

SÍNTESE DE ARILSELANIL-1,2,3-TRIAZÓIS CONTENDO GRUPOS ALCOXILA SOB IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

MAURÍCIO CARPE DIEM FERREIRA XAVIER¹; DIEGO ALVES²

¹Universidade Federal de Pelotas – carpediemxavier@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – diego.alves@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

No estado físico mesomórfico ou líquido cristalino os componentes de uma substância ou mistura apresentam organização cristalina e mobilidade intermediárias entre o estado sólido e líquido, sob determinadas condições físicas (temperatura, eletromagnéticas). Neste estado os níveis de organização podem ser variados, podendo haver mais de um para um mesmo composto. Materiais com tal propriedade ocorrem, por exemplo, na membrana lipídica celular animal. As interações não covalentes, como π - π e de van der Waals, podem ser melhor entendidas conhecendo-se o comportamento de cristais líquidos e isto contribui para diversas áreas do conhecimento (STEED et al, 2000). Os cristais líquidos podem ter diversas aplicações como displays, eletrocondutores, semicondutores, materiais foto sensíveis, entre outros (NIRUPAM, BRINDABAN, MAJUMDAR, 2012). Dentre as características das estruturas moleculares de cristais líquidos relatados podem-se citar duas bastante importantes: 1) centros polares, π -conjugados e planos; 2) cadeias apolares, móveis e longas nas laterais (MASH, KLOSTER, CARDUCCI, 2003 e SCHNEIDER et al, 2010). Por outro lado, uma classe de compostos que em alguns casos apresentam propriedades interessantes na área de novos materiais são os organocalcogênios (NAKAYAMA, KONISHI, 1988; XIANZHEN, 2008 e LEPELTIER et al, 2009). Contudo, cristais líquidos contendo selênio são muito pouco relatados (SCHNEIDER et al, 2010 e HEPPKE et al, 1977) apesar das propriedades interessantes que compostos orgânicos de selênio podem apresentar (BOGER, MATHVININK, 1992 e BENNASAR, ROCA, GRIERA, BOSCH, 2001).

Assim, utilizando-se a metodologia desenvolvida por BRAGA e ALVES em 2011 para a síntese de arilselanil-1,2,3-triazóis que foi, posteriormente, estendida ao uso de irradiação por micro-ondas (resultados ainda não publicados), nosso objetivo neste trabalho foi sintetizar uma série de alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis com características estruturais que possam conferir a estes compostos a propriedade de cristais líquidos.

2. METODOLOGIA

Para a obtenção dos alcoxifenilselênio-1,2,3-triazóis **3a-j** desejados foi necessário o preparo de uma série de seis alcoxifeniletinos **1a-f** (Rota sintética 1) assim como seis *o*-(alcoxifenilselanil)fenilazidas **2a-f** (Rota sintética 2). Tais materiais de partida foram preparados seguindo metodologias descritas na literatura. Inicialmente realizou-se uma reação de alquilação no *p*-iodofenol ou no *o*-iodofenol, onde os respectivos produtos de alquilação serviram como precursores para as duas rotas sintéticas citadas a seguir.

Rota sintética 1: O alcoxiodobenzeno e o 2-metilbutin-2-ol, através de uma reação de Sonogashira utilizando-se $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalisador e trietilamina

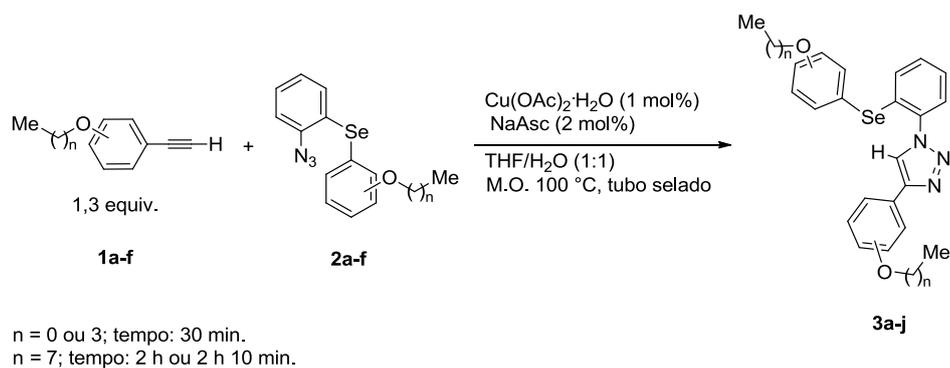
como base, seguido de uma reação de desproteção utilizando-se tolueno como solvente e NaOH como base ou isopropanol como solvente e KOH como base, forneceu os respectivos alcoxifeniletinos **1a-f**.

Rota sintética 2: Preparou-se o disseleneto de bis(alcoxifenila) derivado do respectivo alcoxiodobenzeno (BRAGA, RODRIGUES et al, 2010), onde este foi usado em uma segunda etapa na presença de *o*-iodoanilina para preparação da respectiva *o*-(alcoxifenilselenoil)-anilina (SWAPNA, KUMAR, REDDY, RAO, 2008). Esta foi utilizada subsequentemente em uma reação de diazotação e posteriormente, o intermediário formado, reagiu com trimetilisililazida (BRAGA et al, 2010) para a formação das respectivas *o*-(alcoxifenilselanil)fenilazidas (**2a-f**).

Os alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis **3a-j** foram obtidos através de reações de ciclo-adição realizadas em um micro-ondas científico com o tubo reacional selado sob pressão, entre as *o*-(alcoxifenilselanil)fenilazidas **2a-f** e os alcoxifeniletinos **1a-f** (1,3 equivalentes). Para estas reações, utilizou-se uma mistura de tetrahidrofurano (THF) e água como solventes (1:1), acetato de cobre II monohidratado (1 mol %) e ascorbato de sódio (2 mol %) como sistema catalítico (**Esquema 1**). Os tempos necessários para a obtenção dos respectivos alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis **3a-j** foram entre 0,5 a 2 horas de reação à uma temperatura de 100 °C. O consumo dos materiais de partida foi monitorado por cromatografia em camada delgada. Após o fim das reações a mistura reacional foi extraída com solução saturada de cloreto de sódio e diclorometano. Os respectivos produtos **3a-j** foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila. Para a confirmação da formação dos produtos esperados realizaram-se técnicas de espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mostra a Tabela 1, o rendimento de 57% obtido para o alcoxifenilselanil-1,2,3-triazol **3b** possuindo o grupo octiloxi em *orto* foi consideravelmente mais baixo em comparação ao alcoxifenilselanil-1,2,3-triazol **3a** com o mesmo grupo alcoxi em *para*, com rendimento de 90%, possivelmente devido ao fato do maior impedimento estérico do grupo octiloxi na posição *orto*. Os rendimentos obtidos para os alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis possuindo cadeias com quatro carbonos foram mais baixos em relação aos com substituintes metila (Tabela 1, **3c-f versus 3d-j**). Os alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis com o grupo butiloxi foram obtidos com rendimentos de 73-75% quando estavam com substituintes em *para* em pelo menos uma das fenilas (Tabela 1, **3d-e**). No caso do composto **3f** substituído em *orto* nas duas fenilas, obteve-se um rendimento mais baixo (60%). O alcoxifenilselanil-1,2,3-triazol com o grupo metiloxi em *orto* na porção arilselenenila e em *para* na fenila ligada à posição 4 do núcleo triazólico apresentou o maior rendimento, 91%, dentre os arilselaniltriazóis com o grupo metiloxi. O alcoxifenilselanil-1,2,3-triazol **3j** com o grupo metiloxi em *orto* nas duas fenilas, forneceu um rendimento de 73%, o mais baixo na série com este substituinte. Os dois alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis com o grupo metiloxi em *para* na porção arilselenenila tiveram rendimentos de 80-82% (**3g-h**).



Esquema 1: Síntese de alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis.

Tabela 1: Variação de exemplos para a síntese de alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis.

Produto 3 (Rendimento) ^b			
3a; (90%)	3b; (57%)		
3c; (73%)	3d; (75%)	3e; (74%)	3f; (60%)
3g; (82%)	3h; (80%)	3i; (91%)	3j; (73%)

^a Os produtos foram confirmados por espectrometria de massas ou por RMN¹H.

^b Rendimentos obtidos após coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e hexano/acetato de etila como eluente.

Os rendimentos se mostraram reativamente mais baixos nos casos em que ambos os materiais de partida possuíam os substituintes alcoxi na posição *orto* do anel aromático. Nos casos em que pelo menos um dos materiais de partida apresentavam o substituinte alcoxi na posição *para*, os rendimentos foram relativamente mais elevados.

4. CONCLUSÕES

Através de uma reação de ciclo-adição 1,3-dipolar catalisada por cobre (1 mol %) uma série de alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis foi obtida com rendimentos de bons à ótimos. A metodologia empregada se enquadra no conceito de *click chemistry* (SHARPLESS, 2002) e empregou o uso de irradiação de micro-ondas, diminuindo drasticamente o tempo racional em comparação ao método de aquecimento convencional. Atualmente, os alcoxifenilselanil-1,2,3-triazóis sintetizados estão em fase de estudos quanto a suas propriedades físicas, mais especificamente propriedades líquido cristalinas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. *John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, England. Supramolecular Chemistry*. 2000.
- ROY, B.; DE N.; K. C. MAJUMDAR. *Chemistry a European Journal*. v. 18, 14560-14588, 2012.
- KLOSTER, R. A.; CARDUCCI, M. D.; MASH, E. A. *Organic Letters*. v. 5, n 20, 3683-3686, 2003.
- RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.; GONÇALVES, P. F. B.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. *Journal of Material Chemistry*. v. 20, 715, 2010.
- NAKAYAMA, J.; KONISHI, T. *Heterocycles*. v. 27, 1731, 1988;
- XIANZHEN, L.; ANHUA, L.; SHIDI, X.; WENQIANG, Q.; XINHUA, W.; YUAN, W. Z. *Organic Letters*. v. 10(17), 3785-3787, 2008.
- LEPELTIER, M.; HILTZ, J.; LOCKWOOD, T.; BELANGER-GARIEPY, F.; PEREPICHKA, D. F.. *Journal of Material Chemistry*. v. 19, 5167, 2009.
- HEPPKE, G.; MARTENS, J.; PRAEFCKE, K.; SIMON, H. *Angewandte Chemie, International Edition Engl*. v. 16, 318, 1977.
- BOGER, D. L.; MATHVININK, R. J. *Journal of Organic Chemistry*. v. 57, 1429, 1992.
- BENNASAR, M.-L.; ROCA, T.; GRIERA, R.; BOSCH, J. *Journal of Organic Chemistry*. v. 66, 7547, 2001.
- DEOBALD, A. M.; CAMARGO, L. R. S.; HÖRNER M.; RODRIGUES, O. E. D.; ALVES, D.; BRAGA, A. L. *Synthesis*. v.15, 2397, 2011.
- BRAGA, A. L.; SINGH, D.; DEOBALD, A. M.; CAMARGO, L. R. S.; TABARELLI, G.; RODRIGUES, O. E. D.. *Organic Letters*. v. 12, 3288, 2010.
- RAO, K. R.; REDDY, V. P.; KUMAR, A. V.; SWAPNA, K. *Organic Letters*. v. 11, 951, 2008.
- DEOBALD, A. M.; CAMARGO, L. R. S.; TABARELLI, G.; HÖRNER, M.; RODRIGUES, O. E. D.; ALVES, D.; BRAGA, A. L. *Tetrahedron Letters*. v. 51, 3364-3367, 2010.
- KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. *Angewandte Chemie, International Edition*. v. 40, 2004, 2002.