

Rota Verde para Síntese de Derivado Terpiridínico Substituído

Jonnatan J. dos Santos (IC), Juliano A. Bonacin (PQ)*, Sérgio H. Toma (PQ), Koiti Araki (PQ) e Henrique E. Toma (PQ). *jbonacin@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brasil.

Palavras Chave: terpiridina, química verde, síntese sem solvente.

Introdução

A síntese de ligantes polipiridínicos funcionalizados é de extrema importância para o desenvolvimento da química de coordenação, supramolecular e nanotecnologia. O desenvolvimento tecnológico deve estar aliado ao desenvolvimento sustentável dos recursos empregados.

Com esse objetivo é apresentado nesse trabalho uma rota rápida e simples de síntese do derivado terpiridínico *MeS-terpy* (4'-(4-metil-tio)fenil-2,2':6',2''-terpiridina) que emprega o mínimo de solventes orgânicos, reagentes e recursos energéticos¹, frente à outras rotas clássicas de síntese desses compostos terpiridínicos^{2,3}.

Resultados e Discussão

Foram adicionados em um almofariz 4,0 mL de 4-metil-tiobenzaldeído, 1,14 g de NaOH_(seco) e 6,47 mL de 4-acetil-piridina. Após 15 minutos de mistura manual em um almofariz, observa-se a formação de um produto viscoso e de coloração escura (composto dicarbonílico). É formado um intermediário α - β insaturado a partir de um ataque nucleofílico do derivado piridínico na carbonila do aldeído. Em seguida outra molécula do derivado piridínico ataca nucleofilicamente o composto α - β insaturado (*Adição de Michael*) e forma uma diona. Esse produto dicarbonílico foi refluxado com NH₄AC em etanol por duas horas para ciclicação do anel central da terpiridina, essa reação é chamada de Ciclicação de Paal-Knorr.

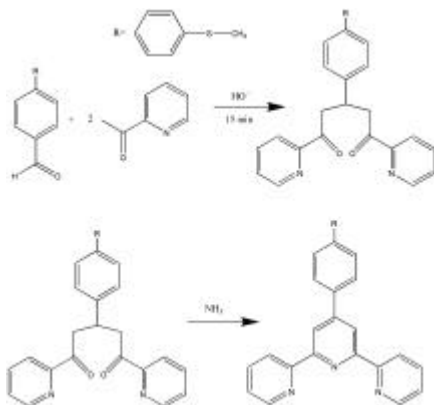


Figura 1. Esquema de formação da *MeS-terpy*

Após esse processo a *MeS-terpy* foi filtrada e recristalizada em etanol (recuperado da filtração). Rendimento :27 %. A caracterização segue abaixo:

CNH, C₂₂N₃SH₁₇ (teor)exp: (74,24) 74,09 / (4,82) 4,63 / (11,82) 11,59. **MS(M+1)**(teor)exp: (356,0) 356,1. **IR** (KBr-cm⁻¹): 3084, 3055, 3012 (ν_{anel}), 1583 (ν_{anel}), 1563 (ν_{anel}), 1541 (ν_{anel}), 1467 ($\nu_{\text{anel}} + \nu_{\text{C-H}}$), 1410 ($\nu_{\text{S-CH}_3}$), 1266 ($\nu_{\text{anel}} + \nu_{\text{C-H}}$), 1040 ($\nu_{\text{C-S}}$), 819 ($\nu_{\text{C-H}}$). Os principais sinais do espectro de RMN ¹H, podem ser observados na figura 2. **RMN ¹H** (CDCl₃ - d ppm): 8,75(d, 2H, H₆, H_{6'}), 8,72(d, 2H, H₃, H₅), 8,66(d, 2H, H₃, H_{3'}), 7,93-7,80(m, 4H, H₄, H_{4'} + H_a), 7,40-7,30(m, 4H, H₅, H_{5'} + H_b).

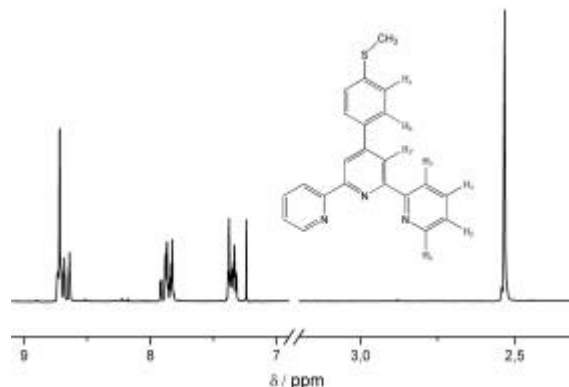


Figura 2. Espectro de RMN ¹H da *MeS-terpy*

Conclusões

O ligante *MeS-terpy*, foi obtido a partir de rota alternativa que minimiza o uso de reagentes e o emprego de energia. Estudos estão sendo conduzidos para utilização desse ligante em modificação de superfícies e nanopartículas metálicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos seguintes órgãos e institutos: FAPESP, CNPq, IM²C, RENAMI.

¹Palleros, D.R. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1345.

²Auditore, A.; Tuccitto, N.; Marzanni, G.; Quici, S.; Puntoreiro, F.; Campagna, S e Licciardello, A. *Chem. Commun* **2003**, 2494.

³Cave, G. W. V. e Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*
2001, 3258.