

Estruturas cristalinas de dois produtos inesperados inéditos obtidos a partir da redução de grupos nitro vicinais usando estanho metálico e etanol/HCl

Leonardo Pitinato (G)*¹, Leticia Develly (PG)¹, Bruno T. D. Procópio (PG)¹, Willian X. C. Oliveira (PQ)¹

*leopitinato@gmail.com, wxcoliveira@ufmg.br

¹ Departamento de Química, ICEX, UFMG

Neste trabalho, propôs-se a síntese de um composto poliaromático destinado a atuar como material emissivo em camadas de OLED, a partir de um precursor dinitro vicinal. Durante a etapa de redução em meio ácido e etanólico, observou-se apenas a formação de subprodutos. Esses subprodutos foram isolados por cristalização lenta e caracterizados por difração de raios X. Durante a redução desse dinitro vicinal com estanho metálico, gerou-se ácido acético que na presença do ácido forte promoveu ciclização adicional e substituição nos nitrogênios benzimidazólicos. A descoberta dessas espécies destaca o papel fundamental das condições reacionais.

Palavras-chave: Oled, estruturas cristalinas, síntese orgânica

Introdução

A síntese de compostos poliaromáticos com potencial aplicação em camadas emissivas de OLEDs tem despertado interesse devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas^[1]. Entretanto, não é comum que reações paralelas ocorram e o produto de interesse não seja alcançado^[2], mas estes abrem perspectivas para novas aplicações ou ciência ainda desconhecida.

A rota sintética apresentada na Figura 1 ilustra uma rota esperada de se obter um produto poliaromático, porém, durante uma reação de redução, etapa (c) da Figura 1, foram encontrados dois produtos inesperados, enquanto o produto desejado não foi obtido. Estes produtos foram obtidos na forma de monocristais e trazemos sua estrutura cristalina neste trabalho, bem como uma tentativa de explicar como esses produtos foram obtidos.

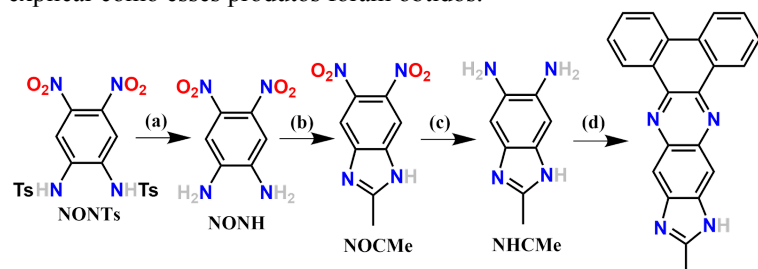


Figura 1. Rota sintética proposta para o poliaromático de interesse. (a) H_2SO_4 ; NaHCO_3 ; (b) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl}$; (c) $\text{Sn}/\text{HCl}-\text{EtOH}$; (d) fenantrenoquinona/ MeOH .

Experimental

Compostos 1,2-dinitro-4,5-bis(tosilamino)benzeno (**NONTs**) e 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno (**NONH**) foram sintetizados de acordo com a literatura^[3].

Síntese do cloreto 1,3-*H*-2-metil-6,7-dinitrobenzimidazônio (**NOCMe**): Em um balão colocaram-se 350mg (1,76 mmol) de **NONH** em 1 mL (17,5 mmol) de ácido acético e 3 mL de HCl concentrado. A suspensão foi refluxada a 140 °C por 3 h; ao final, resfriou-se lentamente, filtrou-se o sólido bege, que foi lavado com ácido clorídrico e seco sob pressão reduzida por 48 h. RMN de ^1H , $\text{dmsO}-d_6$, 400 MHz (multiplicidade, integração): 8,38 (s, 2H), 2,65 (s, 3H) pp. RMN de ^{13}C , $\text{dmsO}-d_6$, 100 MHz (sinal no DEPT-135):

159,67, 138,89, 137,26, 112,57(+), 14,53 (+) ppm.

Redução do **NOCMe**: Adicionaram-se 100 mg (0,45 mmol) de **NOCMe**, 150mg (1,26 mmol) de estanho metálico e 8 mL de mistura HCl/etanol (1:1 v/v) em balão, aqueceu-se a 70 °C sob agitação por 3 h. Durante a reação, acrescentaram-se 20 mg (0,17 mmol) extras de estanho, 2 mL de HCl e 10 mL de etanol a fim de dissolver todo o conteúdo reacional. A solução resultante foi deixada para cristalizar por evaporação lenta, por três dias, formando cristais pretos em bloco, composto **1**, e marrons em formato de agulha, composto **2**. Não foi possível calcular rendimento nesta etapa por formarem poucos cristais.

Resultados e Discussão

A formação do produto **NOCMe**, com rendimento de 67% (262 mg, 1,18 mmol), é corroborada pelo RMN de ^1H , Figura 2. Nele é possível ver dois singletos, um na região de aromáticos (8,38 ppm), associado aos hidrogênios do anel isolados e outro na região de alifáticos (2,65 ppm), associado ao grupo metil na posição 2 do benzimidazol. Nota-se também um sinal alargado entre 4 e 5,5 ppm, associado aos hidrogênios do benzimidazol protonado.

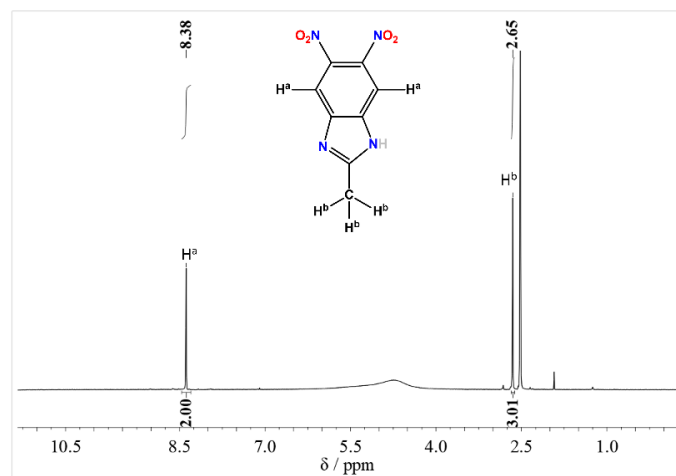
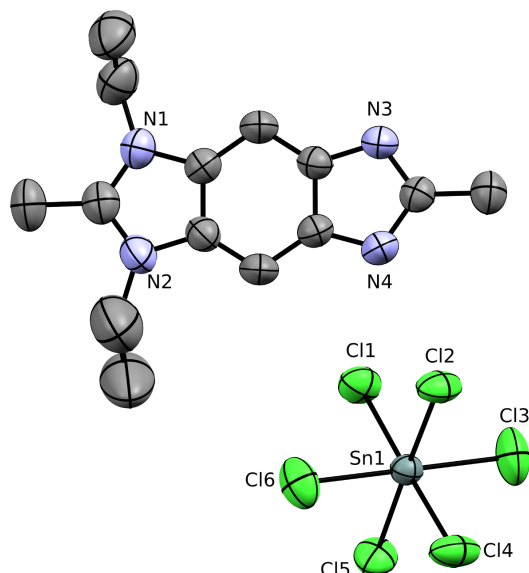


Figura 2. RMN de **NOCMe**.

Durante o processo de redução do **NOCMe** foi necessário o uso de solvente orgânico associado ao ácido clorídrico para dissolver o reagente de partida e a reação se processar. O uso de etanol foi motivado por diversas referências que utilizam este tipo de solvente para não só solubilizar o reagente, bem como conduzir processos secundários de redução, onde o estanho(II) e o álcool são oxidados à estanho(IV) e ácido carboxílico^[4]. Como produto do processo de cristalização observou-se a formação de dois cristais diferentes, que foram analisados por difração de raios X. A estrutura cristalina deles é mostrada na Figura 3.

a)



b)

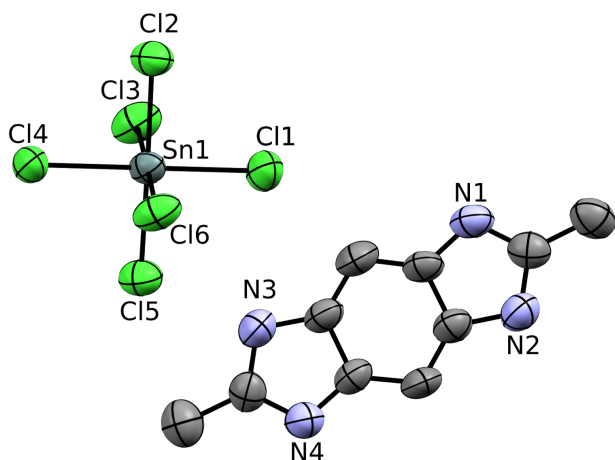


Figura 3. Estrutura cristalina do (a) **1** e (b) **2** com rótulo nos átomos, exceto os carbonos (em cinza). Átomos de hidrogênio omitidos para melhor visualização. Elipsóides em 50% de probabilidade.

Os compostos **1** e **2** são sais de estanho(IV), tendo fórmula $(C_{10}H_{10}N_4)[SnCl_6]$ e $(C_{14}H_{18}N_4)[SnCl_6]$. Ambos apresentam o grupo 1,5-dimetil-benzo[1,2-d:4,5-d']diimidazol, com todos os nitrogênios protonados em **1** e em **2** os átomos N1 e N2 possuem grupos etil, enquanto N3 e N4 estão protonados. Cada um deles possui um íon $[SnCl_6]^{2-}$ para balanço de cargas.

A difração de raios X foi realizada a 300 K, no Rigaku Synergy diffractometer, utilizando radiação $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$). Átomos de hidrogênio ligados a carbonos aromáticos foram modelados com parâmetros fixos ($C-H = 0,93\text{ \AA}$, $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$).

Pode-se então traçar que tanto composto **1**, quanto composto **2**, vieram do **NOCMe** efetivamente reduzido, porém houve nova ciclização. Suspeita-se que pela cristalização demorar para se completar, parte do etanol foi convertido a ácido acético, que na presença de ácido inorgânico forte e em alta concentração permitiu nova ciclização. Da mesma forma, parte do etanol pode ter sido protonado, permitindo o ataque dos nitrogênios e eliminando água, gerando os grupos etil observados em **2**. Para contornar a formação destes compostos pode-se realizar a síntese usando zinco metálico, que pára no estado de oxidação +2, sem formação de ácidos carboxílicos na presença de álcoois.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram como pequenas variações nas condições reacionais podem conduzir à formação de produtos inesperados em síntese orgânica. A análise estrutural dos compostos cristalizados revelou que o **NOCMe** foi reduzido, mas supõe-se que a presença de Sn^{2+} e etanol levou à formação de ácido acético, que em meio muito ácido favoreceu a ciclização adicional não esperada. Esses achados ampliam o conhecimento sobre o comportamento de grupos nitro vicinais aromáticos sob condições redutoras, contribuindo para o desenvolvimento de rotas mais seletivas e eficientes em futuras investigações.

Agradecimentos

Agradecimentos aos órgãos de fomento CNPq, FAPEMIG, CAPES, ao programa de pós-graduação em Química da UFMG, ao LabCri e ao Núcleo de Extensão do Departamento de Química (NEPS-DQ).

Referências

1. G. Hong; X. Gan; C. Leonhardt; Z. Zhang; J. Seibert; J. M. Busch; S. Bräse. *Adv. Matter.* **2021**, 33, n. 9, 2005630.
2. B. Dival; L. Pitinato; L. Develly; W. X. C. Oliveira. et al. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2024**, 80, n. 9.
3. W. P. BARROS. Estudo do controle da dimensionalidade de nanomagnetos moleculares via química supramolecular. UFMG, 2013.
4. L. Zhang; K. V. Kumar; S. Rasheed; R. Geng; C. Zhou. *Chem. Biol. Drug Des.* **2015**, 86, 648-655.