

Síntese Verde e Caracterização do Ligante 4'- (p-nitrofenil) – 2,2':6',2''-Terpiridina

Bernardo A. Iglesias (PG)^{1*}, Jonnatan J. Santos (PG)¹, Henrique E. Toma (PQ)¹, Koiti Araki (PQ)¹, Manfredo Hörner (PQ)². iglesias@iq.usp.br

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

²Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima 1000, CEP 97110-970, Santa Maria, RS.

Palavras Chave: Terpiridinas, Complexos Terpiridínicos, Química Verde.

Introdução

A síntese de ligantes polipiridínicos funcionalizados é de extrema importância para o desenvolvimento da química de coordenação¹, supramolecular e nanotecnologia. Nesse sentido visamos a preparação de ligantes di-heterotópicos por meio da inclusão de um grupo triazeno na posição 4'-fenil do ligante terpiridínico.

Nossa estratégia se baseia na preparação do derivado nitro, seguido de sua redução à respectiva amina, para finalmente obter o derivado triazeno por meio da reação com um sal de diazônio. Neste trabalho descrevemos a preparação do nitro derivado, através de uma rota rápida, simples e eficiente, empregando o mínimo de solventes e reagentes².

Resultados e Discussão

Síntese do Ligante: Foram transferidos para um almofariz 1,42g (0,94 mmol) de 4-nitrobenzaldeído, 2,27g (1,88 mmols) de 2-acetilpiridina e 0,72g de NaOH. Após 20 min. de homogeneização dos reagentes com um pistilo, observa-se a formação de um material viscoso, de coloração marrom-escuro (intermediário dicarbonílico (1) resultante da metátese). Este foi refluxado com NH₄(OAc) em EtOH por 3 horas para obtenção do derivado (2), através do mecanismo de Paal-Knorr.

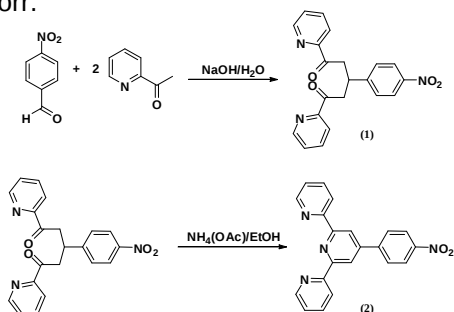


Figura 1. Esquema de formação da 4-NO₂-Terpy.

Em seguida, o ligante foi filtrado e recristalizado em uma mistura de EtOH/H₂O. Rendimento: 500mg (35%). Análise: CNH, C₂₁N₄H₁₄O₂.H₂O (teor)exp: (71,18) 68,17 / (15,81) 14,81/ (3,98) 4,10.

MS(M+1)(teor)exp: (354,11) 355,2. **IR** (KBr-cm⁻¹): 3085, 3054, 3010 (ν_{anel}), 1582 (ν_{anel}), 1563 (ν_{anel}), 1543 (ν_{anel}), 1463 (ν_{anel}+δ_{C-H}), 1330 (ν_{NO2}), 1266 (ν_{anel}+δ_{C-H}), 1040 (ν_{C-N}).

A estrutura foi confirmada por ressonância magnética nuclear de prótons, onde os picos foram atribuídos de acordo com a notação da Figura 2. **RMN ¹H** (CDCl₃-δppm): 8,75 (s,1H,H_{3'}); 8,72 (d,2H,H_a+H_b); 8,39 (d,2H,H₆,H₆); 7,94-7,86 (m,4H, H₄,H₄); 7,41-7,35 (m, 4H, H₅,H₅).

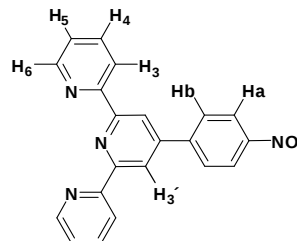


Figura 2. Representação estrutural da 4-NO₂-Terpy, identificando os átomos de hidrogênio.

A 4-NO₂-Terpy foi caracterizada por Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia UV-vis, Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C, Espectrometria de Massas e Análise Elemental.

A próxima etapa será a redução do grupo nitro a amina, seguido da obtenção do derivado de triazeno. Por outro lado, ligações de hidrogênio entre o grupo nitro podem ser utilizadas para a obtenção de arranjos supramoleculares.

Conclusões

A 4-NO₂-Terpy, um intermediário estratégico, foi obtida através da rota alternativa simples e rápida, que minimiza o uso de reagentes e solventes.

Agradecimentos



¹ Tears, D.K.C.; McMillin, D.R.; *Coord. Chem. Rev.*; **2001**, 211, 195-205.

² Palleros, D.R.; *J. Chem. Educ.*; **2004**, 81(9), 1345-1347.