

SÍNTESE DE BIS-ARILCALCOGENIL BENZO-1,2,5-TIADIAZÓIS A PARTIR DE REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

RENATA AZEVEDO BALAGUEZ¹; VANESSA RICORDI²; DIEGO ALVES³

¹ Universidade Federal de Pelotas – renata.balaguez@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – vgricordi@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – diego.alves@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A síntese de compostos heterocíclicos vem despertando enorme interesse, devido esses possuírem um vasto campo de aplicações, que vão desde usos como cosméticos, explosivos, agroquímicos e fármacos.¹ Neste contexto, a síntese orgânica tem emergido com metodologias para a preparação desta classe de compostos orgânicos.² Neste sentido, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparadas, os compostos contendo enxofre, selênio e telúrio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos, farmacológicos ou de novos materiais.³

Por outro lado, de acordo com estudos relacionados a novos materiais, os compostos fluorescentes têm sido extremamente explorados nas áreas científicas e tecnológicas, principalmente como compostos orgânicos diodos emissores de luz (OLED). Na literatura algumas classes de compostos que possuem essas propriedades são largamente estudadas, tais como: quinoxalinas, benzimidazóis e alguns polímeros.⁴ Adicionalmente, a classe de compostos denominada benzotiadiazóis, destacam-se por apresentarem uma alta redução de potencial e grande afinidade eletrônica, sendo, portanto uma classe atualmente bastante estudada na tecnologia de fabricação de OLED's,⁴ além de poderem atuar como agentes fotossensibilizadores e agentes quimioluminescentes altamente eficazes.⁵ Sendo assim, devido às diversas aplicações desses compostos, o interesse relativo na síntese desta classe vem aumentando.

Neste sentido este trabalho tem por objetivo sintetizar bis-arilcalcogenil benzo-1,2,5-tiadiazóis através de reações de acoplamento catalisadas por sais de cobre, visando futuras aplicações fotofísicas resultantes da incorporação de grupos arilcalcogenil na molécula.

2. METODOLOGIA

Para as reações de acoplamento foram utilizados como substratos 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (0,5 mmol) **1a**, 4-metoxibenzenotiol (1 mmol) **2a**, CuO_{NPs} (10 mol%), KOH (2 mmol) e DMSO (1,5 mL), os quais foram adicionados em um balão de duas bocas de 25 mL, sob atmosfera de N₂ e deixou-se sob agitação e aquecimento por 24 horas. Após o final da reação, o produto foi extraído com diclorometano e lavado com solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e evaporada sob pressão reduzida. A purificação dos produtos obtidos foi realizada em coluna cromatográfica em alumina neutra, utilizando como eluente hexano, ou uma mistura de hexano/acetato de etila (90:10). O produto 2,1,3- benzotiadiazol (BTD) **4a** foi obtido com 43% de rendimento e foi seco em bomba de alto vácuo. O composto foi identificado por espectrometria de massas (MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C).

Com a melhor condição reacional estabelecida para acoplamento com enxofre, resolveu-se expandir o método para acoplamento com selênio, por sua vez, os resultados utilizando o catalizador CuO_{NPS} não foram satisfatórios, desta forma utilizou-se outra espécie de catalisador de cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que o rendimento do produto **4a** obtido foi baixo resolveu-se otimizar as condições reacionais avaliando a necessidade de variação da temperatura, quantidade do catalisador e utilização de aditivo (ligante) tal como está expresso na Tabela 1.

Na otimização também realizou-se um estudo para verificar a condição ideal para que houvesse o acoplamento com átomos de selênio para gerar os produtos **5a**.

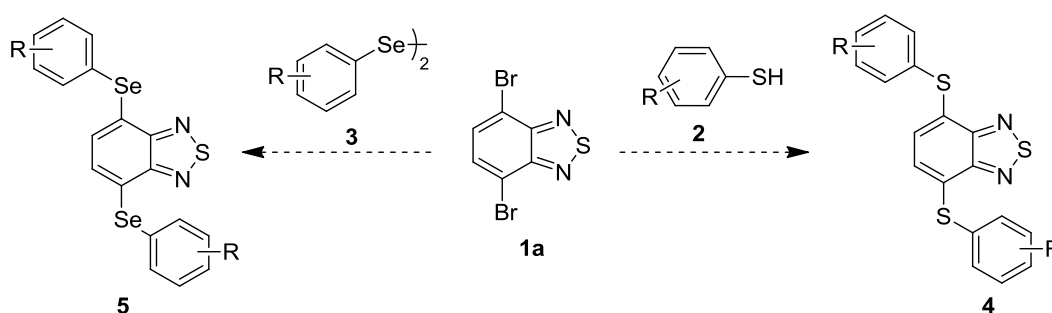
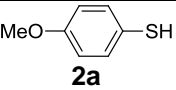
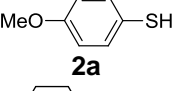
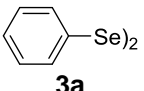
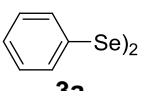
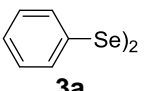
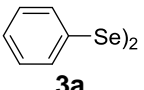


Tabela 1. Otimização reacional

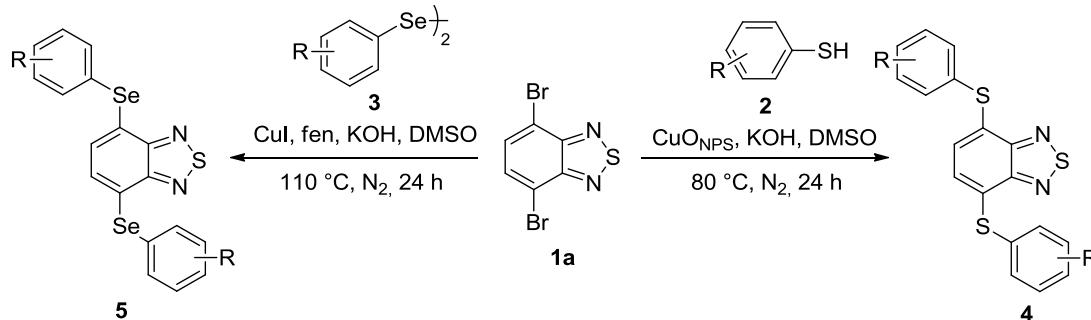
Linha	2 ou 3	Catalisador (mol%)	Temp. (°C)	Rend ^a (%)
1	 2a	CuO_{NPS} (10)	110	43
2	 2a	CuO_{NPS} (20)	80	87
3	 3a	CuO_{NPS} (10)	110	-
4	 3a	CuO_{NPS} (20)	80	-
5	 3a	CuO_{NPS} (20)	110	33
6	 3a	CuI (20) Fen (20)	110	78

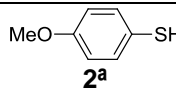
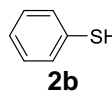
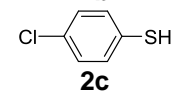
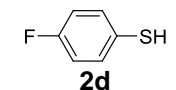
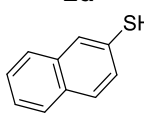
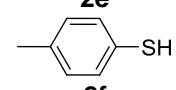
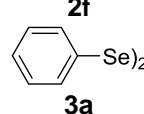
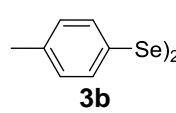
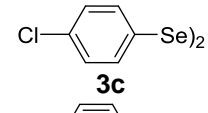
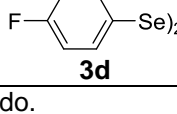
^aRendimento do produto isolado.

Analisando os dados da Tabela 1, podemos notar que a melhor condição reacional para obtenção de 2,1,3- benzotiadiazol substituído com enxofre foi a Linha 2, por sua vez para obtenção do 2,1,3- benzotiadiazol substituído com selênio foi a Linha 6, a qual é uma condição que utiliza outra espécie de catalisador de cobre além de utilizar um aditivo. Com as melhores condições das

reações estabelecidas, resolveu-se avaliar a variabilidade reacional deste método fixando o reagente dibromobenzo[*c*]-1,2,5-tiadiazol **1a** e variando as espécies de organocalcogênio (benzenotióis **2a-f** ou disselenetos de diarila **3a-d**). Em geral, todas as reações obtiveram os produtos desejados com rendimentos considerados satisfatórios sendo os mesmos expressos na Tabela 2.

Tabela 2. Variabilidade dos métodos.



Linha	2 ou 3	Catalisador (mol%)	Temp. (°C)	Rend ^a (%)
1	 2a	CuO _{NPS} (10)	80	87
2	 2b	CuO _{NPS} (20)	80	76
3	 2c	CuO _{NPS} (20)	80	50
4	 2d	CuO _{NPS} (20)	80	89
5	 2e	CuO _{NPS} (20)	80	90
6	 2f	CuO _{NPS} (20)	80	43
7	 3a	CuI (20) 1,10-fen (20)	110	78
8	 3b	CuI (20) 1,10-fen (20)	110	59
9	 3c	CuI (20) 1,10-fen (20)	110	43
10	 3d	CuI (20) 1,10-fen (20)	110	68

^a Rendimento do produto isolado.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se uma metodologia simples e eficaz para síntese de bis-arilcalcogenil benzo-1,2,5-tiadiazóis através de reações de acoplamento catalisadas por sais de cobre com rendimentos satisfatórios. Cabe ressaltar que todas as moléculas sintetizadas estão passando atualmente por uma série de testes fotofísicos no Grupo de Pesquisa em Novos Materiais Orgânicos e Fotoquímicos-UFRGS, onde os estudos realizados até o momento demonstram excelentes resultados referentes à suas propriedades ópticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. F.; **Química Medicinal: As Bases Moleculares de ação de Fármacos**, Porto Alegre, Artmed Editora, 2001.
- 2) Gil, C.; Brase, S.; Solid-Phase Synthesis of Biologically Active Benzoannelated Nitrogen Heterocycles: An Update, **Journal of Combinatorial Chemistry**, Madri, v. 11, n. 2, p. 175-197, 2009.
- 3) Germain, H.; Harris, C. S.; Vautier, M.; Warin, V.; Facile preparation of alkoxybenzoxazoles via direct SNAr on the benzoxazole ring, **Tetrahedron Lett.**, França, v. 51, n. 3, p. 554-556, 2010.
- 4) Da Silveira Neto, B. A.; Sant'Ana Lopes, A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, E. V. U.; Quina, F. H.; Dupont, J.; Photophysical and electrochemical properties of p-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles, **Tetrahedron**, v. 61, n. 6, p. 10975-10982, 2005.
- 5) Santos, R. C.; Faleiro, N. V. S.; Campo, L. F.; Scroferneker, M. L.; Corbellini, V. A.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V.; Synthesis and photophysical properties of novel succinimidyl benzazole derivatives, evaluated by *Candida albicans* ATCC 10231 fluorescent staining, **Tetrahedron Lett.**, v. 52, n. 23, p. 3048-3053, 2011.
- 6) Vieira, A. A.; Cristiano, R.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H.; Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds, **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 10, p. 364-371, 2008.