

Síntese de Ligantes Rígidos por Acoplamento de Sonogashira para a Formação de Polímeros de Coordenação.

Vinícius M. Santos¹ (IC)*, Abdoulaye Mbengue¹ (PG), Célia M. Ronconi¹ (PQ)
viniciusmartins@id.uff.br; cmronconi@id.uff.br

¹Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Instituto de Química – Universidade Federal Fluminense. Outeiro São João Batista, s/n, Valonguinho. Niterói, RJ. CEP: 24020-150.

Palavras Chave: Polímeros de Coordenação, Síntese de Sonogashira, Ligantes Rígidos.

Introdução

Polímeros de Coordenação (PCs) são materiais sólidos formados por uma rede estendida de íons metálicos coordenados a moléculas orgânicas politidentadas¹, os quais apresentam propriedades importantes como cristalinidade, porosidade e grande área superficial, que podem ser modificadas através da seleção dos ligantes orgânicos e dos metais e também pela maneira na qual eles se conectam. Devido a essas propriedades e a capacidade de controle sobre seus poros e estrutura, os PCs se apresentam como materiais multifuncionais, com aplicações em armazenamento e separação de gases, carreadores de drogas e nanoreatores². Deste modo, o objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de ligantes rígidos obtidos por acoplamento Sonogashira para obtenção de PCs.

Resultados e Discussão

O ácido 4,4'-etilendibenzóico foi sintetizado através da reação de acoplamento de Sonogashira³, empregando-se o 4-iodobenzoato de metila e o trimetilsililacetileno (TMSA) como reagentes de partida, de acordo com a Figura 1.

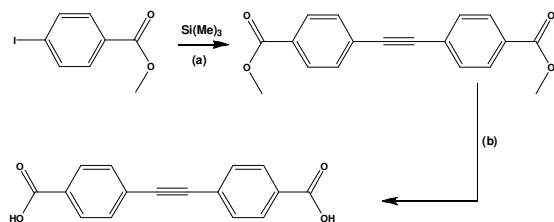


Figura 1. Esquema reacional para obtenção do, 4,4'-etilendibenzóico (a: PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, H₂O, Et₃N, DBU, N₂, t.a.; b): KOH, EtOH, H₂O) .

Após purificação por coluna cromatográfica, o rendimento final do produto foi de 52%. O composto apresentou alta estabilidade, não sofrendo fusão até a temperatura de 400 °C.

O espectro de RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆) mostrou os seguintes deslocamentos : δ 13,21 (s, 2H, COOH), 7,89 (s, 2H, ArH), 7,79 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, ArH), 7,64 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz ArH), 2,52 (s, 3H, CH₃). Já no espectro de RMN ¹³C (500 MHz, DMSO-*d*₆) observou-se os seguintes deslocamentos: δ 167,5, 140,7, 132,7, 131,5, 131,0, 127,5, 126,9, 94,6, 21,09.

O 4,4'-(1,4-(1,2-dietinil)fenildibenzoato de metila também foi sintetizado por acoplamento de Sonogashira seguindo o procedimento representado na Figura 2.

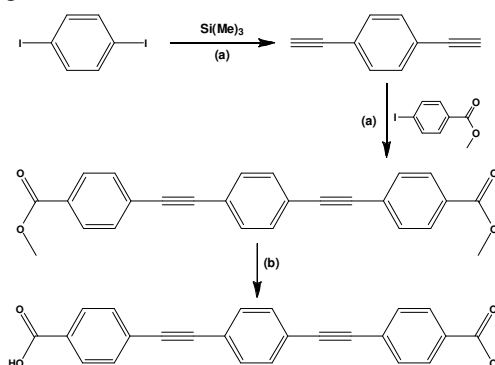


Figura 2. Esquema reacional para obtenção do ácido 4,4'-(1,4-(1,2-dietinil)fenildibenzóico. (a: PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, H₂O, Et₃N, DBU, N₂, t.a.; b: KOH, EtOH, H₂O) .

Após purificação por coluna cromatográfica, o composto apresentou os seguintes deslocamentos no espectro de RMN ¹H: (CDCl₃): δ 3,94 (s, 6H), 7,56 (d, 4H, *J* = 8,4), 8,00 (d, 4H, *J* = 8,4), 7,54 (s, 4H).

Ambos compostos apresentaram luminescência. Estes compostos reagirão com íons de metais de transição e com lantanídeos, para a obtenção dos polímeros de coordenação e suas propriedades magnéticas e luminescentes serão investigadas.

Conclusões

Os ligantes foram obtidos através da reação de acoplamento de Sonogashira com rendimentos satisfatórios, em apenas *one pot*, à temperatura ambiente. A metodologia utilizada mostrou-se bastante eficiente para obtenção de ligantes com espaçadores acetilênicos rígidos.

Agradecimentos

CNPq-PROPPi/UFF (Bolsa IC V.M.S.), Faperj, Capes/PNPD (Bolsa A.M.) e UFFLaReMN.

¹ Corna, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X.; *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4606–4655.

² Jiang, H.-L.; Xu, Q.; *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3351–3370.

³ Gadzikwa, T.; Zeng, B.-S.; Hupp, J. T.; Nguyen, A. T.; *Chem. Commun.*, **2008**, 3672–3674.