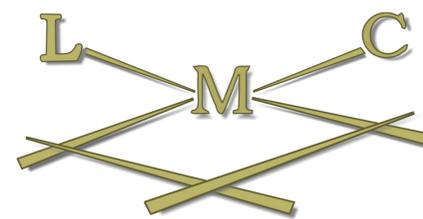


# Síntese de ligantes piridil-substituídos baseados no núcleo BTB e aplicação na obtenção de complexos de rutênio



Alessandra Pazini (IC)\*; Jairton Dupont (PQ)

\*alepazini@gmail.com

Laboratory of Molecular Catalysis (LMC), Instituto de Química, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91501-970 RS Brasil.

## Introdução

O heterocíclico 2,1,3-benzotiazolizolona (BTB) é um dos mais importantes núcleos utilizados na química de compostos fotoluminescentes e aplicável na tecnologia da luz.<sup>[1]</sup>

Uma forma fácil de funcionalizar o núcleo BTB e produzir compostos conjugados e fluorescentes é através de reações de acoplamento no intermediário 4,7-dibromo-BTB (Figura 1).<sup>[2]</sup> Ao mesmo tempo, complexos de Rutênio substituídos com ligantes piridina e ácido piridil dicarboxílico (pdc) têm sido utilizados para processos de *water splitting*.<sup>[3]</sup> Nesse trabalho derivados assimétricos piridil substituídos da BTB foram produzidos através das reações de Suzuki, Stille e Sonogashira. Esses compostos foram caracterizados e aplicados como ligantes na obtenção de novos complexos Ru(pdc)L<sub>3</sub>.

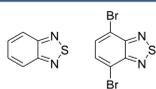


Figura 1. 2,1,3-benzotiazolizolona e 4,7-dibromo-BTB

A reação de Sonogashira entre (1) e a 4-etinil-piridina foi escolhida para a obtenção do ligante (4). Condições usuais desse tipo de acoplamento foram aplicadas (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI, NEt<sub>3</sub>, THF, 80 °C) e levaram ao produto (4) com 76% de rendimento. Este composto também foi sintetizado pela primeira vez e na figura 7 está o seu espectro de <sup>1</sup>H-RMN. Nesse espectro pode-se observar claramente o singlete referente a metoxila, quatro dubletes integrando para dois, referentes aos CH do grupo arila e piridila, e dois dubletes, integrando para um referentes aos CH do núcleo BTB.

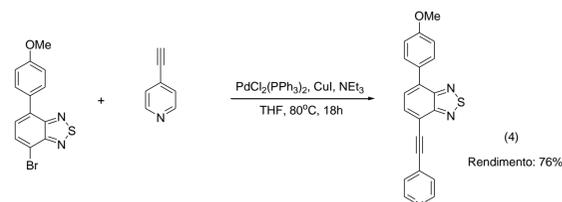


Figura 6. Síntese do composto (4) através da reação de Sonogashira.

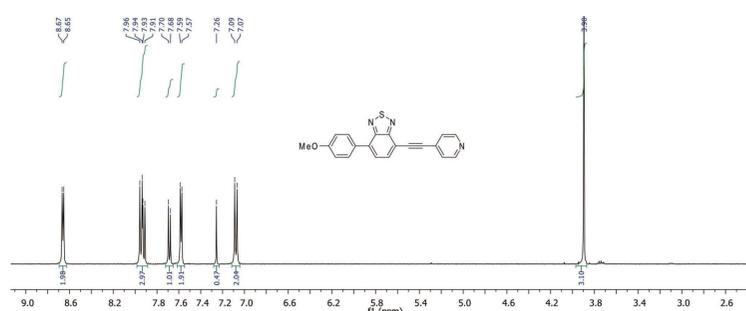


Figura 7. Espectro de 1H-RMN do composto (4)

## Objetivos

- Funcionalizar, através de reações de acoplamento cruzado a 4,7-dibromo-BTB, de modo a obter compostos benzotiazolizolônicos piridil substituídos assimétricos.
- Utilizar os compostos piridil substituídos como ligantes na obtenção de complexos de rutênio com potencial aplicação em processos de *water splitting*.

## Resultados e discussões

A 4,7-dibromo-BTB foi utilizada como material de partida para a produção do derivado monoarilado (1). Foram utilizadas as condições já descritas na literatura para essa monoarilação seletiva (Figura 2) e pela utilização do NCP-Paladacilo, CsF e dioxano o produto 1 pode ser obtido com 85% de rendimento em 24h.

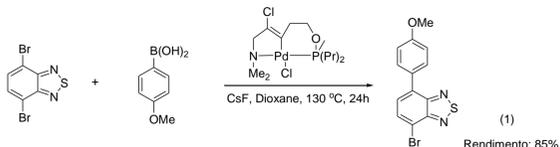


Figura 2. Síntese do composto intermediário para a síntese das BTB's.



O intermediário (1) foi utilizado como precursor para obtenção de todos os ligantes piridil-substituídos. Cabe ressaltar que todas os derivados da BTB, uma vez sintetizados, foram purificados por cromatografia em coluna de sílica e caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e espectrometria de massas de alta resolução.

Em relação ao procedimento sintético dos ligantes, inicialmente (1) foi reagido com a 2-(tributilestanil)-piridina, em um protocolo de Stille utilizando-se PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como precursor catalítico (Figura 3). Dessa forma, o composto BTB-2-piridil substituído (2) foi obtido com 79% de rendimento.

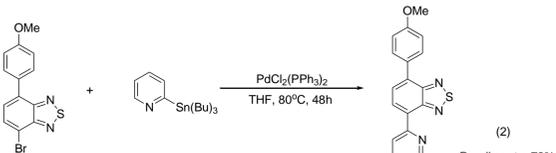


Figura 3. Síntese do composto (2) através da reação de Stille.

Para a síntese do composto (3), a reação de Suzuki entre (1) e o ácido 4-piridil borônico protegido (éster MIDA) foi utilizada (Figura 4). Com o emprego do precursor catalítico Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, da base K<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> e tolueno como solvente, após 20 horas sob 130°C a molécula alvo foi obtida com 44% de rendimento. É digno de nota que o composto (3) é inédito, sendo assim fomos capazes de obter um raio-x de monocristal do composto em questão (Figura 5).

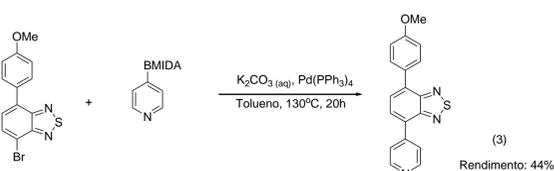


Figura 4. Síntese do composto (3) através da reação de Suzuki.

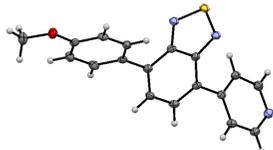


Figura 5. Diagrama ORTEP do composto (3).

## Referências

- [1] B.A.D. Neto, A.A.M. Lapis, E.N. da Silva Júnior, J. Dupont. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228–255.
- [2] F. S. Mancilha, B. A. D. Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr, F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924-4933.
- [3] J. An, L. Duan, L. Sun. *Faraday Discuss.*, **2012**, 155, 267-275.

Com os ligantes em mãos, partiu-se para a síntese dos complexos desejados. Inicialmente, o precursor Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> foi reagido com ácido piridin-2,6-dicarboxílico, na presença de trietilamina para gerar o intermediário Ru(pdc)(DMSO)<sub>2</sub>Cl. Após 4h de reação, 3 equivalentes do ligante (4) foram adicionados, deixou-se reagir por 16h sob 45 °C (Figura 8). Dessa forma, foi obtida uma mistura dos complexos (5), com três derivados de BTB coordenados, e (6), com dois derivados de BTB e um DMSO coordenados. (5) e (6) foram separados através de coluna de alumina sendo obtidos com rendimentos de 15% e 77%, respectivamente.

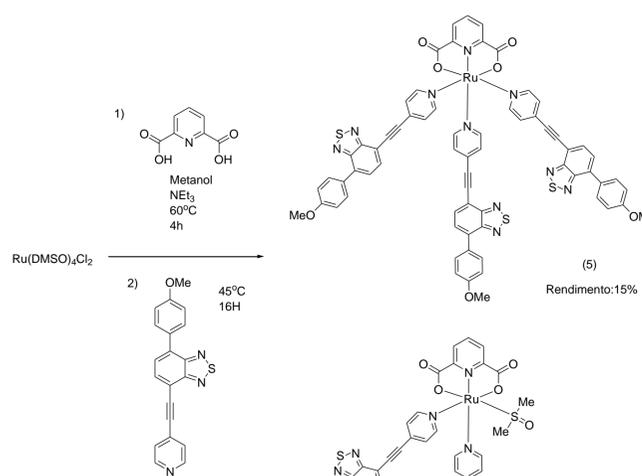


Figura 8. Complexos de Rutênio.

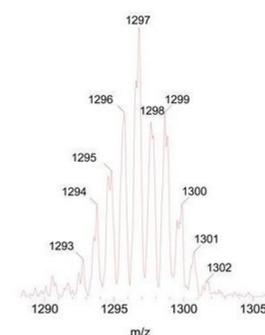


Figura 9. Abundância isotópica do complexo (5)

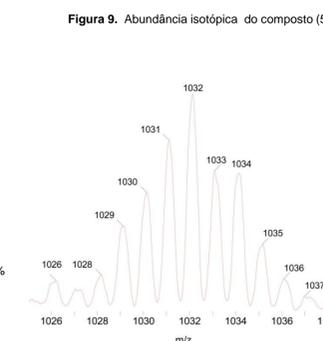


Figura 10. Abundância isotópica do complexo (6)

Os complexos (5) e (6) foram caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e ESI-MS. Nas figuras 9 e 10, podem ser observadas as abundâncias isotópicas para os respectivos complexos. Essas abundâncias estão de acordo com o calculado para essas estruturas.

## Conclusões

Três derivados de BTB piridil substituídos foram sintetizados através de reações de acoplamento cruzado, com rendimentos de razoáveis a bons. Desses, dois eram inéditos. Um desses ligantes foi utilizado para a obtenção de dois novos complexos de rutênio com potencial aplicação em *water splitting*.

## Agradecimentos

Os autores agradecem aos seguintes órgãos de apoio financeiro: CNPq, CAPES, FAPERGS e PETROBRAS.