seguir:



Conforme já discutido, este resultado também veio esclarecer os obtidos anteriormente por Martinelli e colaboradores<sup>40b</sup>, do estudo da reação do composto (1) com os sais de Ni(II), Co(II), Cr(III) e Cu(II). Portanto, fica proposto que o sítio de coordenação do composto (1) com estes metais, é o mesmo observado para a coordenação do paládio.

As bandas de absorção, na região do UV-Vis, do complexo de paládio são apresentadas na tabela XIV e anexo 7.3. Pela mesma razão, já discutida para os complexos do composto (2), fica difícil fazer uma atribuição da estrutura do complexo de paládio pelo seu espectro de UV-Vis.

Entretanto, as análises de CHN, teor de metal, TGA e CE sugerem um complexo tetracoordenado.

**Tabela XIV:** Bandas da absorção do UV-Vis do composto (1) e complexo (9) em DMF.<sup>a)</sup>

Composto (1)	Complexo de Pd(II)
217	272 ombro
296	324 ombro
541 ombro	364
572	434 ombro
617	624
	674

<sup>a)</sup> bandas em  $\lambda$  (nm)

Na tentativa de uma atribuição à estrutura, alguns dados de literatura foram comparados com os obtidos no espectro de UV-Vis do complexo de Pd(II). A banda de absorção d-d a 674 nm ( $14.836 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser atribuída à transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$  e a absorção a 364 nm ( $27.472 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à banda de transferência de carga (M→L). Bakola-Christianopoulou<sup>42</sup> e Camus<sup>50</sup> têm feito observações similares e designado uma geometria quadrada ( $D_{4h}$ ) para os complexos de Pd(II).

### III. 7 Atividade Biológica:

Os testes de atividade biológica feitos para o composto **(2)** e seus complexos foram realizados segundo o método de difusão<sup>68,69</sup>. Este método consiste na impregnação de um disco de papel com 50µg de cada composto em uma solução de DMSO. Após incubação desses discos, em placa com meio agar a 37°C por 24 horas, foi observada e medida a zona de inibição. Os resultados, contra *S. Aureus*, são apresentados na tabela XV, junto com os resultados obtidos para o composto **(1)**<sup>70</sup>, seus derivados acetilado<sup>71</sup> e bromado<sup>70</sup>, e os seus respectivos complexos.

Conforme pode-se observar na tabela XV, o composto **(1)** apresenta o melhor resultado, comparado com os outros ligantes e os respectivos complexos. Comparando o composto **(1)** com o **(2)**, este último apresenta 50% a menos de atividade que **(1)**. O único complexo do composto **(2)** que apresentou zona de inibição (9 mm) similar ao ligante livre, foi o de cobre. Entretanto, este resultado não é considerado satisfatório, já que a zona ideal de inibição é de 18-20 mm na concentração de 50µg/disco.

Estes resultados não podem ser considerados totalmente negativos, uma vez que todos os complexos são bastante insolúveis e, em outros ensaios, observou-se que as soluções dos complexos preparados ainda apresentavam material não solubilizado, comprometendo assim a concentração indicada acima.

A indicação de que quando certos ligantes naftoquinônicos estariam coordenados a metais de transição, aumentaria sua atividade biológica<sup>9,54</sup>, não pode ser totalmente provada devido à dúvida na concentração dos complexos que foi utilizada.

**Tabela XV:** Atividade antibacteriana do composto **(1)**, seus derivados e complexos formados contra *Staphylococcus aureus*.

Composto (50µg/disco)	Zona de inibição (mm)
HQN <b>(1)</b>	20
(HQN) <sub>2</sub> Ni	16
(HQN) <sub>2</sub> Cr	—*
(HQN) <sub>2</sub> Co	—
(HQN) <sub>2</sub> Fe	12
(HQN) <sub>2</sub> Cu	14
HQNAc	16
(HQNAc) <sub>2</sub> Co	10
(HQNAc) <sub>2</sub> Ni	16
HQNBr	9
(HQNBr) <sub>2</sub> Ni	—
(HQNBr) <sub>2</sub> Cu	—
(HQNBr) <sub>2</sub> Co	13
(HQNBr) <sub>2</sub> Pd	—
<b>(2)</b>	10
<b>(4)</b>	—
<b>(5)</b>	—
<b>(6)</b>	9
<b>(7)</b>	—
<b>(8)</b>	—
Ampicilina	18
DMSO	—

\* (—) não ocorre inibição

HQN: Composto **(1)**

HQNAc: 5-acetilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona

HQNBr: 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona

### III. 8 Cristais Líquidos:

Os ligantes **(1)** e **(2)** foram analisados para determinar se apresentavam características de cristais líquidos. O ponto de fusão obtido para os ligantes **(1)** e **(2)** é de 265°C e 92,5°C, respectivamente. No entanto, a transição de fase não foi observada em nenhum dos casos.

O ponto de fusão obtido para os complexos metálicos com o composto **(2)** são extremamente altos, acima de 350°C, e devido a cor intensa, não é possível afirmar a presença de mesofase. Na análise por DSC feita para o complexo de cobre, não foi possível identificá-la.

## IV. CONCLUSÕES

Foram obtidos e caracterizados os compostos 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona **(2)** e 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona **(3)**, estes inéditos.

Foram sintetizados e caracterizados os complexos do composto **(2)** com os metais: Ni(II) **(4)**, Co(II) **(5)**, Cu(II) **(6)**, Fe(II) **(7)** e Cr(III) **(8)**. Estes quelatos estão coordenados ao ligante orgânico através das ligações com os átomos de oxigênio quinônico (C<sub>1</sub>) e da hidroxila (C<sub>8</sub>). Todos os complexos obtidos são também inéditos.

Na complexação o composto **(2)** é desprotonado, gerando carga -1, atuando assim como uma semiquinona. Quando coordenado com metais bivalentes forma complexos na proporção M:L igual a 1:2 e com metais trivalentes na proporção 1:3. Assim, todos os complexos formados são neutros.

Há evidência nos dados de análise elementar e TGA que nos complexos de níquel e cobalto há duas moléculas de água coordenadas, sugerindo a fórmula ML<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Nos demais complexos os resultados da análise elementar ficaram comprometidos devido a dificuldade de purificação.

Já na complexação do composto **(1)** com o Pd(II) **(9)**, ficou evidenciado pelos dados espectroscópicos que a complexação ocorre através da carbonila quinônica (C<sub>4</sub>) e pelo átomo de nitrogênio do grupo amino.

## V. PARTE EXPERIMENTAL

As análises de ponto de fusão, infravermelho, Ultravioleta-visível, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , APT, espectrometria de massas, condutividade elétrica e análise termogravimétrica foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As análises de CHN, espectroscopia de absorção atômica e EPR foram realizadas na Universidade de São Paulo, Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade Federal do Paraná, respectivamente.

Todas as análises foram efetuadas nos seguintes aparelhos:

- **Ponto de Fusão:** Aparelho Electrothermal IA 9000 SERIES.
  
- **IV:** - espectrofotômetro de infra-vermelho FT-IR Mattson modelo 3020 Galaxy series 3000, na faixa de  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr.
  - espectrofotômetro FT-IR Bomem modelo 102, série MB na faixa de  $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em nujol.
  
- **UV-Vis:** espectrofotômetro de UV-Visível Shimadzu UV-160, conectado a um plotter modelo X-Y. A varredura foi feita na faixa de  $200\text{-}800\text{nm}$ . As soluções foram feitas em Dimetilformamida. Utilizou-se cubetas de quartzo de percurso ótico igual a  $1\text{cm}$ . Os comprimentos de onda dos máximos de absorção são dados em nanômetros e os valores entre parênteses correspondem à absorvidade molar em  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .
  
- **RMN:** espectrômetro Varian VXR 200. As amostras foram preparadas no solvente indicado em cada caso. Os deslocamentos químicos estão expressos em ppm, utilizando TMS como referência interna.

- **Massas:** espectrômetro de massas HP modelo 5988 A, inserção direta. A forma de ionização utilizada foi impacto eletrônico com 70 elétron volts.
- **condutividade elétrica:** condutivímetro CD-20 da Digimed. As soluções foram preparadas, na concentração indicada em cada caso, em Dimetilformamida.
- **TGA:** Aparelho de Análise Térmica Perkin-Elmer System 4 Thermal Analysis. As análises foram realizadas sob fluxo constante de ar sintético seco (80 a 100 ml.mn<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento de 10°C.mn<sup>-1</sup>.
- **CHN:** Analisador Elementar CHN Perkin Elmer 2400.
- **Absorção atômica:** espectrômetro de absorção atômica HITACHI, modelo Z8230 dotado de corretor Zeeman.
- **EPR:** Espectrômetro de EPR Bruker, modelo ESP 300 E. As análises das amostras foram feitas no estado sólido.

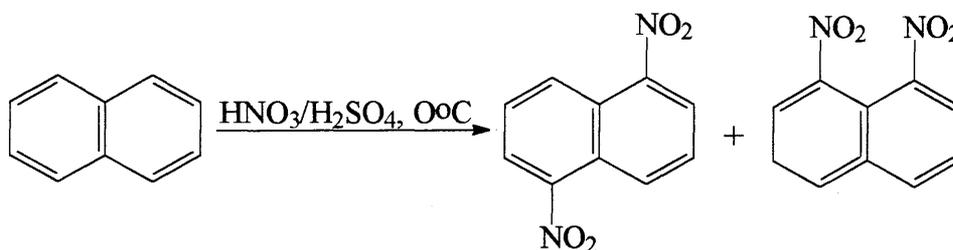
Para cromatografia em coluna seca utilizou-se silicagel 60, tamanho da partícula 0,063-0,200mm (70-230 mesh ASTM) Merck, em colunas de vidro de diferentes tamanhos, conforme a quantidade de produto a purificar. Utilizou-se clorofórmio como eluente.

A coluna é preenchida com silicagel até aproximadamente 75% de sua capacidade, compactando-a bem. A amostra a ser cromatografada é misturada com sílica na proporção 1:1, sendo bem triturada. Esta mistura é adicionada na parte superior da coluna, sobre um disco de papel filtro do mesmo diâmetro da coluna. Coloca-se, então, um pedaço de algodão em cima da amostra e começa-se a passar o eluente, recolhendo as diversas frações cromatografadas na parte inferior da coluna.

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada com cromatofolhas de sílica em alumínio, espessura de 0,1mm.

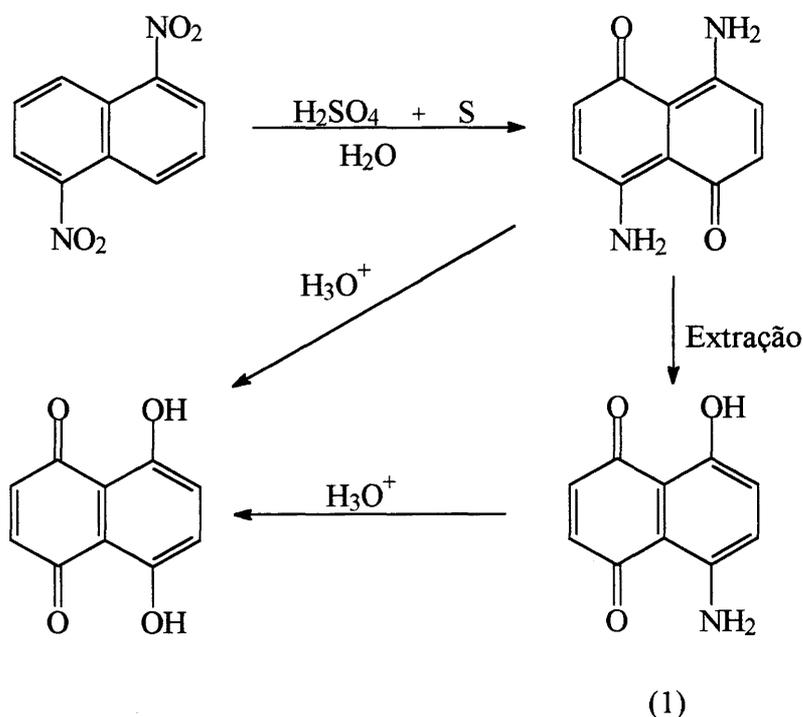
Os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

### V.1 Síntese do dinitronaftaleno:



Adiciona-se lentamente, em pequenas porções, 128g (1,0 mol) de naftaleno a uma mistura de 250ml de  $\text{HNO}_3$  e 300ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados em banho de gelo, sob contínua agitação mecânica. O sólido amarelo obtido é filtrado, lavado com água para retirar o excesso dos ácidos, triturado, vertido em água, filtrado novamente e lavado exaustivamente com água até que o filtrado esteja límpido. Após, é seco na estufa a  $80^\circ\text{C}$  e estocado em frasco escuro. O dinitronaftaleno obtido é uma mistura dos isômeros 1,5 e 1,8. Obtém-se 215g com 98% de rendimento.

### V.2 Síntese da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (1):



O composto **(1)**, 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona, foi sintetizado por uma modificação no procedimento descrito na literatura.<sup>57-59</sup>

Adicionam-se 16g de enxofre e 30g de dinitronaftaleno (mistura 1,5 e 1,8 dinitronaftaleno) à 400ml de ácido sulfúrico concentrado. A mistura é aquecida a 170-180 °C durante aproximadamente uma hora, sob contínua agitação mecânica. O término da reação é observado pelo aparecimento de coloração azul quando uma gota da mistura é colocada em um béquer com água.

Após esfriar, a mistura é filtrada para eliminar o enxofre não reagido e impurezas sólidas, e estocada à temperatura ambiente.

A hidrólise da mistura obtida é realizada através da adição de 70ml da mesma em gelo e mantida abaixo de 0°C durante aproximadamente 48 horas. Após, a extração é feita em extrator líquido-líquido contínuo utilizando clorofórmio como solvente. O rendimento pode ser otimizado se o extrator for mantido sob resfriamento externo a temperatura de aproximadamente 0°C.

O término da extração é observado quando a coloração da solução extraída torna-se azul fraca. O clorofórmio é evaporado em rotavapor e o produto obtido é purificado através de cromatografia em coluna (70cm de comprimento por 2,6cm de diâmetro) de sílicagel ativada por 4 horas à 140°C, utilizando clorofórmio como eluente. Quando ocorre a separação do produto **(1)** na coluna, verificado pela sua cor azul escura intensa, “corta-se” a coluna, isto é, retira-se a porção desejada, com o auxílio de uma espátula, e transfere-se para outra coluna (45cm de comprimento por 1,5cm de diâmetro), extraíndo-se com clorofórmio o produto **(1)** da sílica. O rendimento obtido é de 25%.

Ponto de fusão= 265°C

**Análise elementar (%)**:

Calculado para C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>: C= 63,48; H= 3,73; N= 7,40

Experimental: C= 63,16; H= 3,70; N=7,23

Erro (%): C=0,50; H=0,80; N=2,30

**IV** em KBr (cm<sup>-1</sup>):

3346 e 3258 m (νNH<sub>2</sub>); 3154 f-l (νOH); 1590 ff (νCO quinônico quelado)

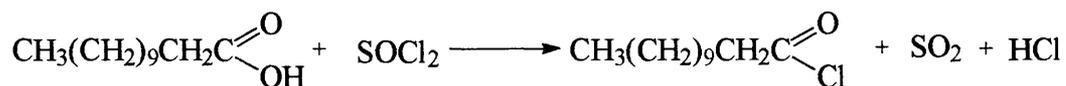
**UV-Vis** em etanol, λ nm (ε L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 217 (24912); 296 (6053); 541(ombro) (5132); 572 (7895); 617 (6535)

RMN de  $^1\text{H}$  em DMSO,  $\delta$ : 13,6 s (1H, OH); 8,3 s-largo (2H,  $\text{NH}_2$ ); 7,3 e 7,2 sistema AB (2H, aromáticos); 7,1 e 7,0 sistema AA' (2H, quinônicos)

Massas:  $\text{M}^+$  189 (100), 161, 133, correspondente à fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$

Condutividade elétrica: solução  $10^{-4}\text{M}$  em DMF é de  $14,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $18^\circ\text{C}$ .

### V.3 Síntese do cloreto de laurila:

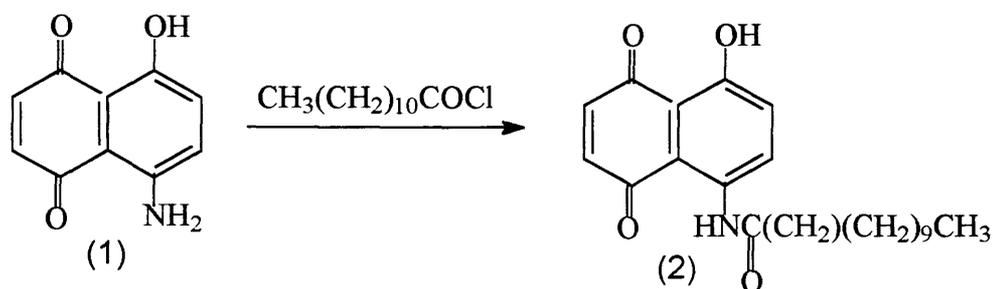


Adicionam-se 27,46g (0,13mol) de ácido láurico a 10ml ( $d=1,655\text{g/ml}$ ; 16,34g; 0,13mol) de cloreto de tionila. A mistura é colocada sob refluxo a  $80^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 3 horas.<sup>61</sup> O término da reação é observado quando os vapores, provenientes dos gases desprendidos da reação, diminuem. Obtém-se um líquido de coloração amarelada.

RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ : 2,9 t (2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 1,7 mt (2H em  $\text{C}_\beta$ ); 1,4 mt (16H,  $\text{CH}_2$ ); 0,9 t (3H,  $\text{CH}_3$ )

I.V. em  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2934 e 2864 ff ( $\nu\text{C-H}$  alcano); 1805 ff ( $\nu\text{C=O}$ ); 727 m ( $\nu\text{C-Cl}$ ).

### V.4 Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (2):



Adicionam-se 1,00g (5,29mmol) de (1) e 1,2ml ( $d=0,946\text{g/ml}$ ; 1,13g; 5,29mmol) de cloreto de laurila a 75ml de dioxano sob contínua agitação magnética a temperatura ambiente.

Após 5 horas de reação, adiciona-se um excesso de 0,5ml (2,16 mmol) de cloreto de laurila e mantém-se a agitação magnética por aproximadamente 12 horas. Ao final deste tempo repete-se a adição da mesma quantidade de cloreto de laurila, mantendo-se a agitação por mais 12 horas.

A reação é monitorada por cromatografia de camada delgada. Uma alíquota da mistura reacional é vertida em água e extraída com clorofórmio. O extrato clorofórmico é analisado por CCD, observando-se o consumo do material de partida **(1)** em função da diminuição de sua cor azul característica e aparecimento da cor vermelha correspondente ao produto **(2)**.

Terminada a reação, a naftoquinona monolaurilada obtida é vertida em água sob agitação, onde precipita. Após, o precipitado é filtrado e lavado exaustivamente com água e seco em dessecador sob vácuo.

A purificação é realizada por cromatografia em coluna (40cm de comprimento por 2,3cm de diâmetro) de silicagel ativada por 4 horas à 140°C, usando clorofórmio como eluente. Obtém-se 1,71g com rendimento de 87%. Purificando-se por recristalização em etanol, obtém-se 0,70g com rendimento de 41%. O ponto de fusão obtido para o produto recristalizado em etanol é de 92-92,5°C.

**CHN** correspondente à fórmula  $C_{22}H_{29}NO_4$ :

calculado (%): C=71,16; H=7,82; N=3,77

experimental(%): C=71,13; H=7,84; N=3,72

erro (%): C=0,04; H=0,25; N=1,33

**Massas:**  $M^+$  371; 231; 189(100); 162; 43, correspondente à fórmula  $C_{22}H_{29}NO_4$

**Condutividade elétrica:** solução  $10^{-3}M$  em DMF é de  $4,31 S.cm^2.mol^{-1}$  a 18°C.

**RMN de  $^1H$**  em  $CDCl_3$ ,  $\delta$ : 12,8 s (1H, OH); 12,1 s-largo (1H, NH); 9,1 d (1H em  $C_6$ ); 7,3 d (1H em  $C_7$ ); 7,1 e 6,9 (1H em  $C_2$  e 1H em  $C_3$ ); 2,5 t (2H,  $CH_2-C=O$ ); 1,8 mt (2H em  $C_\beta$ ); 1,4 mt (16H,  $CH_2$ ); 1,0 t (3H,  $CH_3$ )

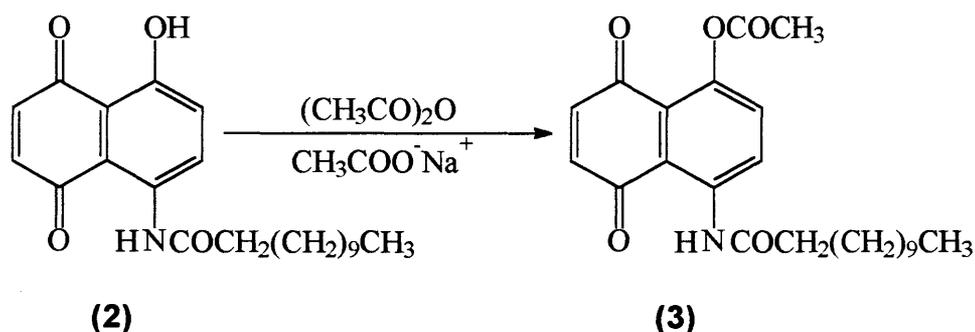
**RMN de  $^{13}C$**  em  $CDCl_3$ ,  $\delta$ : 190 e 188 ( $C=O$  quinônicos); 174 ( $NHCO$ ); 159 ( $COH$ ); 142 e 138 ( $C_2$  e  $C_3$ ); 136 ( $C_5$ ); 132 e 128 ( $C_6$  e  $C_7$ ); 114 e 113 ( $C_9$  e  $C_{10}$ ); 39 ( $CH_2C=O$ ); 32, 30, 26 e 23 ( $CH_2$ ); 14 ( $CH_3$ )

**APT:** a análise de APT, com os mesmos deslocamentos químicos acima, confirma que os carbonos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> são terciários, devido às suas intensidades negativas, o que é confirmado também para a metila à 14ppm que aparece com sua intensidade negativa confirmando carbono primário.

**IV** em KBr (cm<sup>-1</sup>): 3289 m (νNH); 3056 f (νOH); 2919 e 2849 ff (νC-H alcano); 1685 ff (νC=O, NHC=O); 1627 ff (νC=O quinônico); 1259 e 1234 ff (νC-OH)

**UV-Vis** em solução de DMF 10<sup>-4</sup> M, λ nm (ε L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 285 (15500); 515 (5500); 575 ombro (2500)

### V.5 Síntese da 5-laurilamino- 8-acetóxi-1,4- naftoquinona (3):



Em balão de fundo redondo adiciona-se 100mg (0,269mmol) de **(2)**, 10ml de anidrido acético e 100mg (1,219mmol) de acetato de sódio anidro. Coloca-se a mistura sob refluxo.<sup>57-59</sup> O tempo de reação é de 2 horas e a cor da mistura muda de vermelha, característica de **(2)**, para amarela, característica de **(3)**. Quando fria, a solução é vertida em água sob agitação. O precipitado é filtrado e lavado exaustivamente com água. Obtém-se 49mg correspondente a um rendimento de 44%. Purificando-se por recristalização em etanol, obtém-se 15mg, correspondente a um rendimento de 31%. O ponto de fusão obtido para o produto recristalizado em etanol é de 87,5 - 88,5°C.

**CHN** correspondente à fórmula C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>:

calculado (%):	C=69,73; H=7,51; N=3,39
experimental (%):	C=69,64; H=7,35; N=3,14
erro (%):	C=0,13; H=2,13; N=7,37

**Massas** correspondente à fórmula  $C_{24}H_{31}NO_5$ : 371; 231; 189 (100); 162; 43

**IV** em KBr ( $cm^{-1}$ ): 3247 m ( $\nu NH$ ); 1765 ff ( $\nu C=O, OC=O$ ); 1700 ff ( $\nu C=O, NHC=O$ ); 1646 ff ( $\nu CO$  quinônico); 1201 ff ( $\nu C-O, C-OC$ )

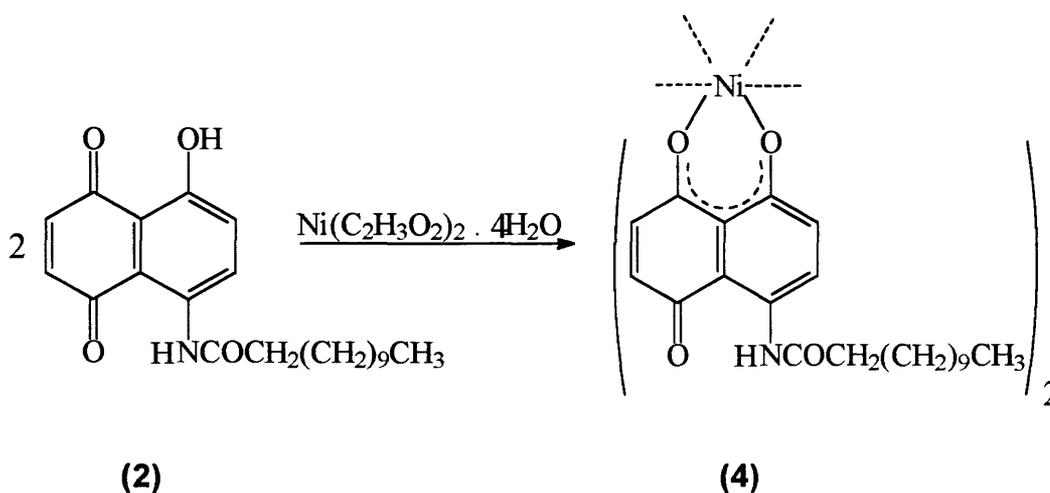
**RMN** de  $^1H$  em  $CDCl_3$ ,  $\delta$ : 12,1 s (1H, NH); 9,3 d (1H em  $C_6$ ); 7,4 d (1H em  $C_7$ ); 7,1 e 6,9 (1H em  $C_2$  e 1H em  $C_3$ ); 2,6 s (3H,  $CH_3COO$ ); 2,50 t (2H,  $CH_2-C=O$ ); 1,8 mt (2H em  $C_\beta$ ); 1,4 mt (16H,  $CH_2$ ); 1,0 t (3H,  $CH_3$ )

**Condutividade elétrica**: solução  $10^{-3}M$  em DMF é de  $3,53 S.cm^2.mol^{-1}$  a  $18^\circ C$ .

**UV-Vis** em solução de DMF  $10^{-4}M$ ,  $\lambda$  nm ( $\epsilon L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ): 272 (12950); 432 (3320).

## V.6 Síntese dos complexos da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (2) com metais de transição:

### V.6.1 Complexo de níquel (II) (4):



Preparam-se duas soluções etanólicas do ligante e do metal. A solução do ligante é formada por 100mg (0,27mmol) do composto **(2)** dissolvido em 20ml de etanol e a solução do metal é formada por 33,57mg (0,135mmol) de acetato de níquel tetrahidratado,  $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ , dissolvido em 10ml de etanol.<sup>43</sup>

Adiciona-se lentamente a solução do metal à solução do ligante sob agitação magnética. A reação é mantida em refluxo por 5 horas. O término é verificado com a formação de um precipitado azul escuro. Terminada a reação, deixa-se a mistura durante a noite na geladeira, após é filtrada. O precipitado

obtido, é lavado com água, etanol, éter etílico e seco sob vácuo. Obtém-se 70,9mg correspondente a um rendimento de 63%.

**CHN** correspondente à fórmula  $C_{44}H_{60}N_2O_{10}Ni [ML_2(H_2O)_2]$ :

calculado (%): C=63,26; H=7,19; N=3,35

experimental (%): C=62,23; H=6,99; N=3,33

erro (%): C=1,63; H=2,78; N=0,60

**Absorção Atômica** [% de Ni(II)] correspondente à fórmula  $C_{44}H_{60}N_2O_{10}Ni [ML_2(H_2O)_2]$ :

calculado: 7,03% experimental: 7,54% erro: 7,25%

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}M$  em DMF é de  $\cong 6 S.cm^2.mol^{-1}$  a 18°C.

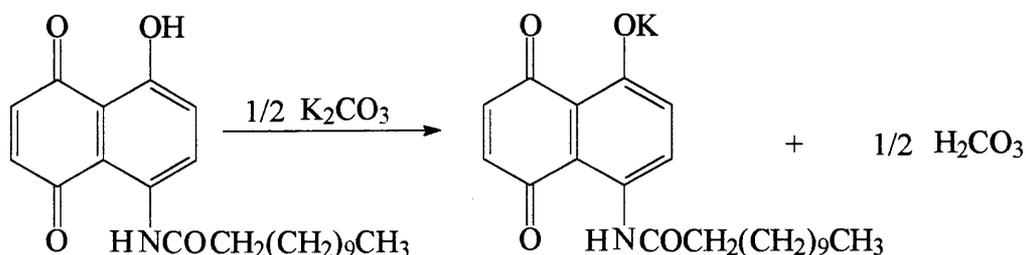
**IV** em KBr,  $cm^{-1}$ : 3338 m-largo ( $\nu OH$ ,  $\nu NH$ ); 2919 e 2849 ff ( $\nu C-H$  alcano); 1667 f ( $\nu C=O$ ,  $NHC=O$ ); 1598 ff ( $\nu C=O$  quinônico); 1249 ff ( $\nu C-O$ ,  $C-O Ni$ )

**UV-Vis** em DMF,  $\lambda(nm)$ : 240; 285; 530; 610 (ombro); 655 (ombro)

### V.6.2 Complexo de cobalto (II) (5):

Inicialmente, tentou-se sintetizar o complexo de cobalto pelo mesmo método do complexo de níquel, ou seja, reação direta com o ligante. Como não houve formação do complexo, partiu-se para a obtenção do sal do ligante, para posteriormente complexá-lo com o cobalto.

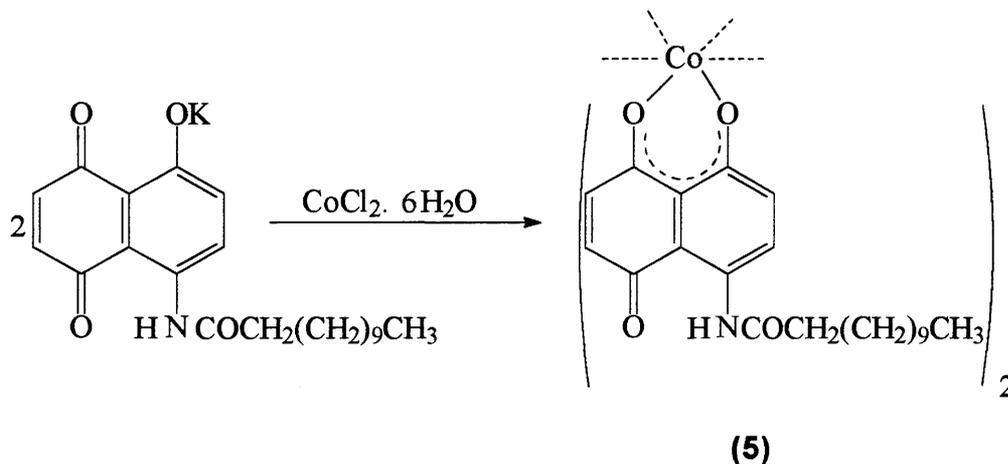
a) obtenção do sal do ligante:



Adicionam-se 100mg (0,269 mmol) do composto **(2)** a 20ml de etanol, aquece-se a mistura a 50°C e adiciona-se  $K_2CO_3$  em excesso. O tempo de

reação é de aproximadamente 1 hora, sendo o término verificado quando a mistura, que era inicialmente vermelha, adquire uma cor marrom escura.

b) reação do sal do ligante com o sal do metal:



Dissolvem-se 32mg (0,145 mmol) de cloreto de cobalto hexaidratado,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em 10ml de etanol. Adiciona-se lentamente, a solução do sal de cobalto à solução do sal do ligante, descrita em "a", sob contínua agitação magnética. A reação é mantida em refluxo por 5 horas, o término é verificado com a formação de um precipitado azul escuro.

Terminada a reação, deixa-se a mistura durante a noite na geladeira. Após, é filtrada, o precipitado é lavado com água, etanol, éter etílico e seco sob vácuo. Obtém-se 60mg com 56% de rendimento.

**CHN** correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Co} [\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ :

calculado (%): C=63,24; H=7,19; N=3,35

experimental (%): C=63,58; H=7,53; N=3,32

erro (%): C=0,54; H=4,73; N=0,90

**Absorção Atômica** [%Co(II)] correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Co}$

$[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ :

calculado: 7,05% experimental: 7,00% erro: 0,71%

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}\text{M}$  em DMF é de  $\cong 3,18 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $18^\circ\text{C}$ .

**I.V.** em KBr,  $\text{cm}^{-1}$ : 3273 m-largo ( $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$ ); 2919 e 2849 ff ( $\nu\text{C-H}$  alcano); 1667 f ( $\nu\text{C=O}$ ,  $\text{NHC=O}$ ); 1598 ff ( $\nu\text{C=O}$  quinônico); 1246 ff ( $\nu\text{C-O}$ ,  $\text{C-OCo}$ )

**UV-Vis** em DMF,  $\lambda$ (nm): 216; 288; 527; 580 (ombro)

### V.6.3 Complexos de cobre (II) (6), ferro (II) (7) e cromo(III) (8):

Estes complexos foram preparados seguindo o mesmo procedimento descrito em "b", ou seja, preparando-se primeiramente o sal do composto (2) e adicionando-se, em seguida, uma solução etanólica do sal do metal.

Utilizou-se acetato de cobre (II) hidratado,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cloreto de ferro (II) tetraidratado,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e cloreto de cromo (III) hexaidratado para os complexos de cobre, ferro e cromo respectivamente.

Complexo de cobre: 59,1mg, 52% de rendimento

Complexo de ferro: 45,8mg, 41% de rendimento

Complexo de cromo: 32,4mg, 40% de rendimento

#### Complexo de cobre (II) (6):

**CHN** correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado (%): C=65,71; H=6,96; N=3,48

experimental (%): C=56,68; H=7,02; N=3,24

**Absorção Atômica** [%Cu(II)] correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado: 7,90% experimental: 14,92%

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}\text{M}$  em DMF é de  $\cong 39 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $18^\circ\text{C}$ .

**IV** em KBr,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 m-largo ( $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$ ); 2919 e 2849 ff ( $\nu\text{C-H}$  alcano); 1262 ff ( $\nu\text{C-O}$ ,  $\text{C-OCu}$ )

**UV-Vis** em DMF,  $\lambda$ (nm): 275; 540-545

#### Complexo de ferro(II) (7):

**CHN** correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Fe}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado (%): C=66,35; H=7,04; N=3,52

experimental (%): C=40,52; H=4,56; N=2,58

**Absorção atômica** [%Fe(II)] correspondente à fórmula  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Fe}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado: 7,01% experimental: 13,97%

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}$ M em DMF é de  $\cong 31$  S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a 18°C.

**IV em KBr, cm<sup>-1</sup>:** 3402 m-largo ( $\nu$ OH,  $\nu$ NH); 2919 e 2849 ff ( $\nu$ C-H alcano); 1260 ff ( $\nu$ C-O, C-O Fe)

**UV-Vis** em DMF,  $\lambda$ (nm): 276; 473-489

Complexo de cromo (III) (8):

**CHN** correspondente à fórmula C<sub>66</sub>H<sub>84</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cr (ML<sub>3</sub>):

calculado (%): C=68,15; H=7,23; N=3,61

experimental (%): C=55,27; H=7,04; N=2,92

**Absorção atômica [%Cr(III)]** correspondente à fórmula C<sub>66</sub>H<sub>84</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cr (ML<sub>3</sub>):

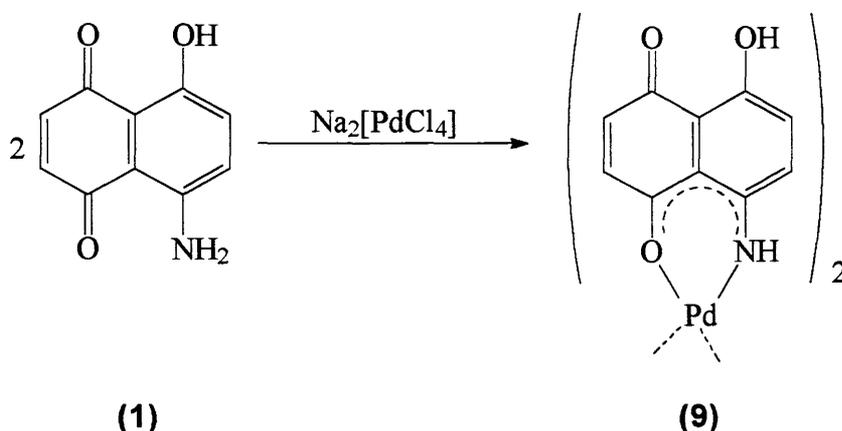
calculado: 4,48% experimental: 4,29% erro: 4,24%

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}$ M em DMF é de  $\cong 28,4$  S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a 18°C.

**IV em KBr (cm<sup>-1</sup>):** 3378 m-largo ( $\nu$ OH,  $\nu$ NH); 2919 e 2849 ff ( $\nu$ C-H alcano); 1252 ff ( $\nu$ C-O, C-O Cr)

**UV-Vis:** em DMF,  $\lambda$ (nm): 274; 570; 660 (ombro)

**V.7 Síntese do complexo da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (1) com o paládio(II):**



Adicionam-se 47mg (0,265 mmol) de cloreto de paládio (II), PdCl<sub>2</sub>, a 5ml de água e aquece-se a 50°C, após, adiciona-se 34mg ( 0,583 mmol) de cloreto de sódio, NaCl, sob agitação. A solução adquire uma coloração laranja.



Adiciona-se lentamente esta solução à uma solução de 100mg (0,529 mmol) do composto **(1)** em 20ml de etanol. A reação é mantida sob agitação a 50°C por 5 horas. Obtém-se um precipitado azul escuro.

Terminada a reação, deixa-se a mistura na geladeira durante a noite, após é filtrada, o precipitado obtido é lavado com água, etanol, éter etílico e seco sob vácuo. Obtém-se 109,6mg correspondente a um rendimento de 80%.

**CHN** correspondente à fórmula  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado (%): C=49,79; H=2,49; N=5,81

experimental (%): C=46,47; H=2,51; N=5,36

erro (%): C=6,67; H=0,80; N=7,74

**Absorção atômica** [%Pd(II)] correspondente à fórmula  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$  ( $\text{ML}_2$ ):

calculado: 21,99% experimental: 22,77% erro: 3,55%

**IV** em KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3303 f ( $\nu\text{NH}$ ); 3227 f-l ( $\nu\text{OH}$ ); 1645 m ( $\nu\text{C}=\text{O}$  quinônico); 1576 ff ( $\nu\text{C}-\text{O}$ , C-OPd); 1243 ff ( $\nu\text{C}-\text{O}$ , C-OH)

**Condutividade elétrica:** solução  $\cong 10^{-3}\text{M}$  em DMF é de  $\cong 32,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  a 22°C.

**UV-Vis** em DMF,  $\lambda(\text{nm})$ : 272 (ombro); 324 (ombro); 364; 434 (ombro); 624; 674.

## VI. REFERÊNCIAS

1. MORTON, R.A.; Biochemistry of Quinones, Academic Press, New York, 1, 10-13 (1965).
2. ALLINGER, N.L., CAVA, M.P., JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N.A. e STEVES, C.L.; Química Orgânica, Guanabara Koogan, R.J., 2ª Edição, 338-341 (1978).
3. NOLLER, C.R.; Química de los Compuestos Organicos, Medico-Quirurgica, Buenos Aires, II Edición, 714-717, 801-803 (1968).
4. FIESER, L.F. and FIESER, M.; Advanced Organic Chemistry, Reinhold, New York, 845-878 (1961).
5. FIESER, L.F. and FIESER, M.; Quimica Organica, Editorial Atlante S.A., México. D.F., 728-760 (1948).
6. THOMSON, R.H.; Naturally Occurring Quinones III, Chapman and Hall, New York, 68, 134-139, 154 (1987).
7. RAO, CH.B., VENKATESWARLU, V.; J. Org. Chem., 26, 4529-4532 (1961).
8. FRANCESCHINI, F.C., SANCHEZ, F., STEFANI, V.; Anales de Química de la Sociedad Española de Química, 91, 5-6, 453-460 (1995).
9. JOSHI, C.R.; Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 101-104 (1986).
10. a) FIESER, L.F.; J. Am. Chem. Soc., 61, 9, 2557-2565 (1939). b) SONG, R., SOROKIN, A., BERNADOU, J., MEUNIER, B.; J. Org. Chem., 62, 3, 673-678 (1997).
11. DONALSON, N.; The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds, E. Arnold, London, 344-371 (1958).
12. OLIVEIRA, A.B., FERREIRA, D.T., RASLAN, D.S.; Tet. Letters, 29, 2, 155-158 (1988).
13. COSTA, P., LOPES, C., LOPES, R., PINTO, A.; Química Nova, 8, 1, 5-7 (1985).
14. FIESER, L.F., LEFFLER, M.T.; J. Am. Chem. Soc., 70, 10, 3151-3244 (1948).

15. ANTONINI, I., LIN, T.S., COSBY, L.A., DAÍ, Y.R., SARTORELLI, A.C.; J. Med. Chem., 25, 730-735 (1982).
16. COLADOUROS, E.A., PLYTA, Z.F., PAPAGEORGEU, V.P.; J. Org. Chem. 61, 3031-3033 (1996).
17. PAPOUTSIS, I., SPYROUDIS, S., VARVOGLIS, A.; Tet. Letters, 37, 6, 913-916 (1996).
18. DONATO, J.A.; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre (1992).
19. TANDON, V.K., VAISH, M., KHANNA, J.M., ANAND, N.; Arch. Pharm. (Weinheim), 323, 383-385 (1990).
20. BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N.; J. Molec. Cat., 65, 307-315 (1991).
21. BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N., APAZIDOU, K.K.; J. Org. Chem., 61, 1850-1853 (1996).
22. FIESER, L.F. and FIESER, M.; J. Am. Chem. Soc., Part 1, 57, 491-494 (1935).
23. MURAMATSU, Y., YAMAMOTO, T.; Chem. Lett., 581-582 (1997).
24. NAKAZUMI, H.; J.S.D.C., 104, 121-125 (1988).
25. JONES, F.; Rev. Prog. Coloration, 19, 20-32 (1989).
26. GARG, B.S., BIST, J.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N.; Talanta, 43, 2093-2099 (1996).
27. AGUIÑALDO, A.M., ARMSTRONG, J.A., CANNON, J.R., COLEGATE, S.M., COMBER, M.F., MARCHANT, N.G., SARGENT M.V.; Aust. J. Chem., 49, 197-198 (1996).
28. CHISHOLM, M.H., PUTINILA, E.F.; Ciência Hoje, 18, 104, 33-37 (1994).
29. BLAKE, A.B., CHIPPERFIELD, J.R., CLARK, S., NELSON, P.G.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1159-1160 (1991).
30. ESTERUELAS, M.A., ORO, L.A., SOLA, E., ROS, M.B., SERRANO, J.L.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 55-56 (1989) e referências contidas.
31. SUTTON, D.; Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición, Editorial Reverté, S.A., Barcelona (1975).
32. COTTON, F.A., WILKINSON, G.; Advanced Inorganic Chemistry, J. Wiley, New York, 5ª Edition (1988).

33. NICHOLLS, D.; Comprehensive Inorganic Chemistry, **3**, 1139-1159 (1973).
34. GREENWOOD, N.N., EARNSHAW; Chemistry of the Elements, B. Heinemann (1995).
35. LEVER, A.B.P.; Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).
36. MANCH, W., FERNELIUS, W.C.; J. Chem. Educ., **38**, 4, 192-201 (1961).
37. YOSHIDA, K., KOUJIRI, T., OGA, N., ISHIGURO, M., KUBO, Y.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 708-710 (1989).
38. YOSHIDA, K., OGA, N., KOUJIRI, T., ISHIGURO, M., KUBO, Y.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1891-1895 (1990).
39. YOSHIDA, K., KOUJIRI, T., SAKAMOTO, E., KUBO, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 6, 1748-1752 (1990).
40. a) MARTINELLI, M., RHODEN, A.V., GERBASE, A.E., STEFANI, V.; "Estudo do Potencial Catalítico de Complexos Quinônicos de Níquel", (CT-10). 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG (1996). b) MARTINELLI, M., STEFANI, V., GERBASE, A.E., RHODEN, A.V., RECH, V.; "Estudo da Reação da 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com Metais de Transição", (QI-033), 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG (1995). c) MARTINELLI, M., RECH, V., GERBASE, A.E., STEFANI, V.; "Estudo da Reação dos Sais de Ni(II) e Cr(III) com o Ligante 5-acetilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona", (QI-039), 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG (1996).
41. a) COBLE, H.D., HOLTZCLAW, H.F.; J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1049-1053 (1974). b) TSIPIIS, A.C., SIGALAS, M.P., PAPAGEORGIOU, V.P., BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N.; Can. J. Chem., **61**, 1500-1504 (1983). c) ABU-EL-WAFA, S.M., ISSA, R.M., EL-ZAWANI, F.M.; Egypt. J. Chem., **27**, 5, 665-674 (1984). d) CASTELLANI, C.B., BUTTAFAVA, A., CARUGO, O., POGGI, A.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1497-1499 (1988). e) CARUGO, O., DJINOVIC, K., RIZZI, M., CASTELLANI, C.B.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1255-1258 (1991). f) CAMUS, J., MEGHEA, A., ANACONA, J.R.; Polyhedron, **15**, 17, 2953-2958 (1996). g) CHEMERISOV, S.D., SCHMIDT, J.; J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**, 11,

- 1959-1968 (1996). h) BU, R.X., JACKSON, C.R., DERVEER, D.V., YOU, X.Z., MENG, Q.J., WANG, R.X.; Polyhedron, 16, 17, 2991-3001 (1997).
42. BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N.; Polyhedron, 3, 729-734 (1984).
43. TSIPIIS, C.A., BAKALBASSIS, E.G., PAPAGEORGIOU, V.P., BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N.; Can. J. Chem., 60, 2477-2483 (1982).
44. NAKAMOTO, K.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley, New York, 2<sup>a</sup> Ed. (1970).
45. GARGE, P., PADHYE, S., TUCHAGUES, J.P.; Inorganica Chimica Acta, 157, 239-249 (1989).
46. GARGE, P., CHIKATE, R., PADHYE, S., SAVARIAULT, J.M., LOTH, P., TUCHAGUES, J.P.; Inorg. Chem., 29, 3315-3320 (1990).
47. DUFRESNE, A., LIMA, C.G., KNUDSEN, J., MOREIRA, J.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 789-797 (1973).
48. GEYER, P.B., SMITH, G.P.; J. Am. Chem. Soc., 63, 3071-3075 (1941).
49. PADHYÉ, S.B., JOSHI, C.R., KULKARNI, B.A.; J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1289-1290 (1977).
50. CAMUS, J., MEGHEA, A., ANACONA, J.R.; Polyhedron, 16, 6, 933-938 (1997).
51. BROWNHURD, P.; Synthesis, 2, 99 (1983).
52. BENFAREMO, N., CAVA, M.P.; J. Org. Chem., 50, 1, 139-141 (1985).
53. FARIÑA, F., PAREDES, M.C., STEFANI, V.; Tetrahedron, 42, 15, 4309-4318 (1986).
54. BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N., ECATERIADOU, L.B., SARRIS, K.J.; Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther., 21, 5, 385-390 (1986).
55. KALIYAPPAN, T., SWAMINATHAN, C.S., KANNAN, P.; Eur. Polym. J., 33, 1, 59-65 (1997).
56. a) EGGINS, B.R., CHAMBERS, J.Q.; J. Electrochem. Soc., 117, 2, 186-192 (1970). b) WICKLUND, P.A., BROWN, D.G.; Inorganic Chemistry, 15, 2, 396-400 (1976). c) GLEZER, V., STRADINS, J., FREIMANIS, J., BAIDER, L.; Eletrochimica Acta, 28, 1, 87-95 (1983). d) SASAKI, K., KASHIMURA, T., OHURA, M., OHSAKI, Y., OHTA, N.; J. Electrochem. Soc., 137, 8, 2437-2443 (1990). e) MOHAMED, A.K.; Bull. Soc. Chim. Fr., 128, 809-813 (1991). f) RAOOF, D.B., GOLABI, S.M.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2253-

- 2261 (1995). g) RAMADAN, R.M., ATTIA, A.S., EL-SHAHAT, M.F.; Polyhedron, 15, 2, 301-307 (1996). h) PASINI, A., BERNINI, E., SCAGLIA, M.; Polyhedron, 15, 24, 4461-4467 (1996).
57. STEFANI, V.; Memoria de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid (1977).
58. STEFANI, V., Memoria de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Autonoma de Madrid (1983).
59. FARIÑA, F., MARTÍNEZ-UTRILLA, R., PAREDES, M.C., STEFANI, V.; Synthesis, 8, 781-784 (1985).
60. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, New York, 5ª Ed. (1991).
61. BECKER, H., et al.; Organikum-Química Orgânica Experimental, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 522, 536, 538-541 (1975).
62. ANGELICI, R.J.; Técnica y Síntesis en Química Inorgánica, Reverté S.A., Barcelona, 2ª Ed., 243 (1979).
63. PRETSCH, E., CLERC, T., SEIBL, J., SIMON, W.; Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos, Alhambra S.A., Madrid, 1ª Ed., 194 (1980).
64. a) MOELLER, T.; Inorganic Syntheses, 5, 130-131 (1957). b) CHARLES, R.G., PAWLIKOWSKI, M.A.; J. Chem. Phys., 62, 440-444 (1958). c) NAKAMOTO, K., MARTELL, A.E.; J. Chem. Phys., 32, 2, 588-597 (1960). d) FERRARO, J.R.; J. Chem. Educ., 38, 4, 201-207 (1961). e) NAKAMOTO, K., MORIMOTO, Y., MARTELL, A.E.; J. Am. Chem. Soc., 83, 4533-4536 (1961). f) PEACOCK, R.D.; J. Chem. Educ., 48, 2, 133-134 (1971). g) GLIDEWELL, C., McKECHNIE, J.S.; J. Chem. Educ., 65, 11, 1015-1017 (1988). h) SAITO, K., KIDO, H., NAGASAWA, A.; Coord. Chem. Rev., 100, 427-452 (1990).
65. DOUGLAS, B.E., McDANIEL, D.H., ALEXANDER, J.J.; Concepts and Models of Inorganic Chemistry, John Wiley, 3ª Ed. (1994).
66. HIBBERT, F., SPIERS, K.J.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1617-1620 (1987).
67. BERSOHN, R.; J. Chem. Phys., 24, 5, 1066-1070 (1956).

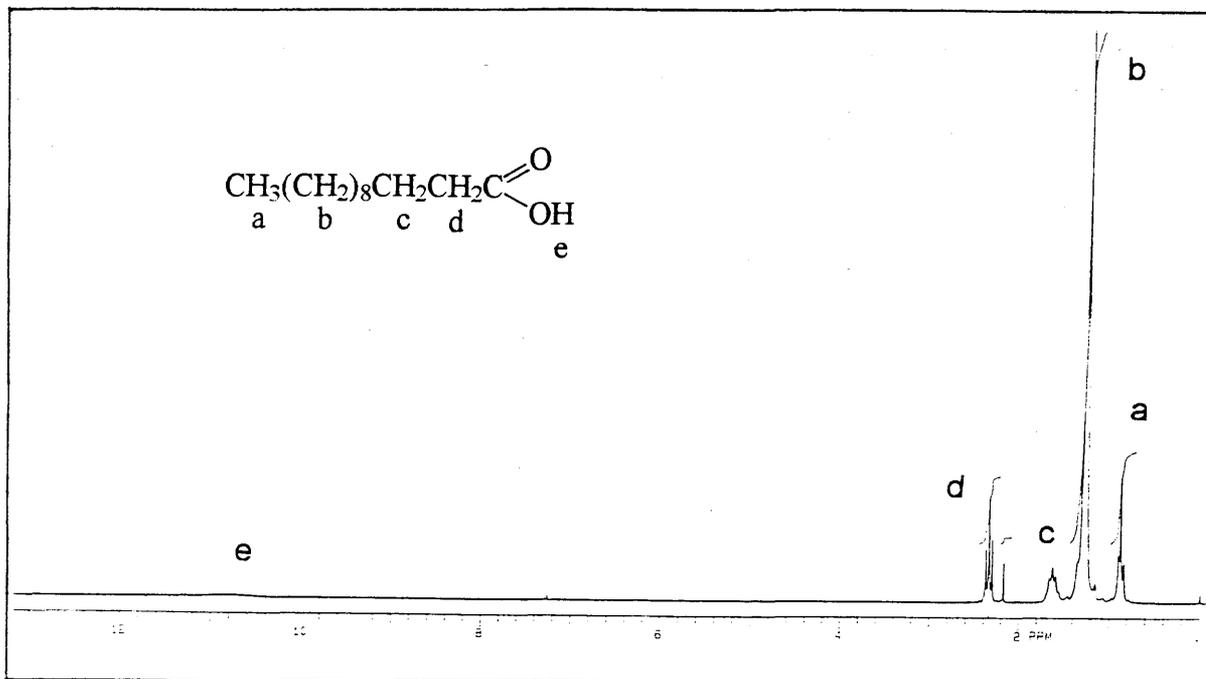
- 68.SUASSUNA, I.; Rev. Microbiol., 4, 16, 317 (1985).
- 69.HINDLER, J.A., HOWARD, B.J., KEISER; Antimicrobial Agents and Antimicrobial Susceptibility Testing. In: Clinical and Pathogenic Microbiology, Mosby-Year Book Inc, St Louis, 186-194 (1994).
- 70.ÁVILA, J.M.; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre (1998).
- 71.MARTINELLI, M., STEFANI, V., GERBASE, A.E., BRANDELLI, A.;  
Resultados Não Publicados.

## VII. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

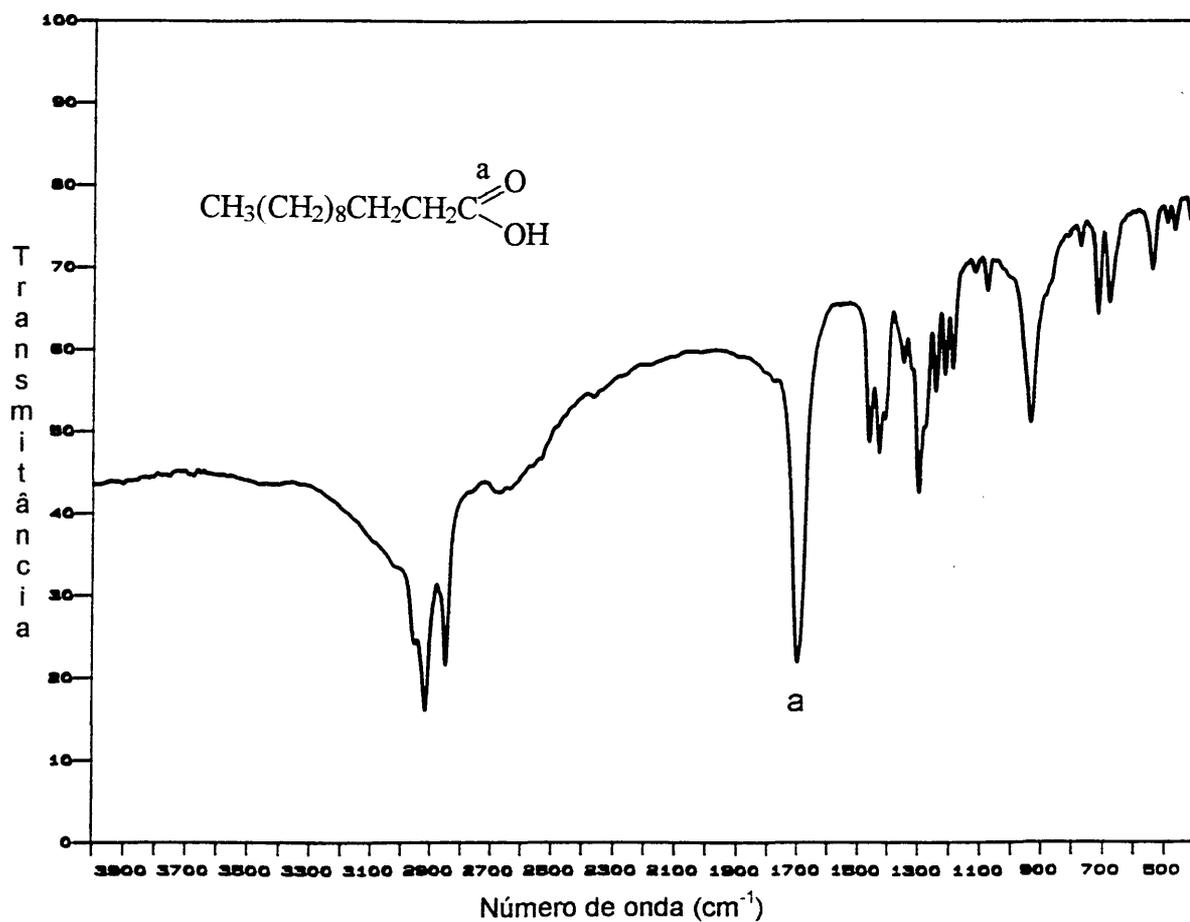
1. Martinelli, M. Farias, M., Gerbase, A.E., Stefani, V.; "Síntese da N-lauril-5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e complexação com o Ni(II)", trabalho apresentado durante a 20ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ, Poços de caldas, M.G., maio de 1997, resumo QI-031, publicado nos Anais da Reunião.
2. Martinelli, A.E. Gerbase, V. Stefani, M. Farias, J.M. de Ávila, "Synthesis of some transition metal complexes with 5-amino-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone and its derivatives", trabalho apresentado durante o 32nd International Conference on Coordination Chemistry, Santiago, Chile, agosto de 1997, resumo publicado nos Anais e apresentado oralmente.
3. Maritana Farias, Júlia M. Ávila, Márcia Martinelli, Annelise E. Gerbase, Valter Stefani, "Síntese de complexos de metal de transição com a 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e seus derivados", trabalho apresentado durante o V ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, Porto Alegre, R.S., outubro de 1997, resumo QI-05, publicado nos Anais do Encontro.
4. Márcia Martinelli, Maritana Farias, Annelise E. Gerbase, Valter Stefani, "Síntese da N-lauril-5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e complexação com o Ni(II)", Thema, Homens e Máquinas, Revista Tecnológica da Escola Técnica Federal de Pelotas, p. 52. Vol. 1, junho de 1997.

## **VIII. ANEXOS**

## Anexo 1: Ácido Láurico

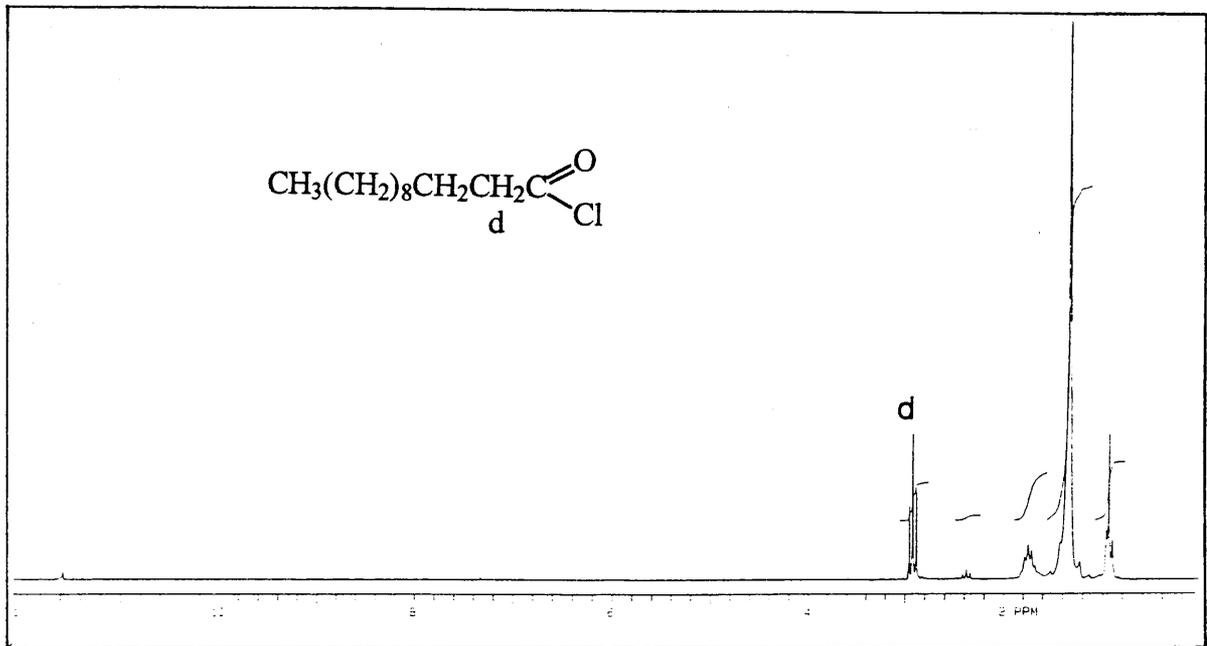


1.1 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido láurico em  $\text{CDCl}_3$ .

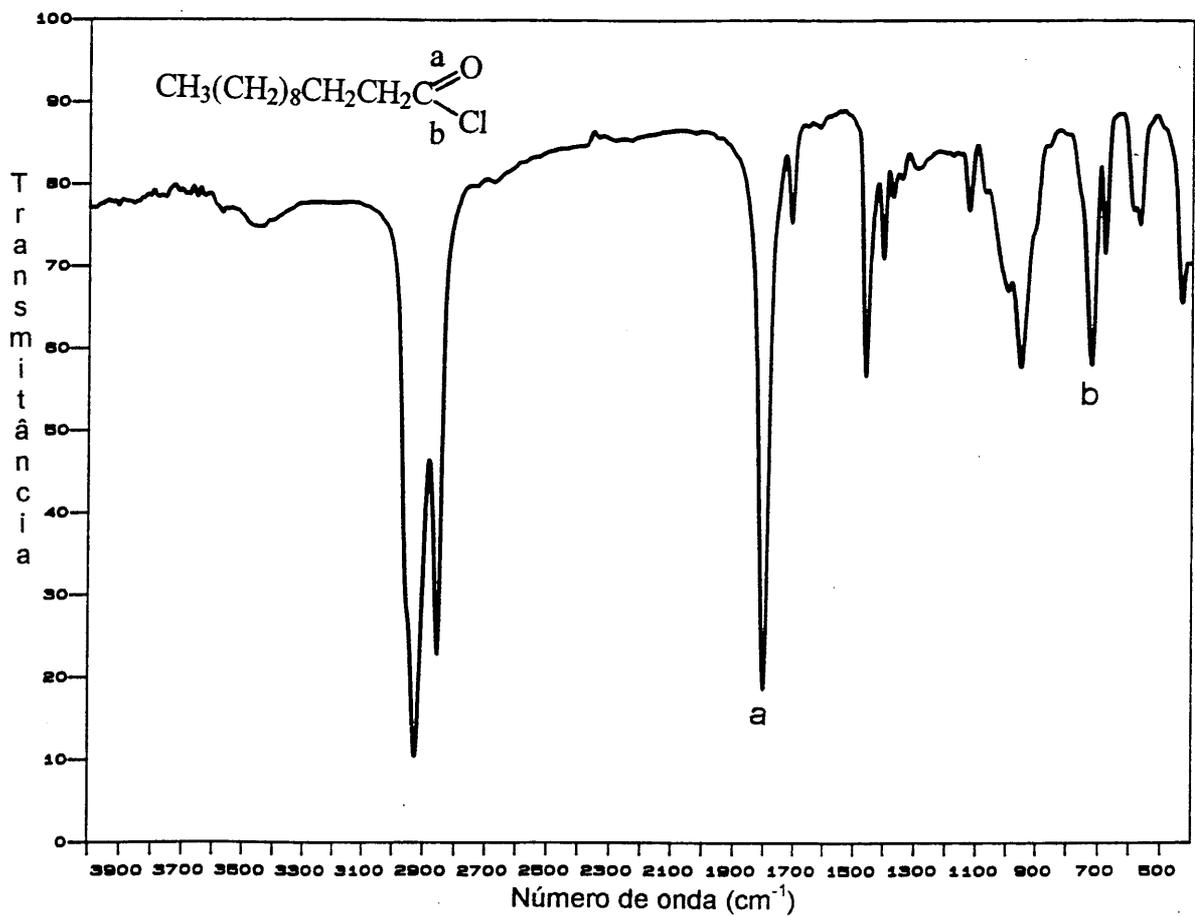


1.2 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do ácido láurico.

## Anexo 2: Cloreto de Laurila

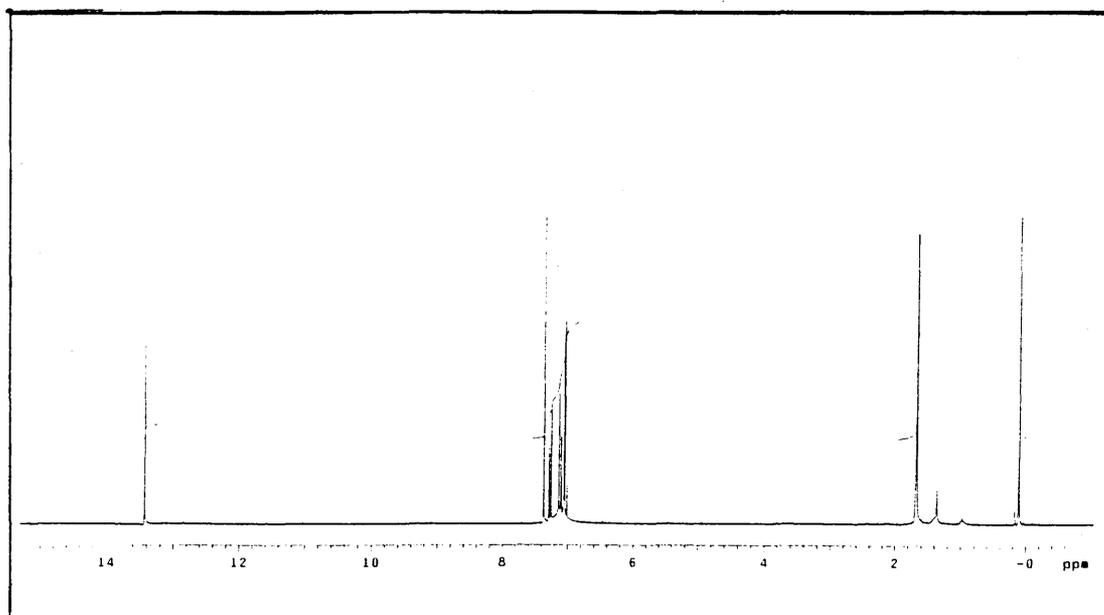


2.1 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do cloreto de laurila em  $\text{CDCl}_3$ .

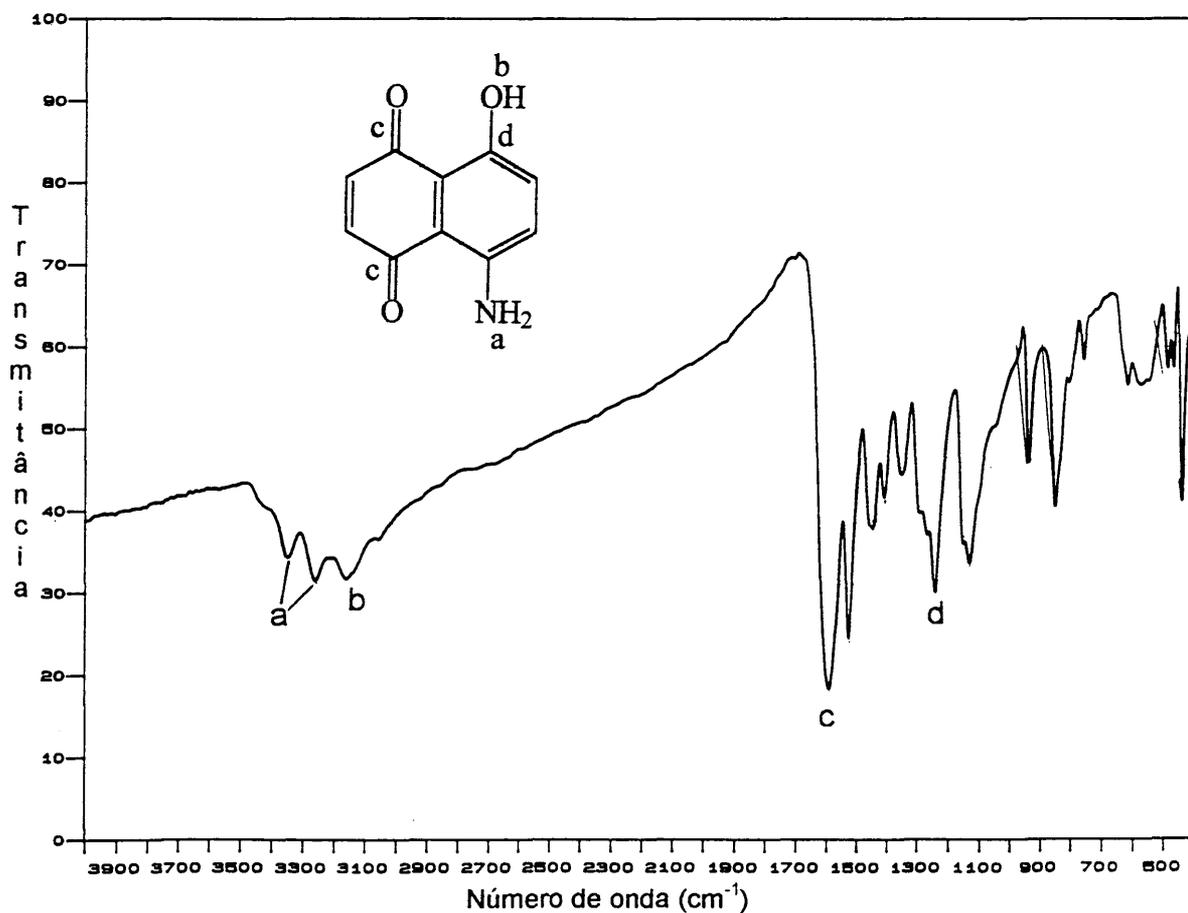


2.2 Espectro de infravermelho, em filme, do cloreto de laurila.

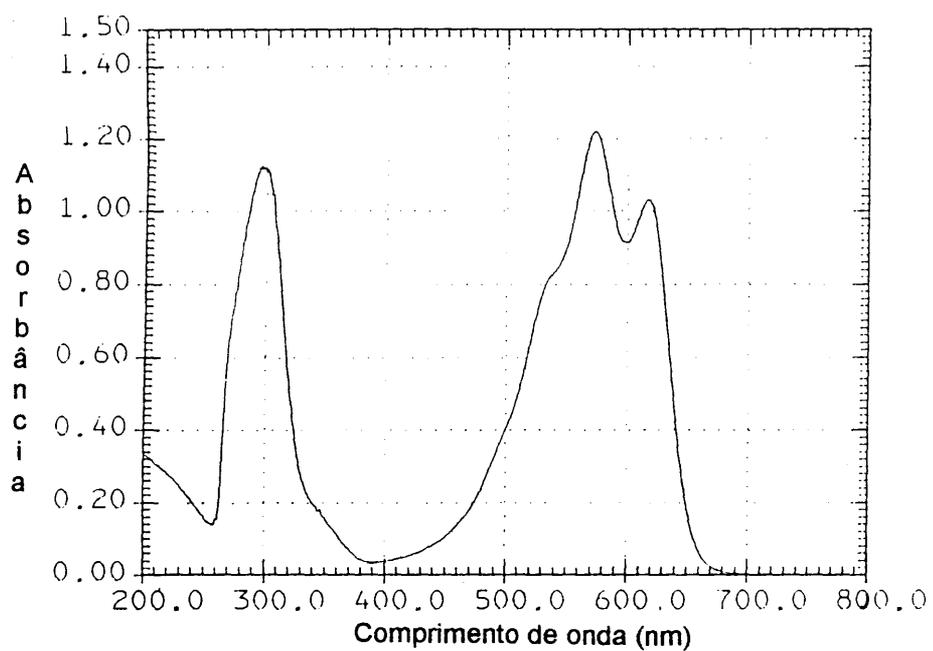
### Anexo 3: 5-amino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (1)



3.1 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (1) em  $\text{CDCl}_3$ .

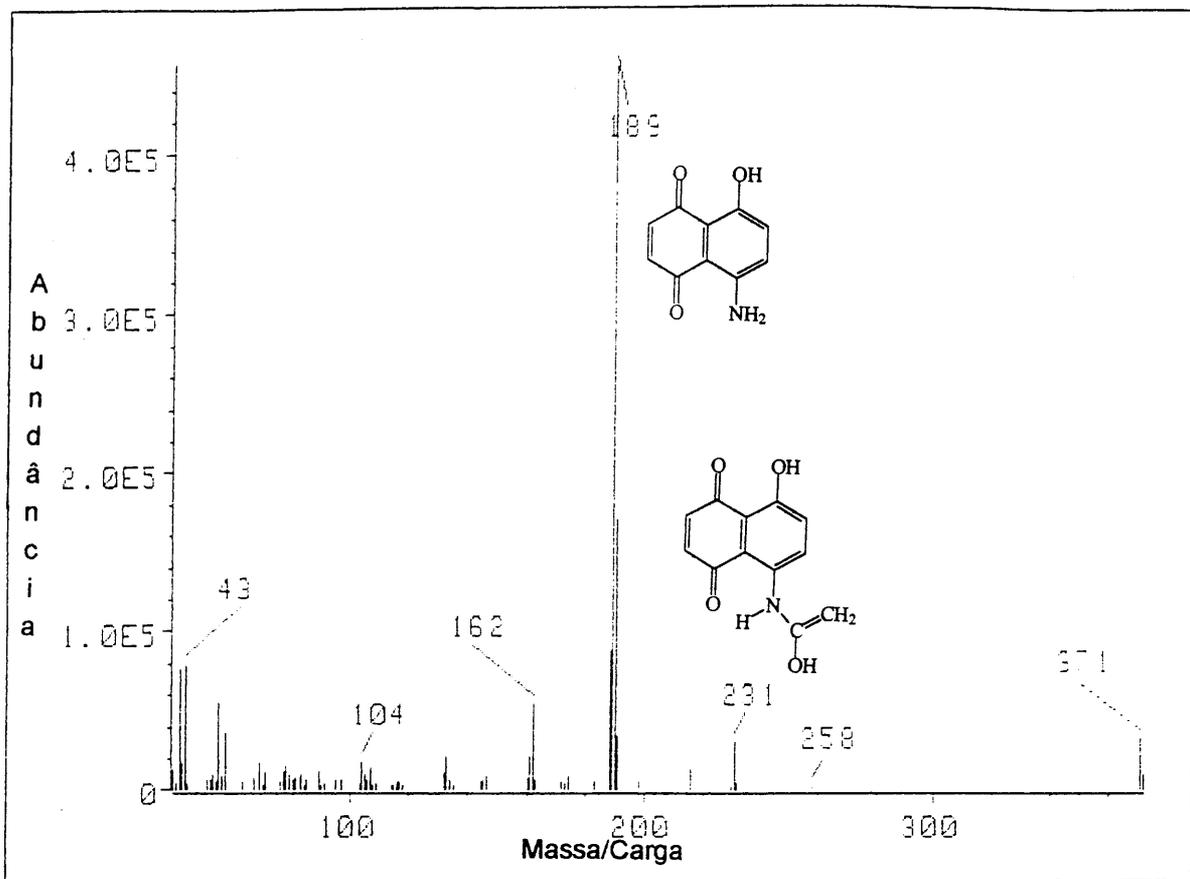


3.2 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do composto (1).

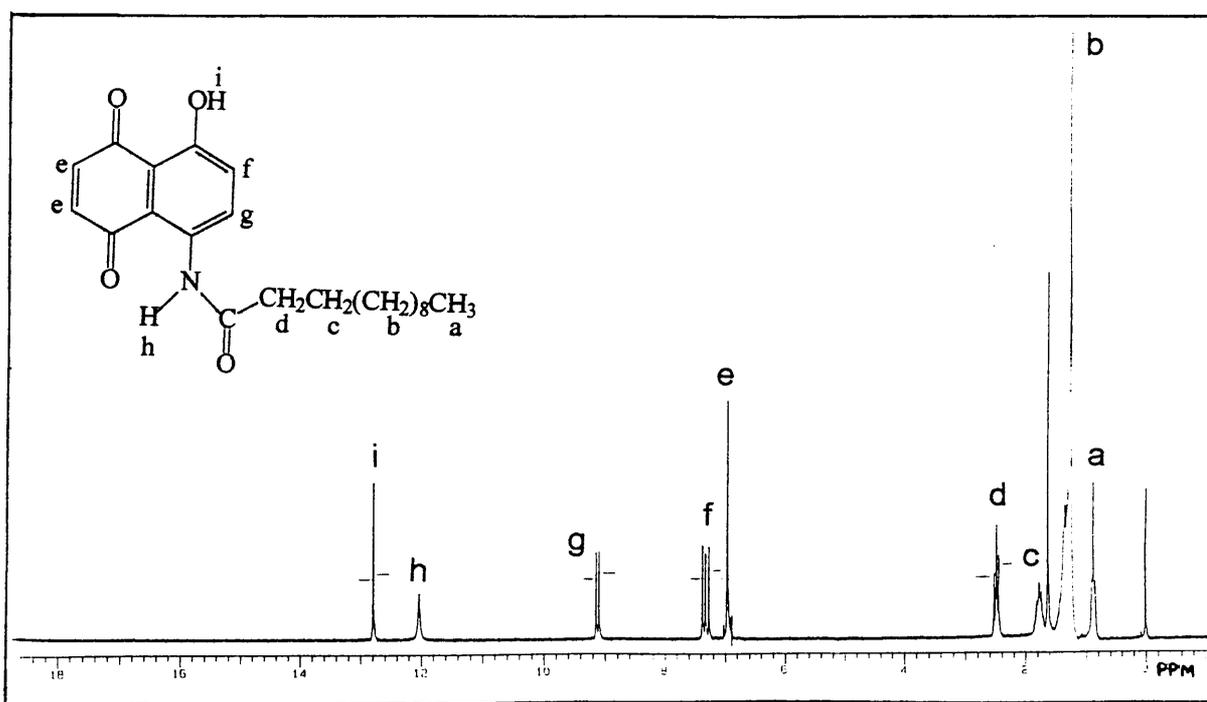


**3.3** Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  do composto **(1)**, em DMF.

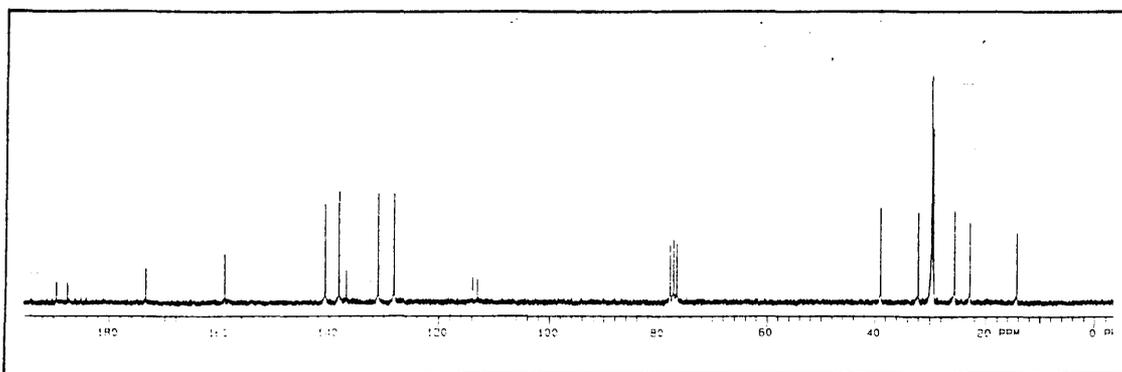
**Anexo 4: 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona (2)**



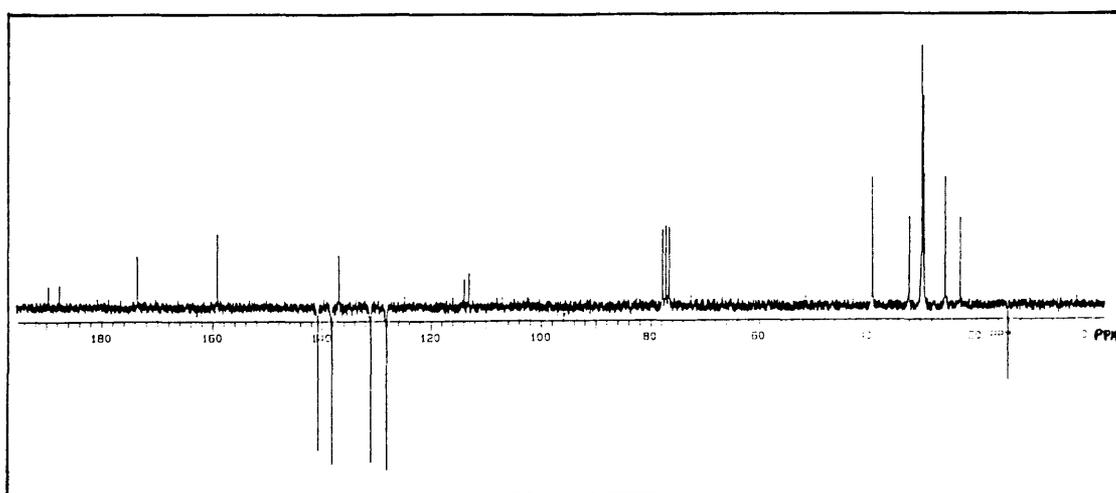
**4.1 Espectro de massas do composto (2)**



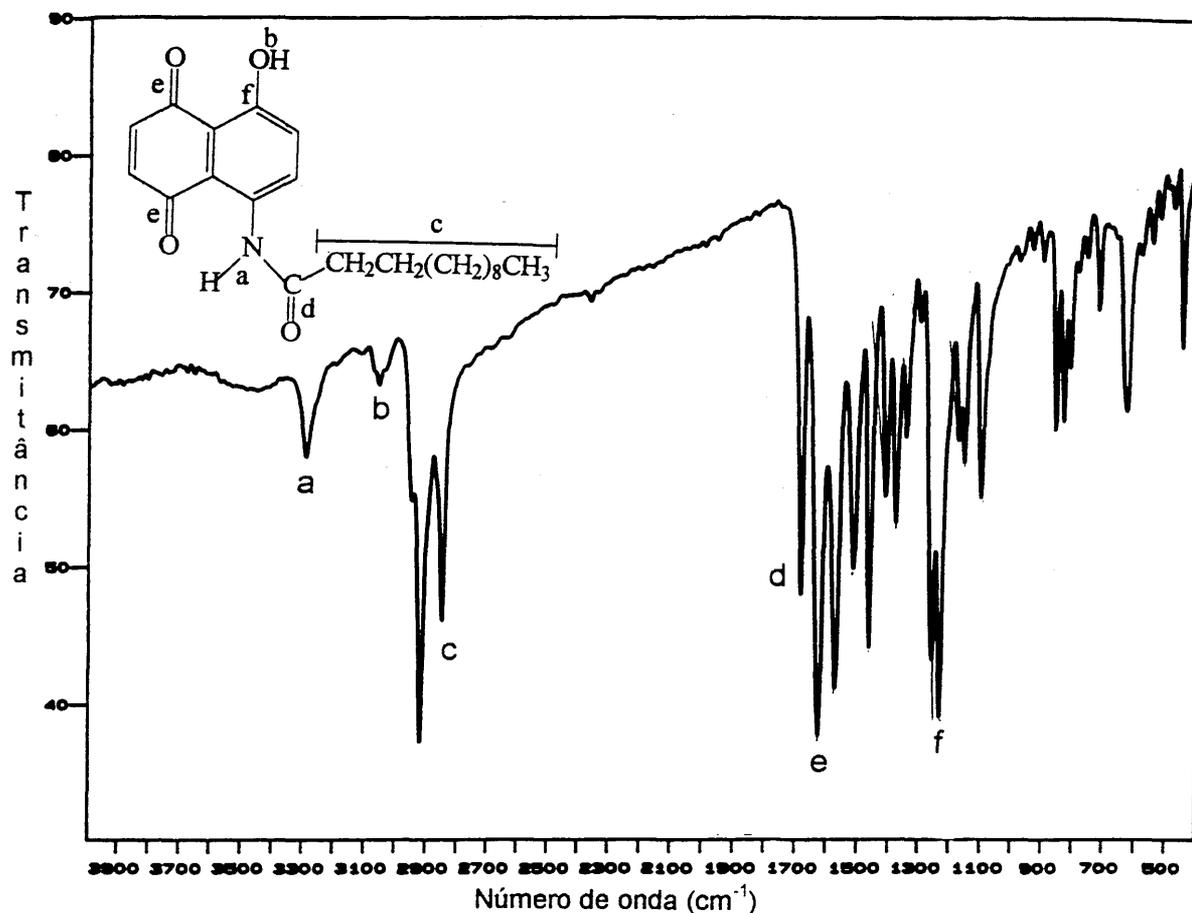
**4.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto (2) em CDCl<sub>3</sub>.**



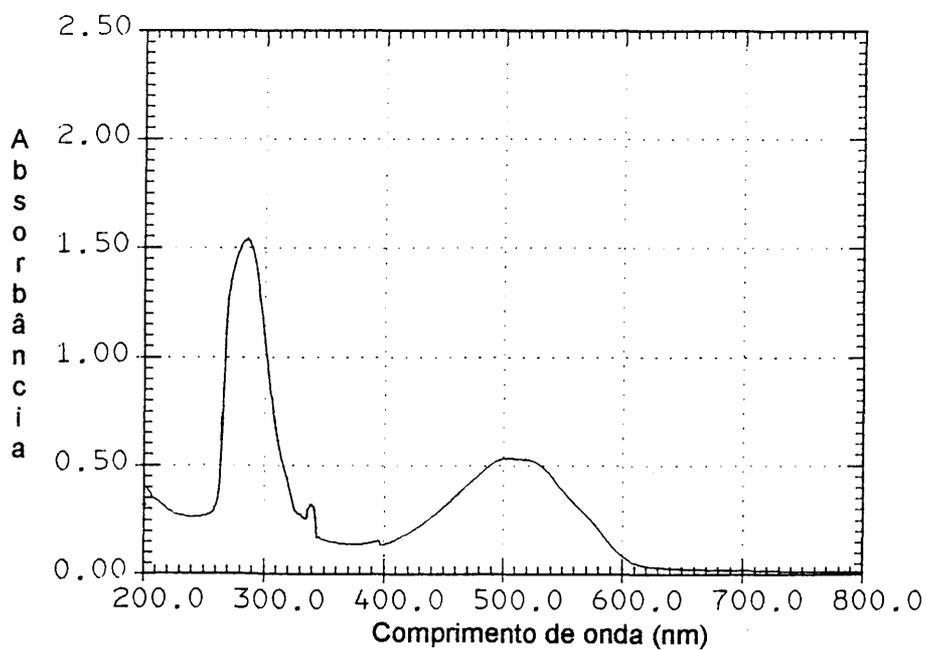
4.3 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (2) em  $\text{CDCl}_3$ .



4.4 Espectro de APT do composto (2) em  $\text{CDCl}_3$ .

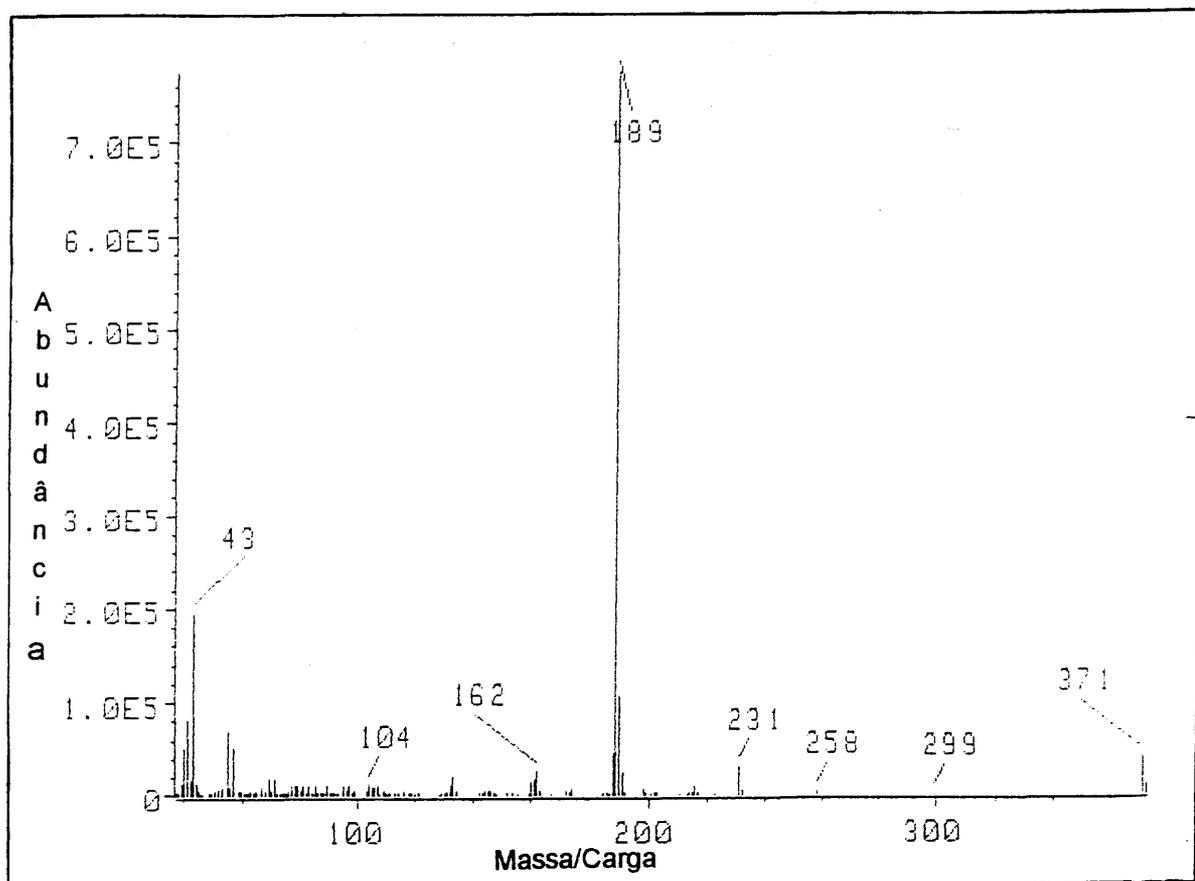


4.5 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do composto (2).

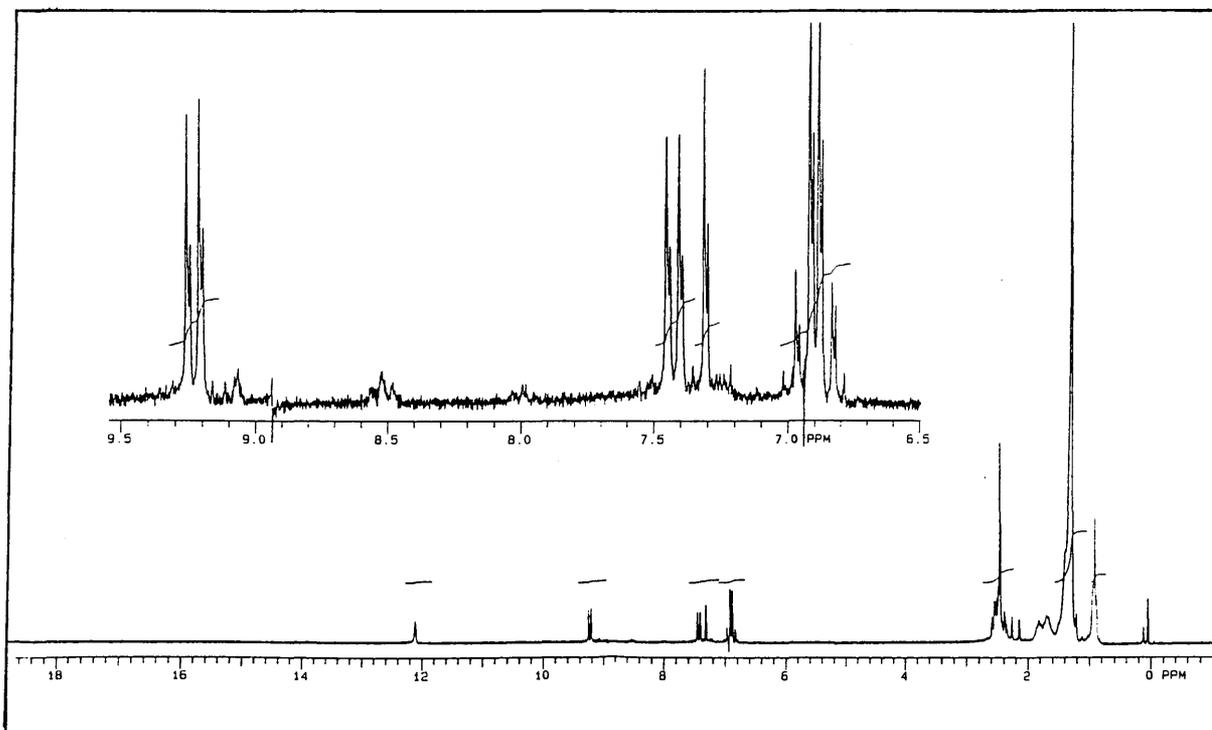


4.6 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  do composto (2), em DMF.

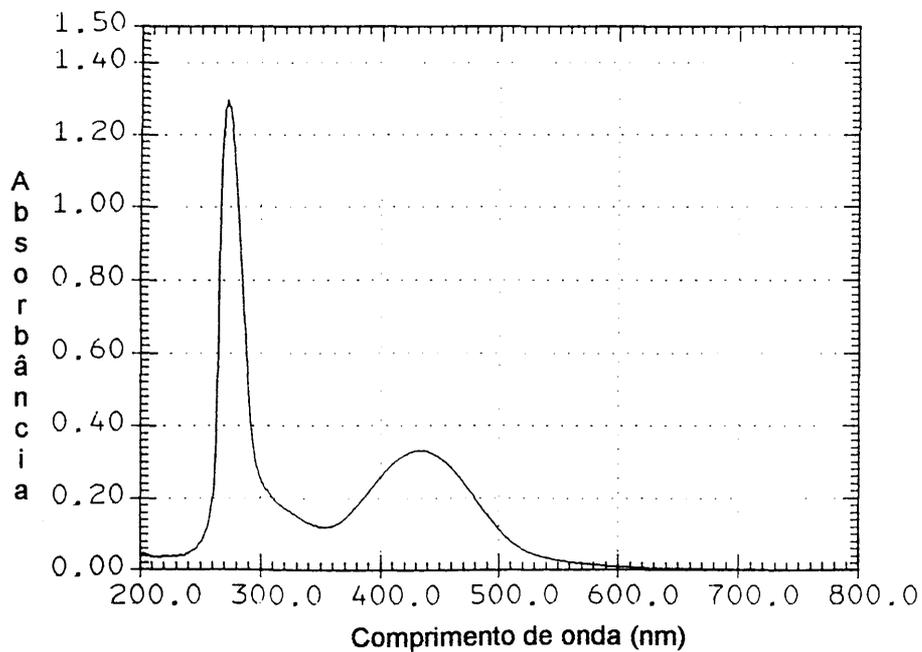
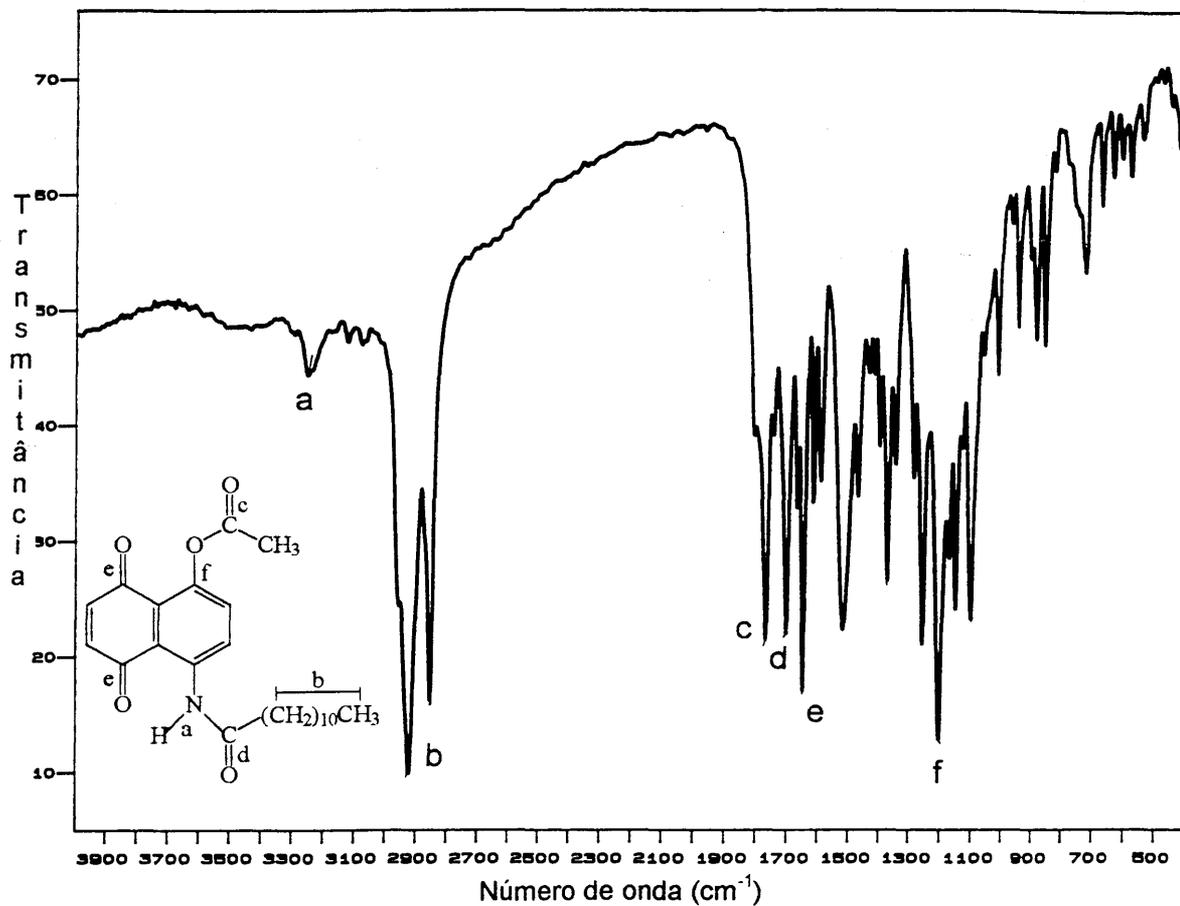
**Anexo 5: 5-laurilamino-8-acetóxi-1,4-naftoquinona (3)**



**5.1 Espectro de massas do composto (3).**

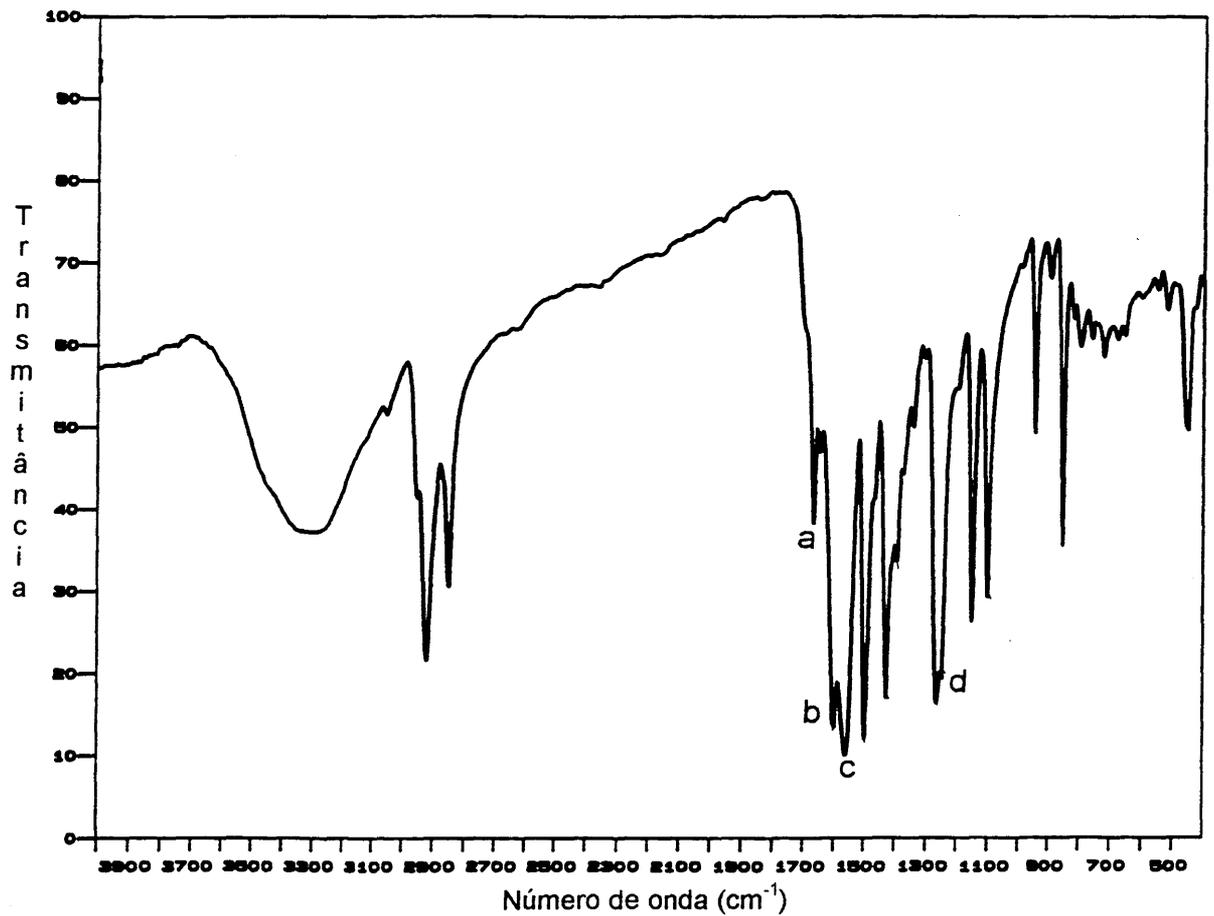
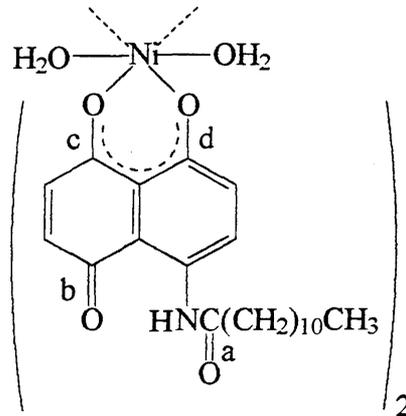


**5.2 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (3) em  $\text{CDCl}_3$ .**

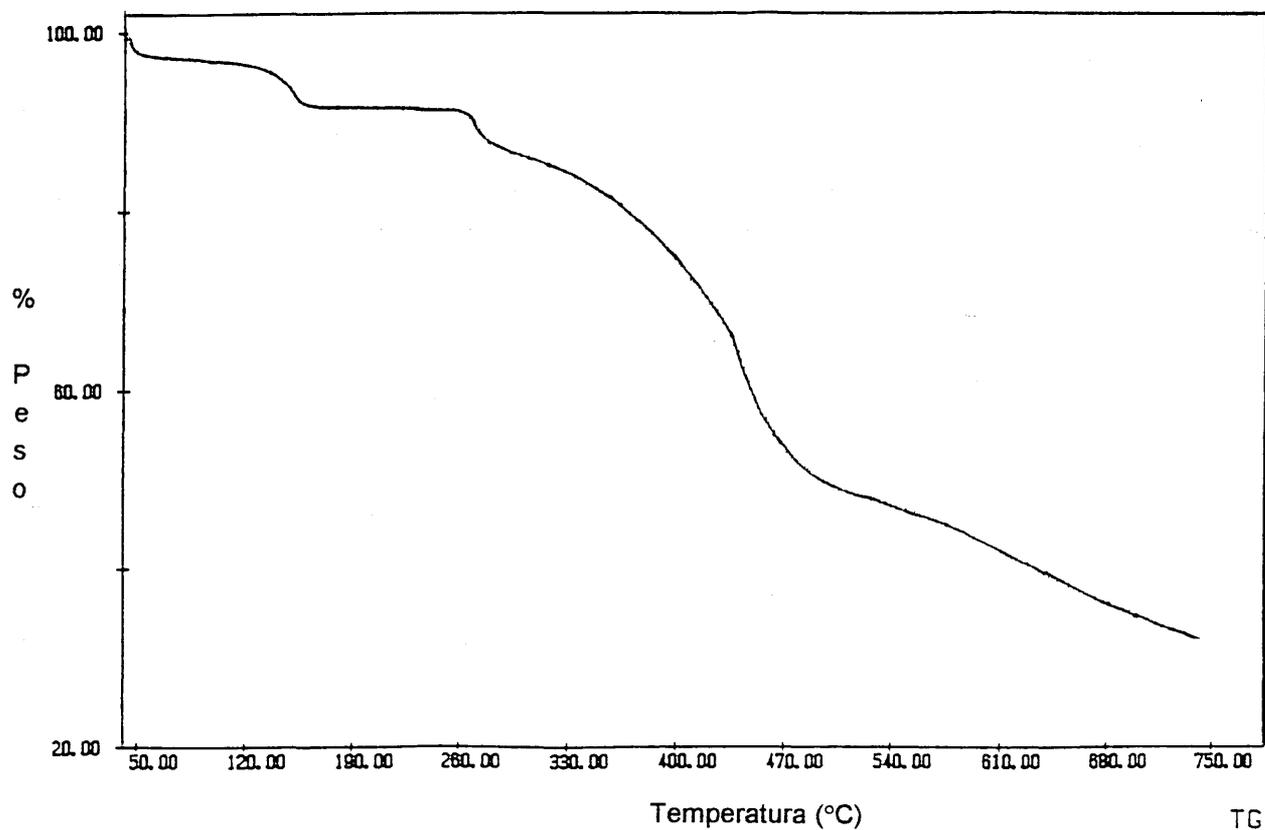


## Anexo 6: Complexos do composto (2)

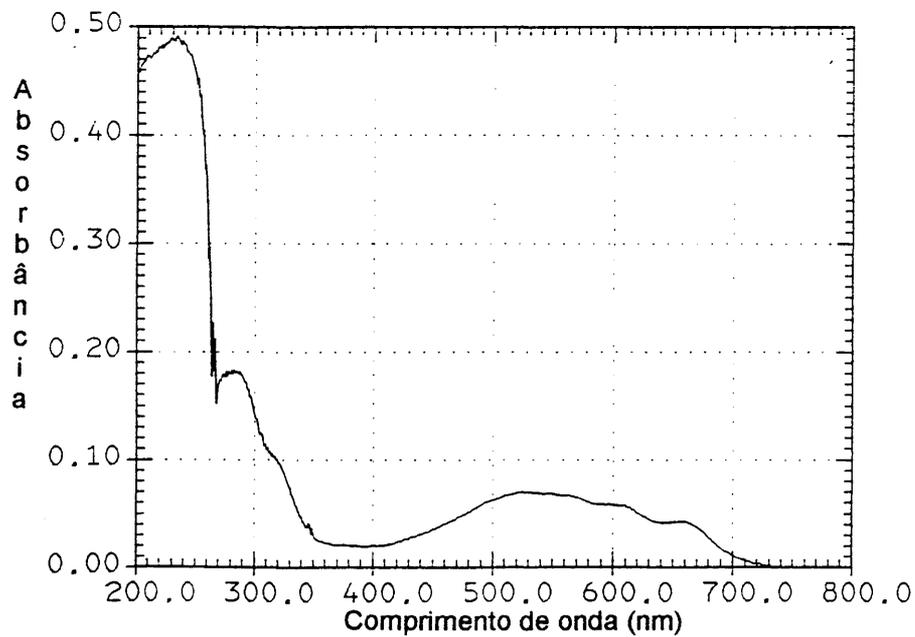
### 6.1 Complexo de Níquel (II) (4)



6.1.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Níquel (II) (4).

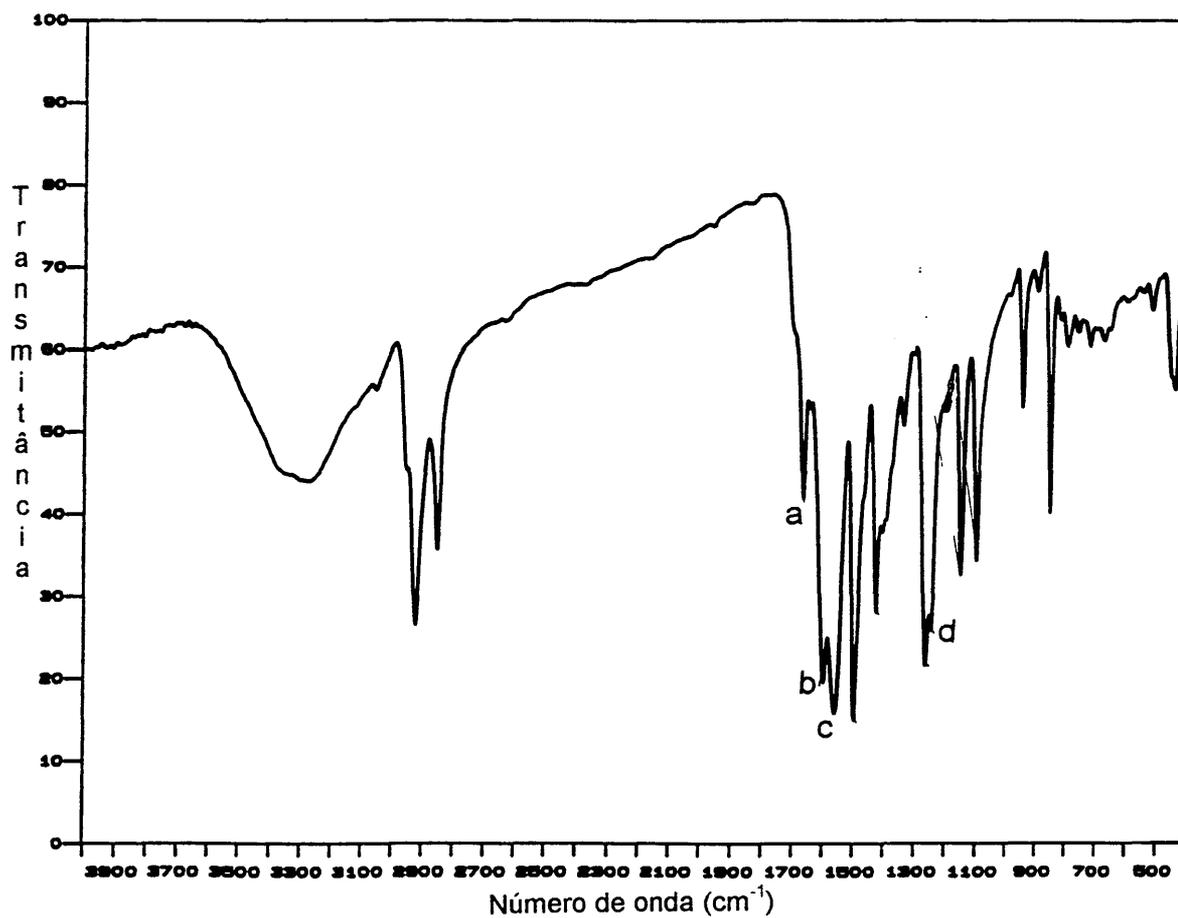
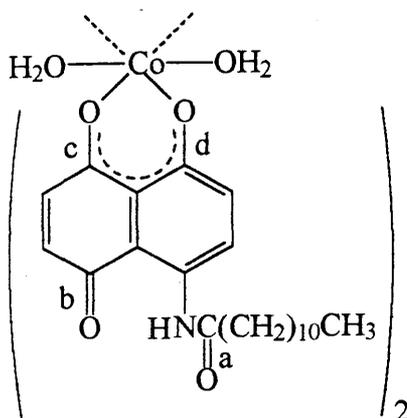


6.1.2 Curva termogravimétrica do complexo de Níquel (II) (4), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.

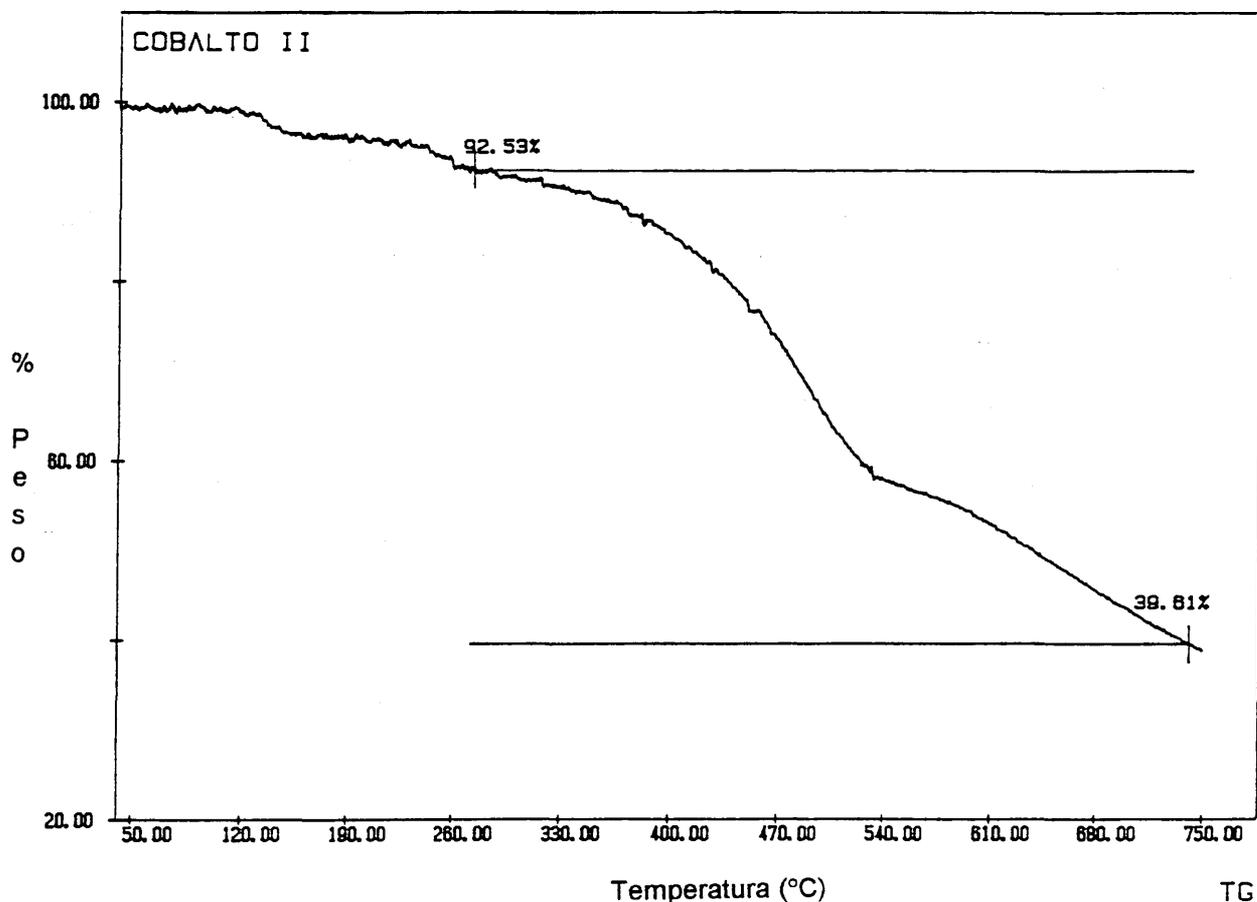


6.1.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Níquel (II) (4), em DMF.

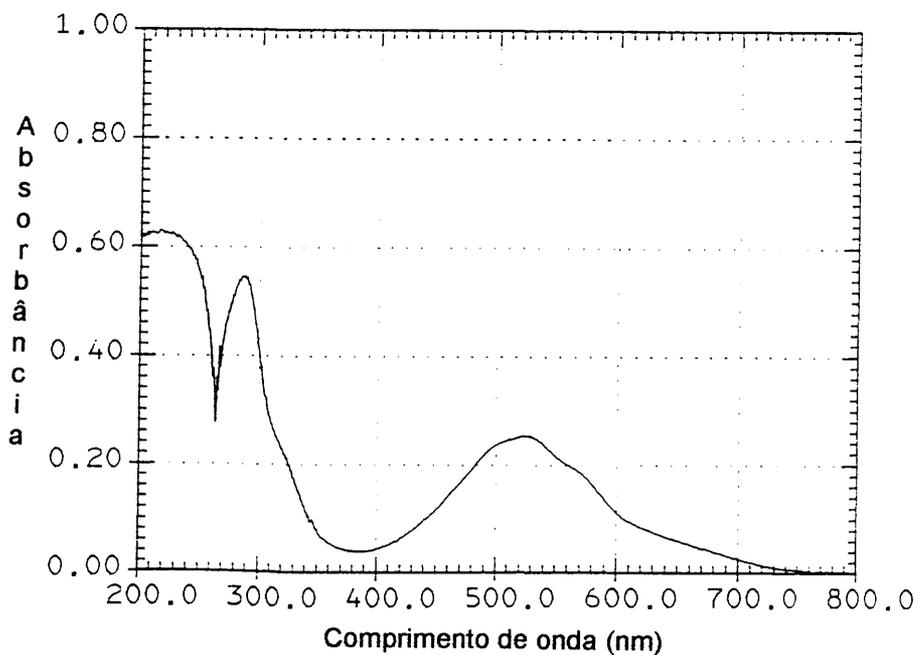
## 6.2 Complexo de Cobalto (II) (5)



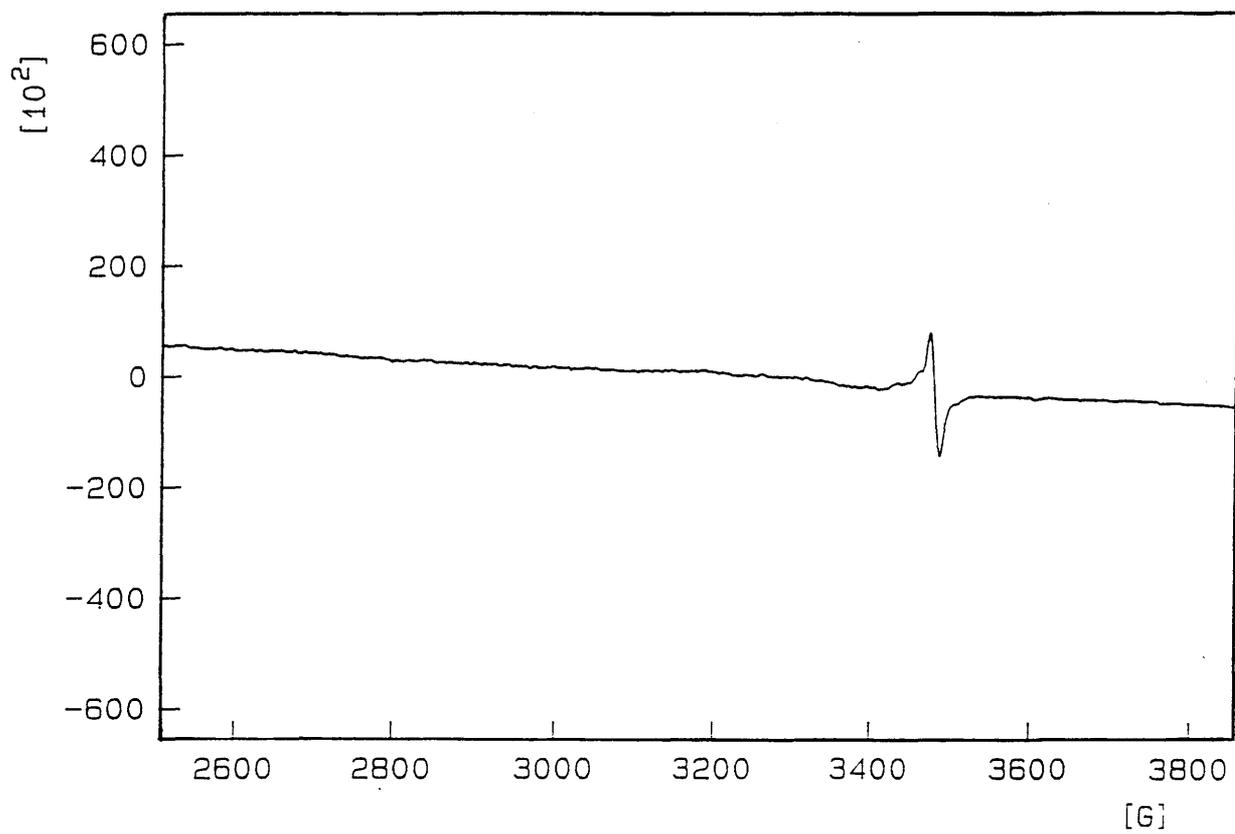
6.2.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Cobalto (II) (5).



6.2.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cobalto (II) (5), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.

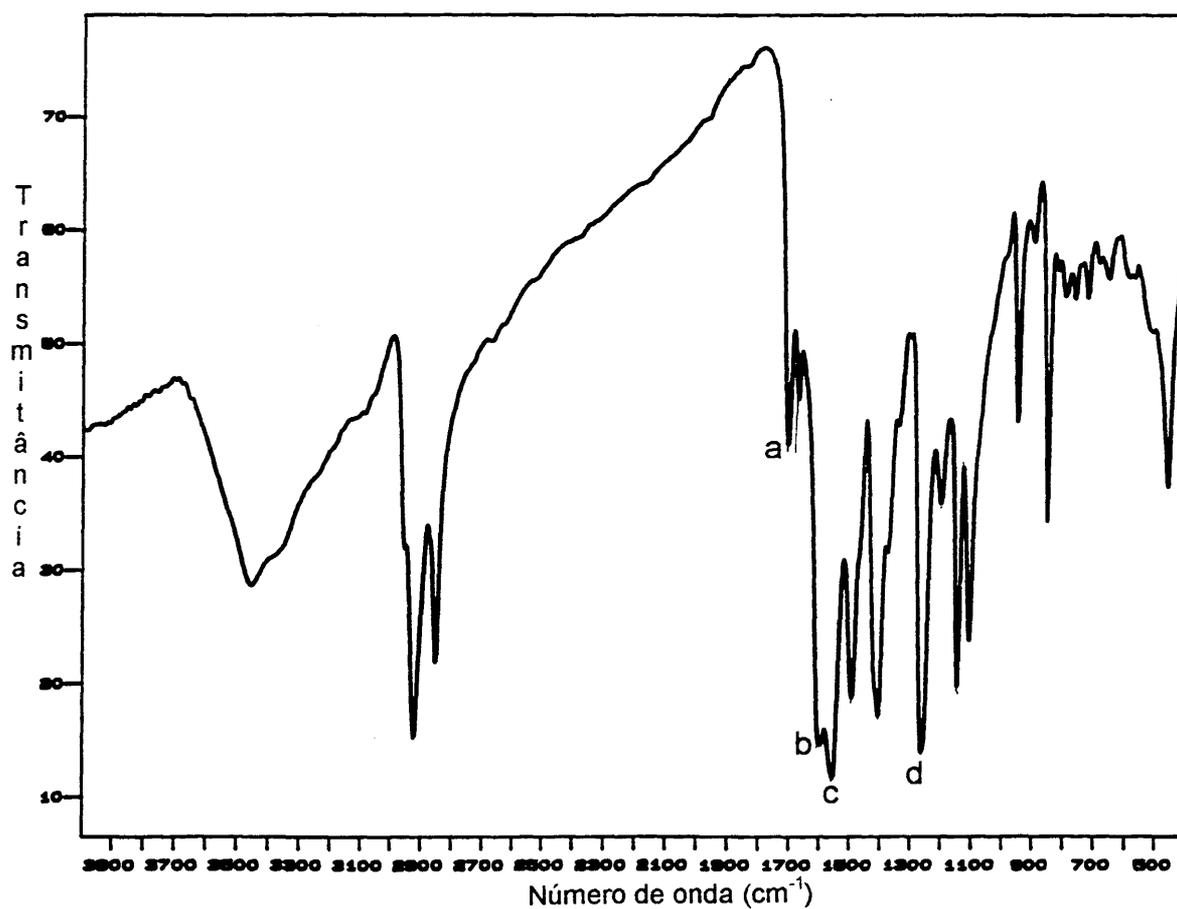
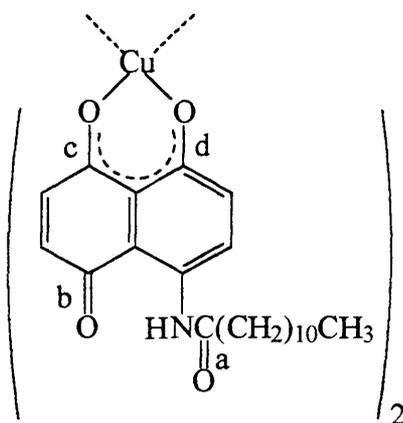


6.2.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Cobalto (II) (5), em DMF.

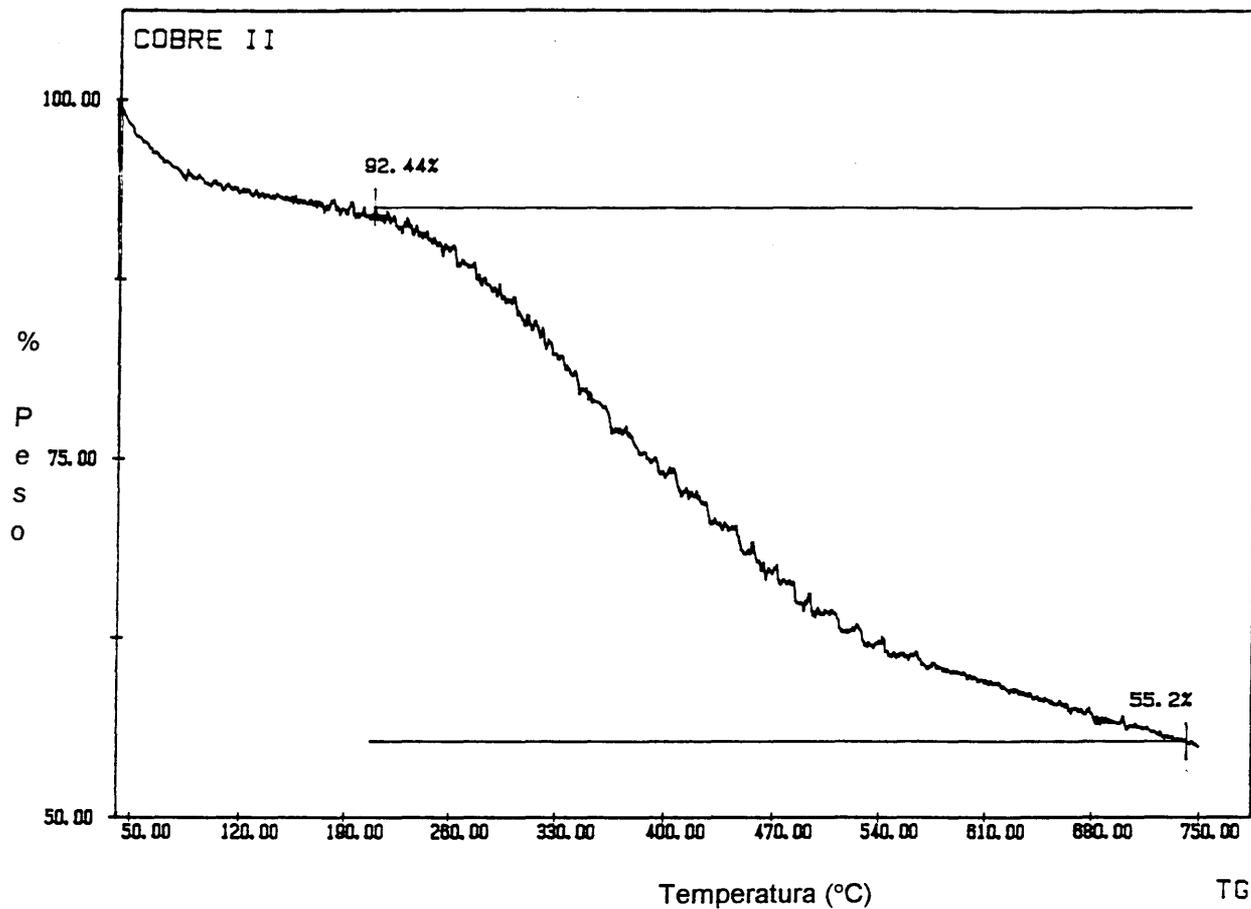


**6.2.4** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cobalto (II) (5).

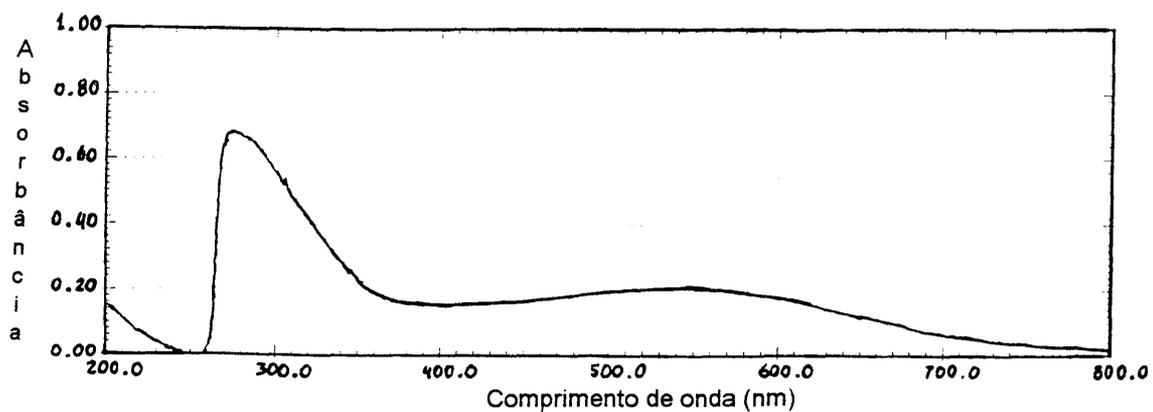
### 6.3 Complexo de Cobre (II) (6)



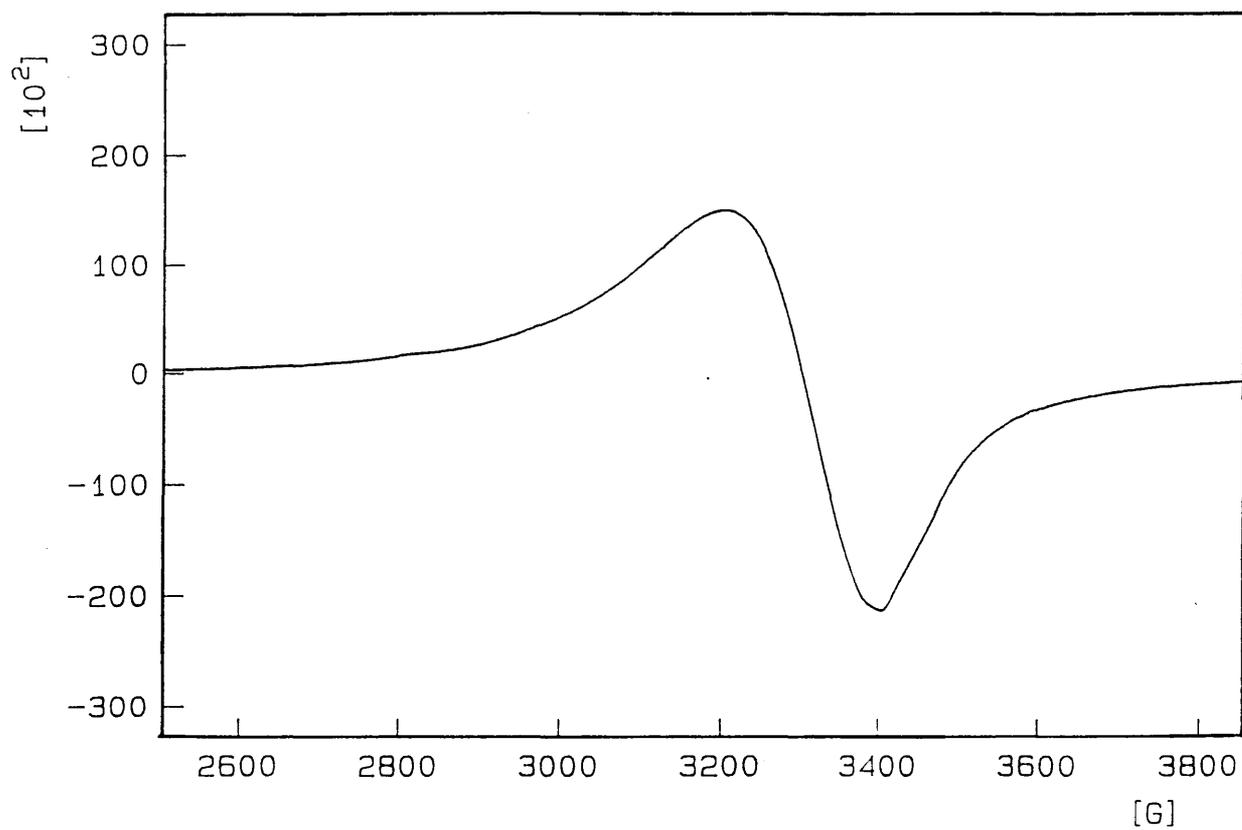
6.3.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Cobre (II) (6).



6.3.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cobre (II) (6), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.

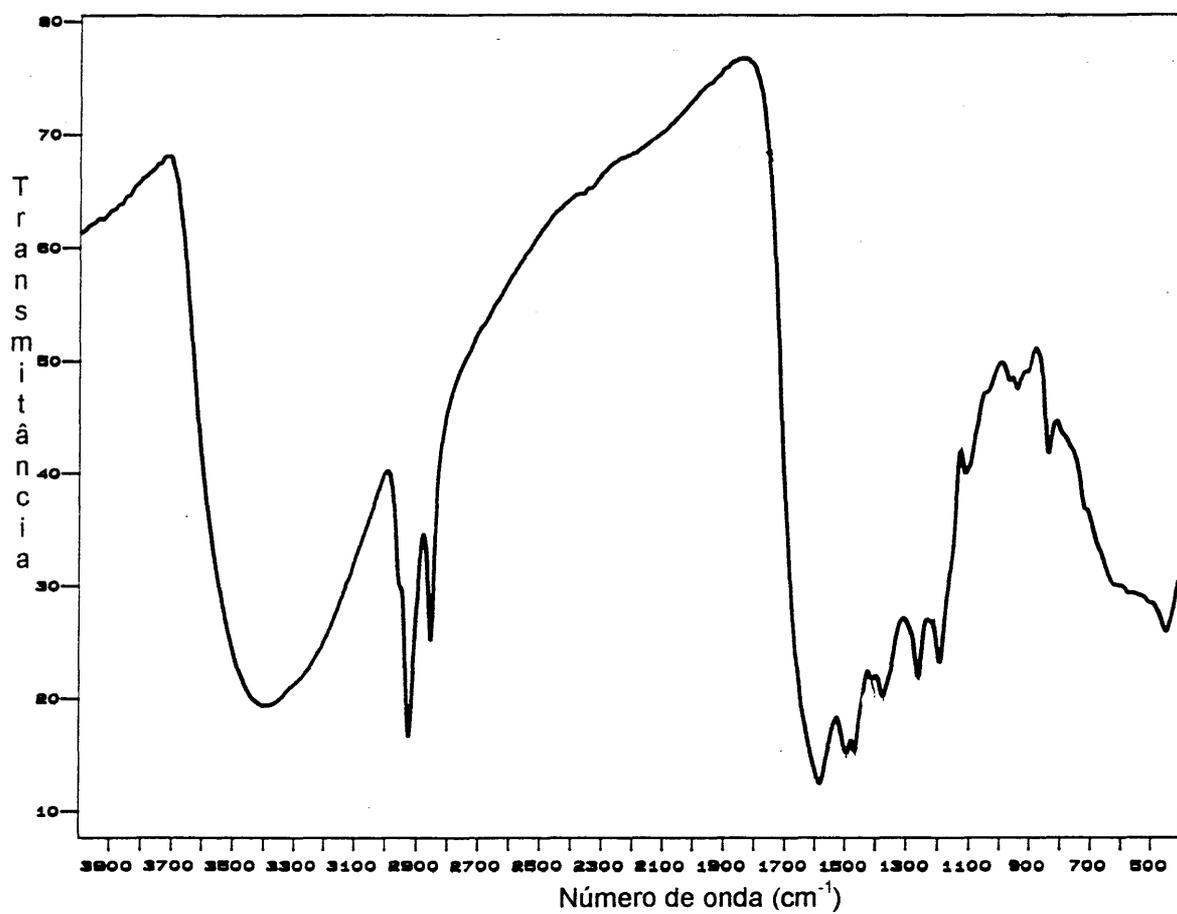


6.3.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Cobre (II) (6), em DMF.

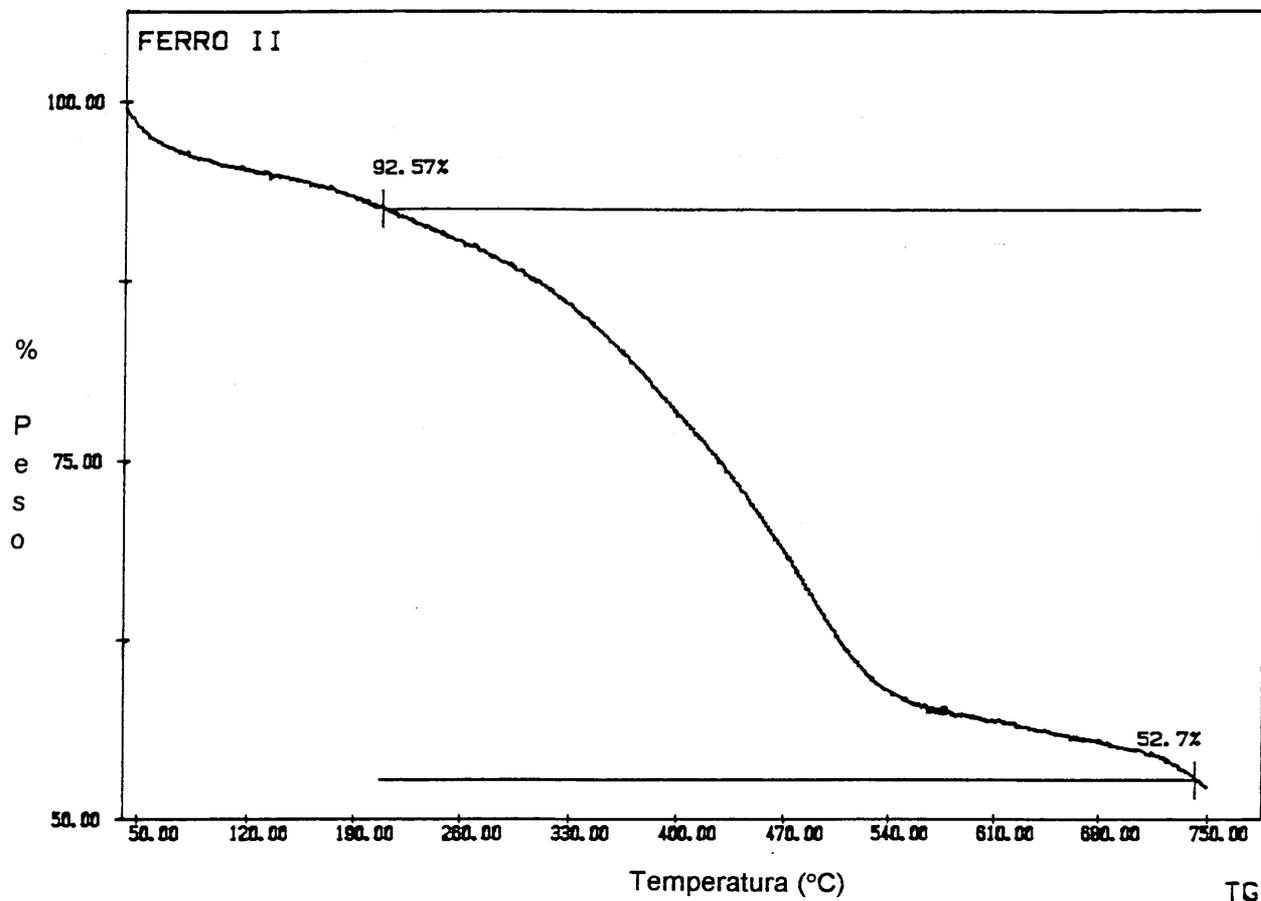


**6.3.4** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cobre (II) **(6)**.

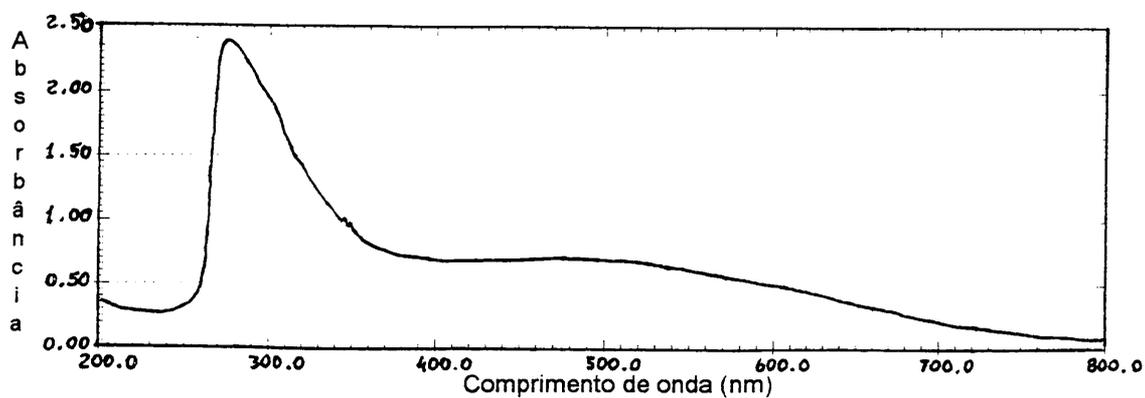
## 6.4 Complexo de Ferro (II) (7)



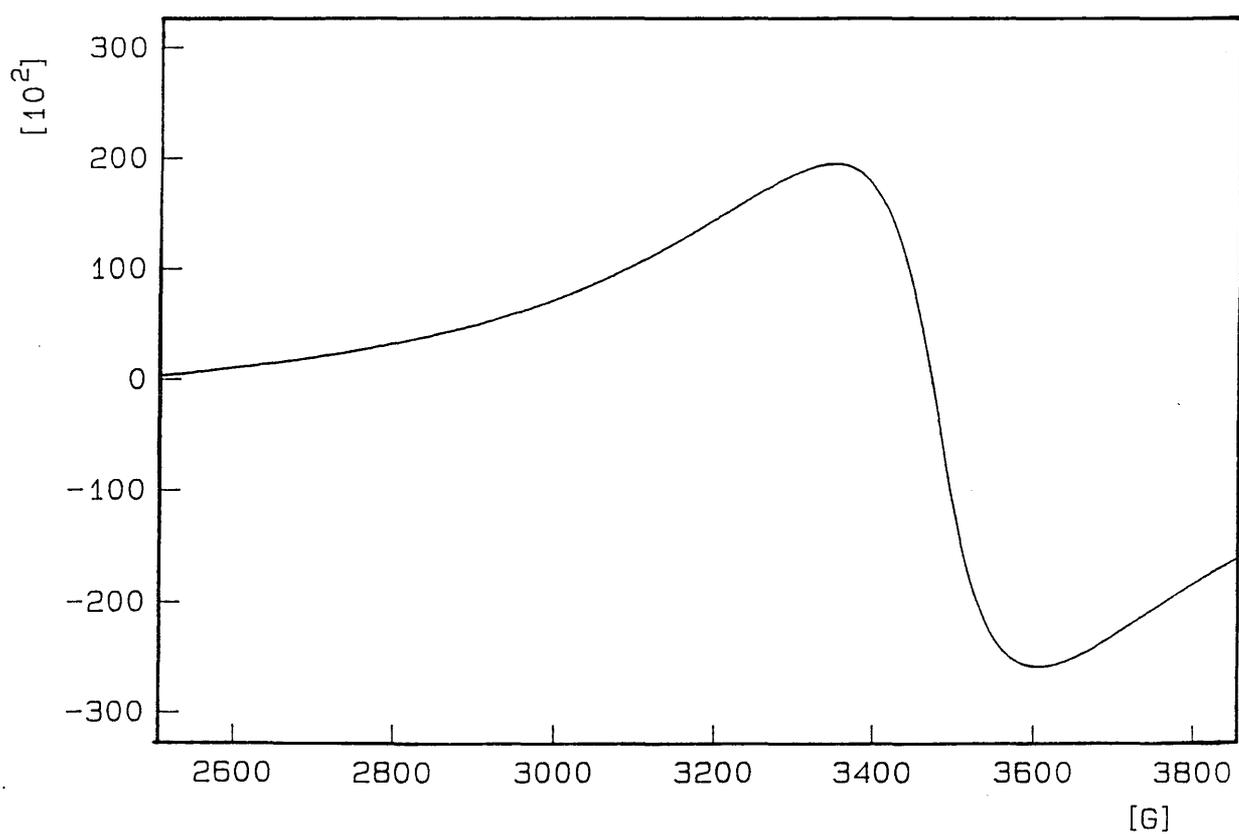
6.4.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Ferro (II) (7).



6.4.2 Curva termogravimétrica do complexo de Ferro (II) (7), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.

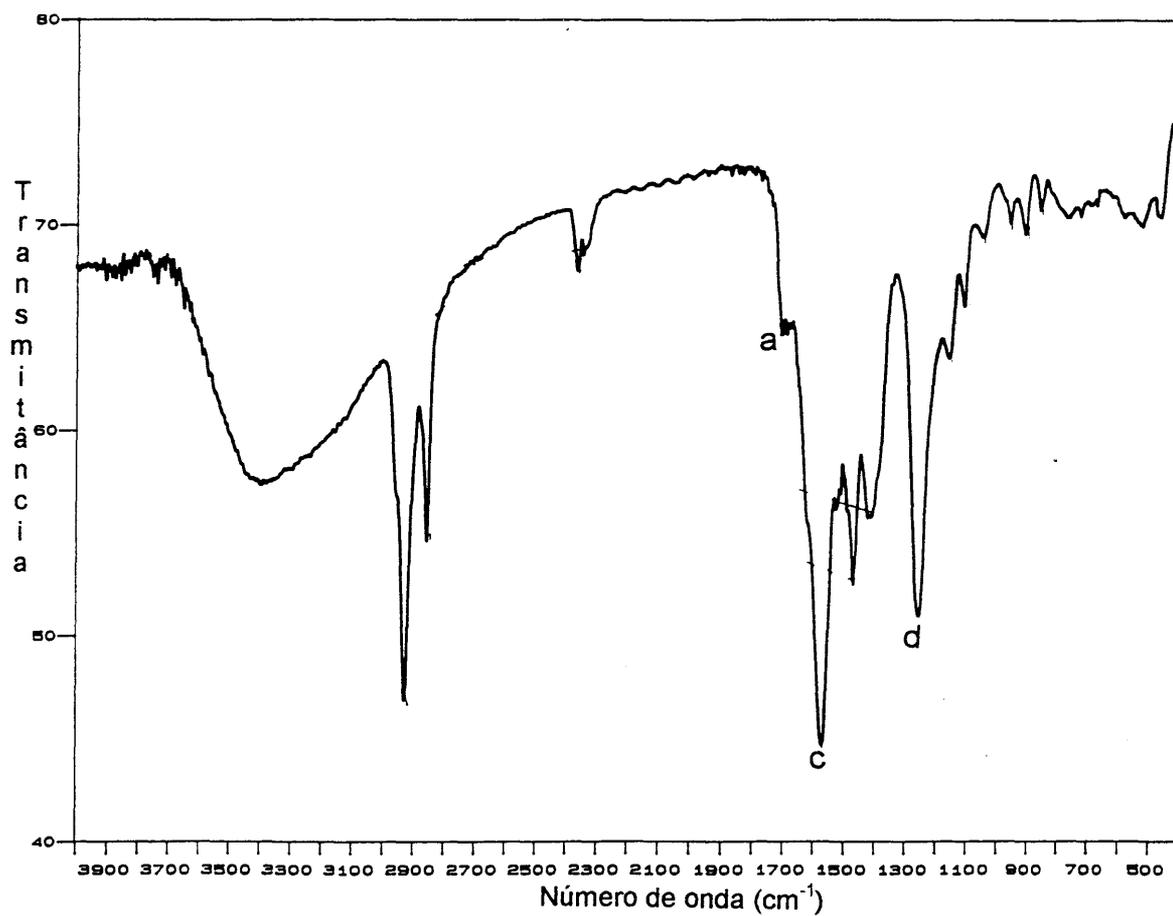
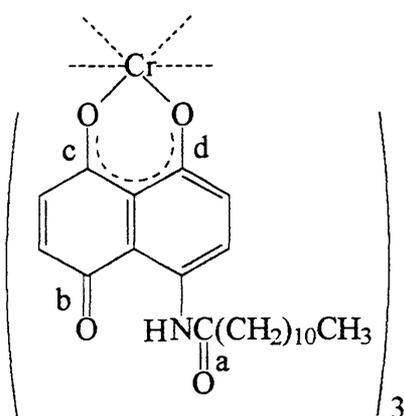


6.4.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Ferro (II) (7), em DMF.

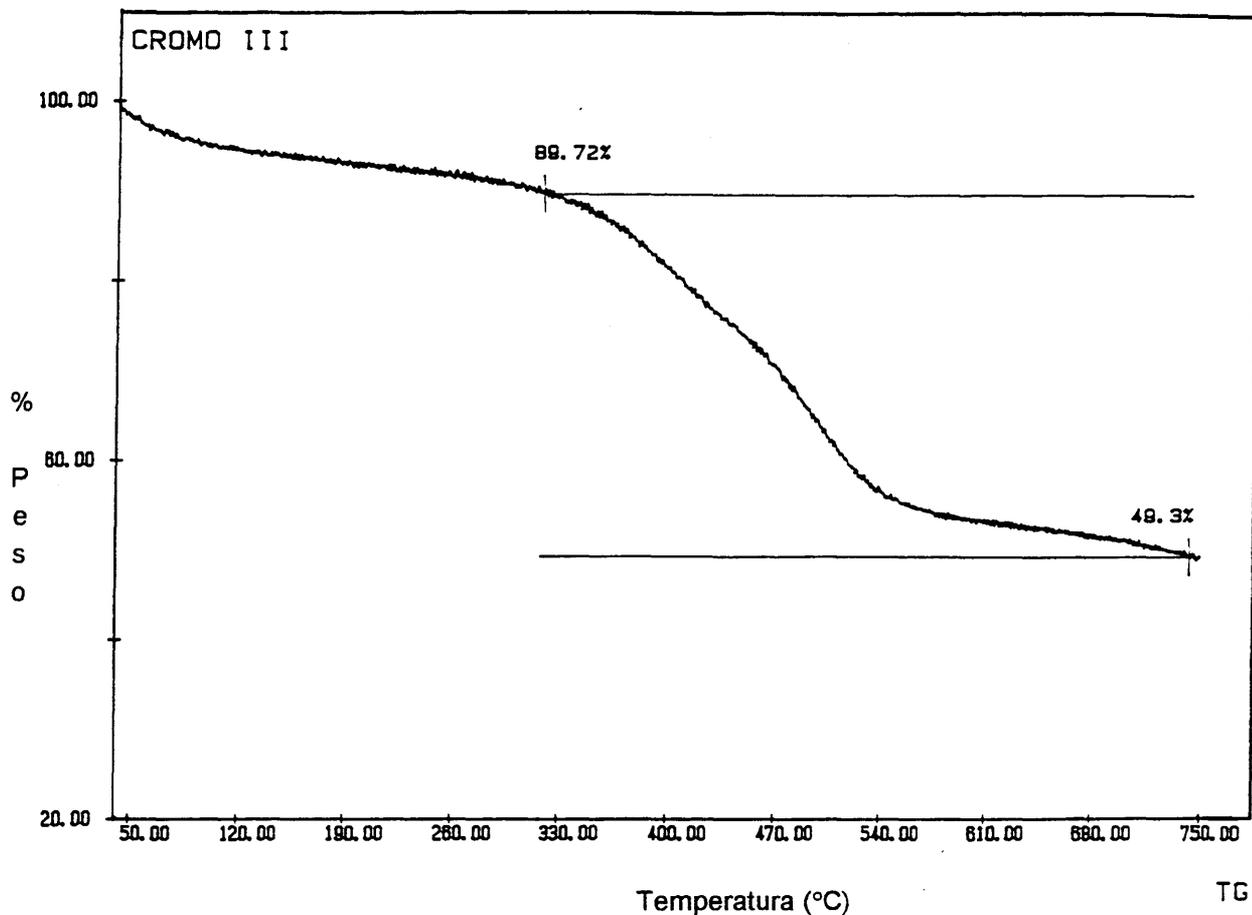


**6.4.4** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Ferro (II) (7).

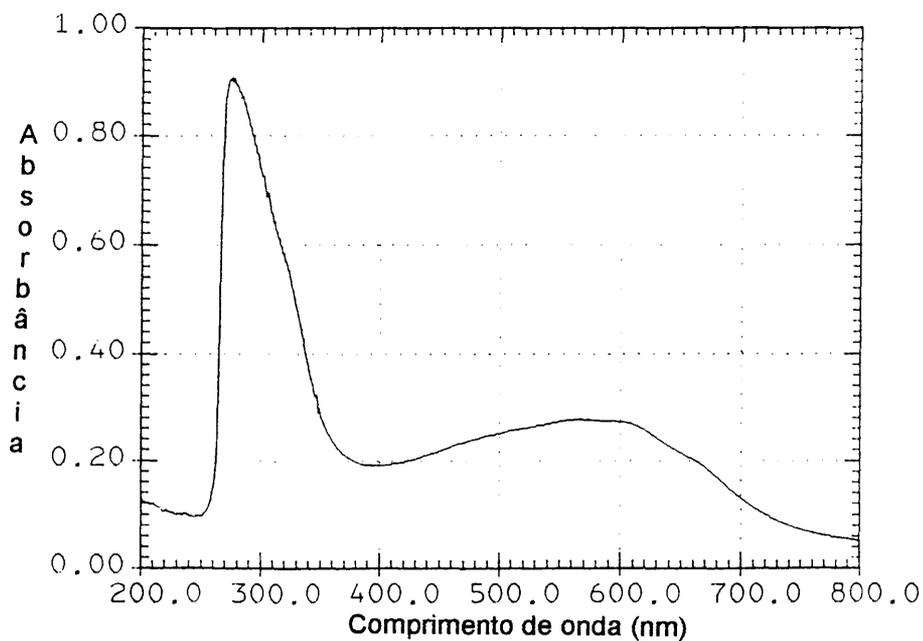
## 6.5 Complexo de Cromo (III) (8)



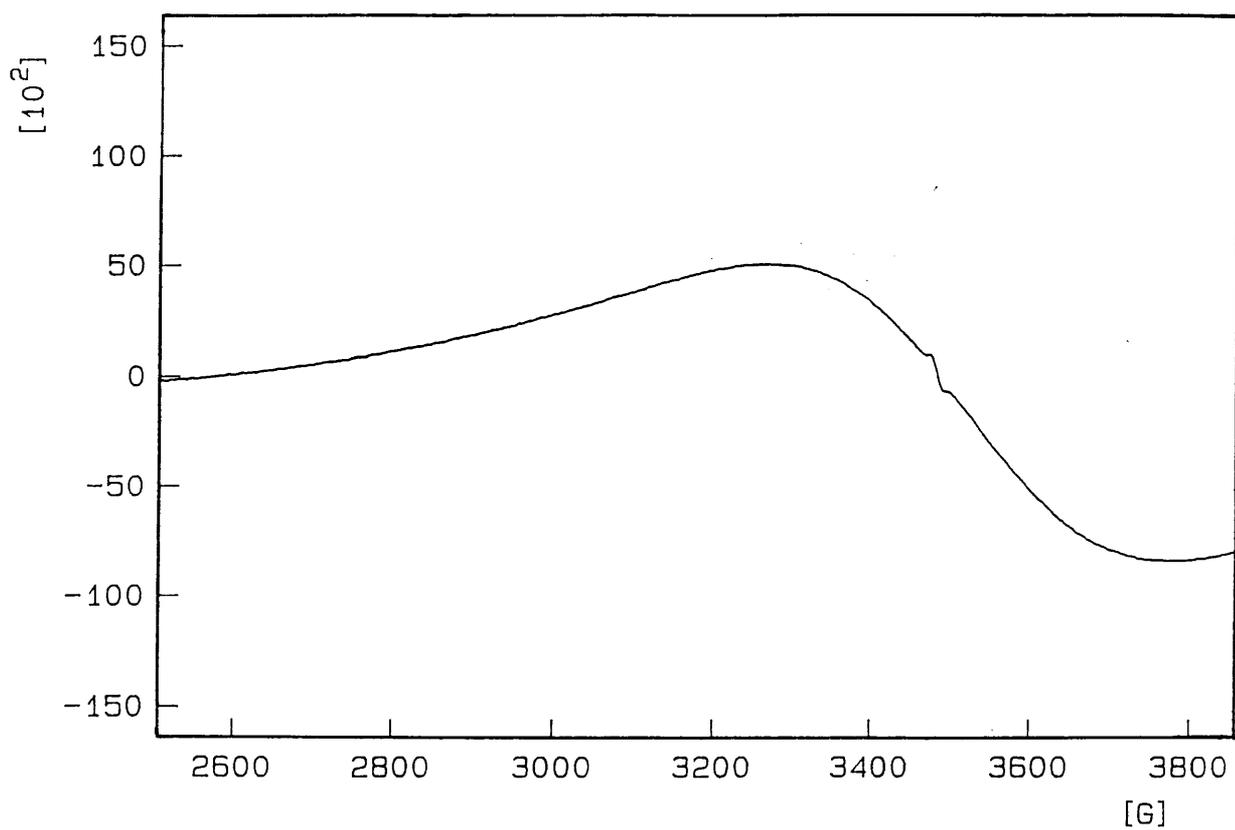
6.5.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Cromo (III) (8).



6.5.2 Curva termogravimétrica do complexo de Cromo (III) (8), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.

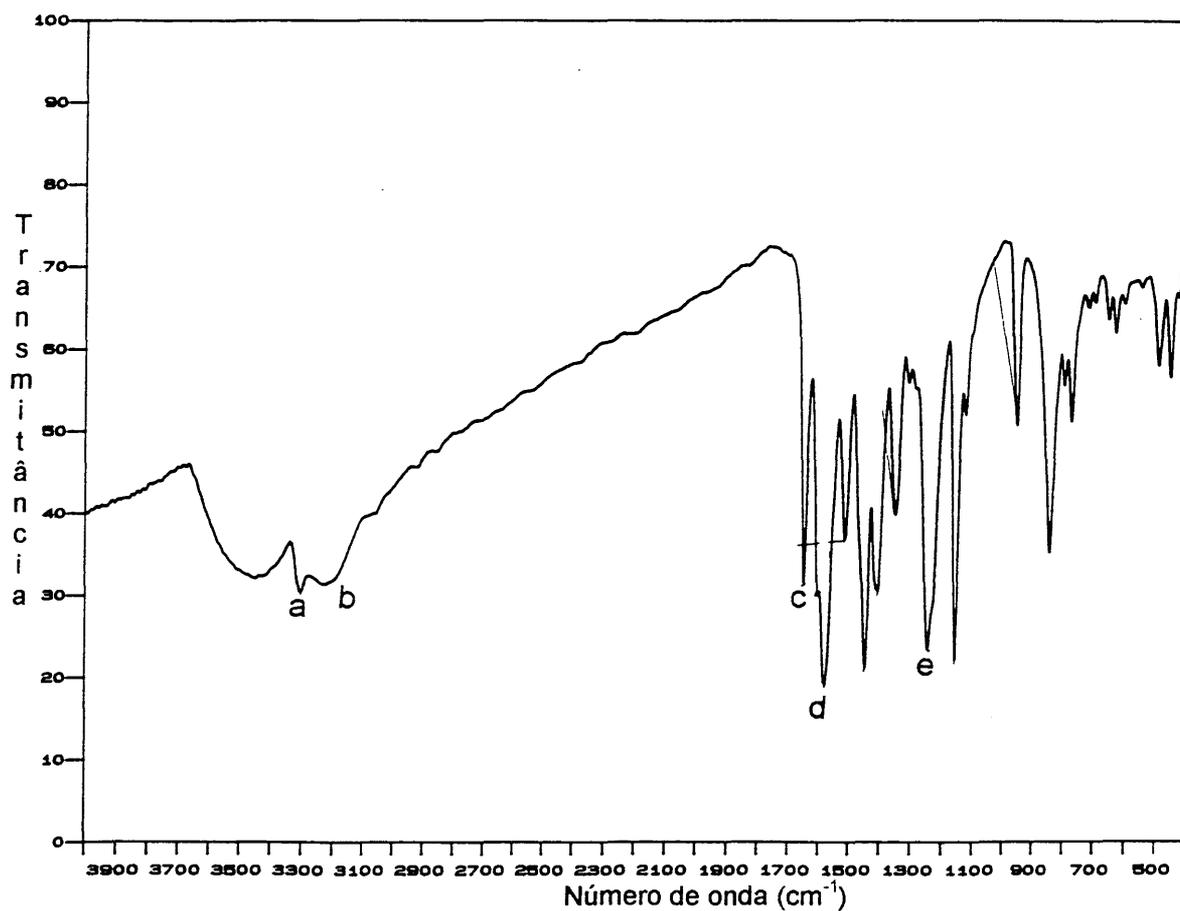
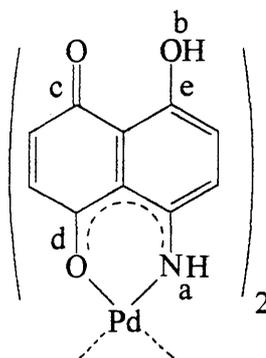


6.5.3 Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Cromo (III) (8), em DMF.

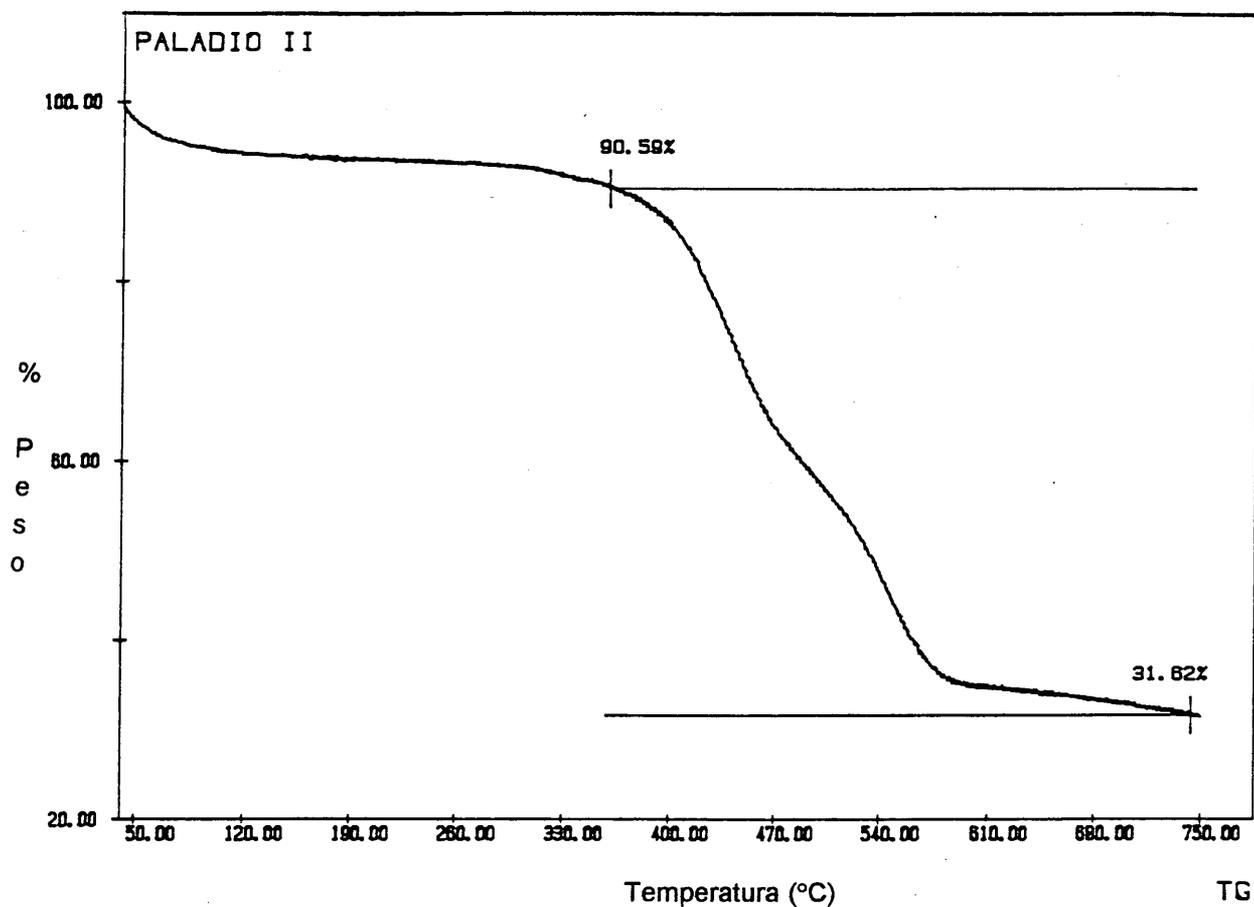


**6.5.4** Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do complexo de Cromo (III) (8).

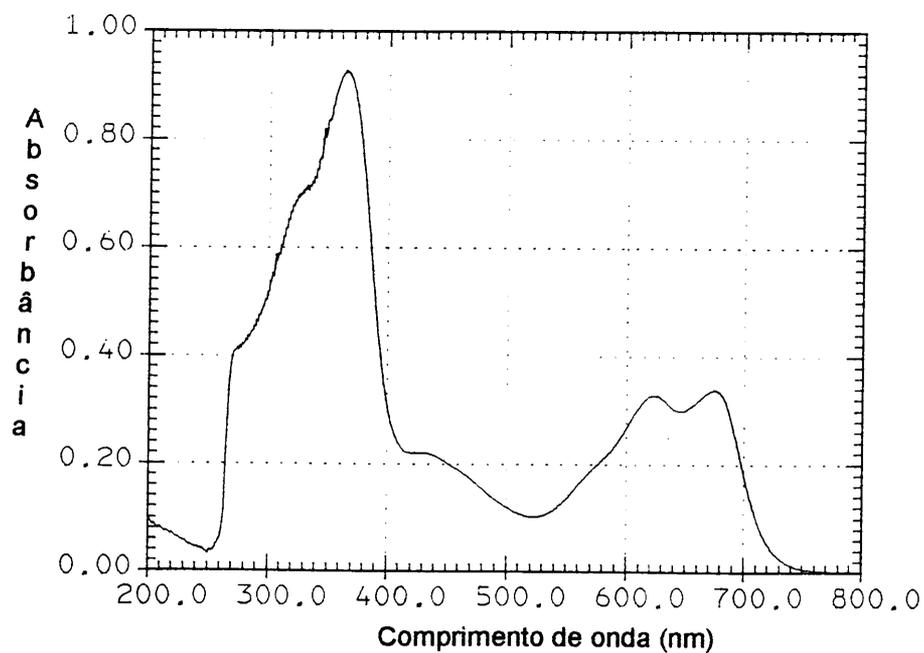
## Anexo 7: Complexo de Paládio (II) (9).



7.1 Espectro de infravermelho, em pastilhas de KBr, do Complexo de Paládio (II) (9).



**7.2** Curva termogravimétrica do complexo de Paládio (II) (**9**), de 50-750°C, ao ar sintético e seco.



**7.3** Espectro de UV-Vis de uma solução de concentração  $\cong 1 \times 10^{-3} \text{M}$  do complexo de Paládio (II) (**9**), em DMF.