

## SÍNTESE DE BIS-ARILSELANIL BENZO-2,1,3-SELENODIAZÓIS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

BRUNA IEPSSEN<sup>1</sup>; RENATA BALAGUEZ<sup>2</sup>; ROBERTA KRÜGER<sup>3</sup>; DIEGO ALVES<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [brunaiepsen@gmail.com](mailto:brunaiepsen@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [ranata.balaguez@gmail.com](mailto:ranata.balaguez@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [robertinhakruger@hotmail.com](mailto:robertinhakruger@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [diego.alves@ufpel.edu.br](mailto:diego.alves@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

A síntese de compostos heterocíclicos vem despertando enorme interesse, devido os mesmos possuírem um vasto campo de aplicações, tais como: cosméticos, explosivos, agroquímicos e fármacos<sup>1</sup>. Neste contexto, dentre as inúmeras moléculas contendo heteroátomos, os compostos contendo selênio e telúrio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos, farmacológicos ou de novos materiais.<sup>2</sup>

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).<sup>3</sup> Neste sentido, os benzosselenodiazóis, destacam-se por possuírem aplicações eletroluminescentes<sup>4</sup>, apresentando características de alta redução de potencial e grande afinidade eletrônica. Em vista disto, são uma classe atualmente bastante estudada na tecnologia de fabricação de OLEDs, além de poderem ser utilizados como displays de cristal líquido (LCDs), agentes fotossensibilizadores e filmes de transição<sup>5</sup>.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo sintetizar bis-4,7-arilselanil benzo-2,1,3-selenodiazóis através de reações de acoplamento utilizando sais de cobre.

### 2. METODOLOGIA

Para as reações de acoplamento foram utilizados como substratos 4,7-dibromobenzosselenodiazol (0,50 mmol) **1a**, óxido de cobre nanoparticulado (CuONPs) (20 mol%) como catalisador, hidróxido de potássio (KOH) (4 equiv.) como base e DMSO (1,5 mL) como solvente, os quais foram adicionados em um balão de duas bocas de 25 mL, sob atmosfera de nitrogênio. Após a solubilização da reação, adicionou-se o disseleneto de difenila (0,50 mmol) **2a** e manteve-se o sistema sob agitação magnética a uma temperatura de 80 °C durante um período de 24 h. Após este tempo reacional, o produto **3a** foi extraído com diclorometano e lavado com solução saturada de NaCl, onde a fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e evaporada sob pressão reduzida. A purificação do produto obtido foi realizada por coluna cromatográfica em alumina neutra, utilizando como uma mistura de hexano/acetato de etila (95:5). O produto 2,1,3-benzosselenodiazol **3a** foi obtido com 70% de rendimento. O composto foi identificado por espectrometria de massas (MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que o produto **3a** foi obtido, resolveu-se otimizar as condições reacionais avaliando-se a necessidade de variação da temperatura, tempo, catalisador e utilização de aditivo (ligante), os resultados estão expressos na Tabela 1.

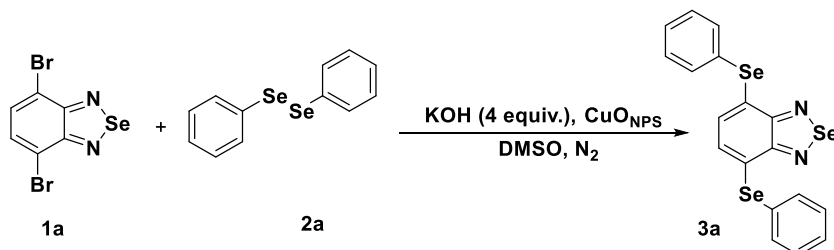


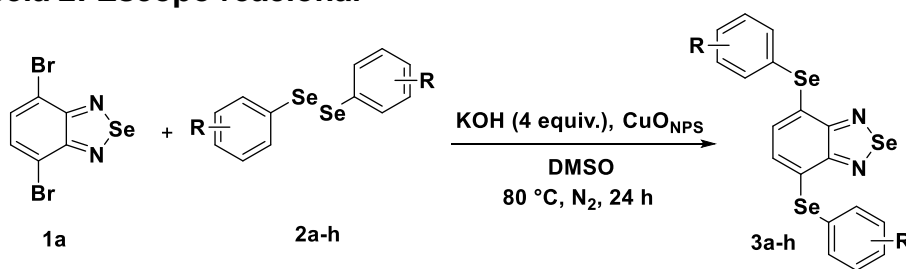
Tabela 1: Otimização reacional

Entrada	Catalisador	Aditivos	Temp (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	CuONPS	—	80	24	70
2	CuONPS	—	110	24	20
3	CuONPS	—	110	48	20
4	CuI	1-10 fenantrolina	110	24	55
5	CuI	1-10 fenantrolina	110	48	40
6	—	—	80	48	20

Analisando os dados da Tabela 1, podemos notar que a melhor condição reacional para obtenção de 2,1,3- benzosselenadiazol foi a linha 1.

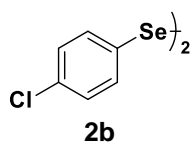
Com a melhor condição reacional estabelecida, resolveu-se aumentar o escopo reacional desta metodologia, fixando o reagente 4,7-dibromobenzosselenodiazol **1a** reagindo diversos disselenetos de diarila (**2a-h**), para obtenção dos produtos desejados (**3a-h**). Em geral, todas as reações obtiveram os produtos desejados com rendimentos considerados satisfatórios sendo os mesmos expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Escopo reacional

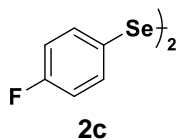


Entrada	Disseleneto 2a-h	Produto 3a-h	Rendimento (%) <sup>a</sup>
1	 2a	 3a	70

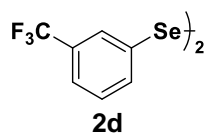
2



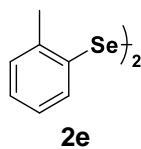
3



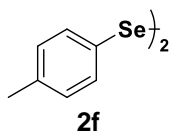
4



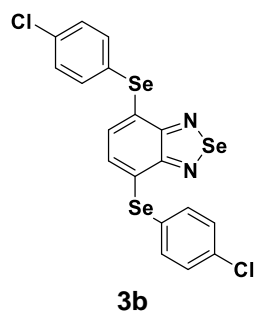
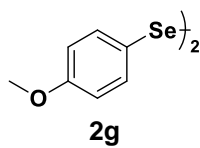
5



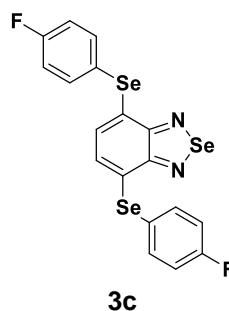
6



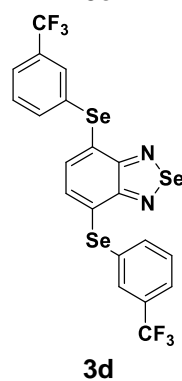
7



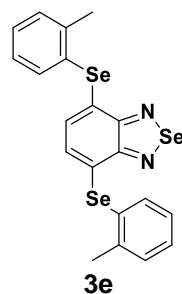
96



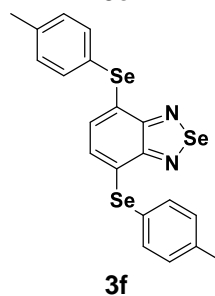
70



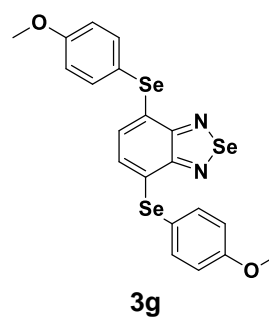
72



23

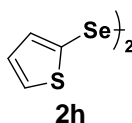


57



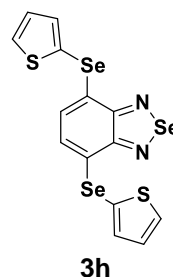
45

8



2h

73



3h

<sup>a</sup> Rendimento do produto isolado.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se uma metodologia simples e eficaz para síntese de bis-4,7-aryl-selanyl benzo-2,1,3-selenodiazóis **3a-h** inéditos, através de reações de acoplamento utilizando óxido de cobre nanoparticulado, com rendimentos de moderados a excelentes (23 – 96%).

#### 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) Germain, H.; Harris, C. S.; Vautier, M.; Warin, V.; Facile preparation of alkoxybenzoxazoles via direct SNAr on the benzoxazole ring, **Tetrahedron Letters**, França, v. 51, n. 3, p. 554-556, 2010.
- 3) Da Silveira Neto, B. A.; Sant'Ana Lopes, A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J.; Photophysical and electrochemical properties of p-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles, **Tetrahedron**, Brasil, v. 61, n. 6, p. 10975-10982, 2005.
- 4) Marappan Velusamy; Justin Thomas K. R.; Jiann T.; Yuh S. Wen.; Benzo[1,2,5]selenadiazole bridged amines: electro-optical properties, **Tetrahedron Letters**, Taiwan, v. 46, n. 5, p. 7647–7651, 2005.
- 5) Balaguez, R. A.; Ricordi, V. G.; Duarte, R. C.; Toldo, J. M.; Santos, C. M.; Schneider, P. H.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembuch, F. S.; Alvez, D.; Bis-arylsulfonyl- and bis-arylselanyl-benzo-2,1,3-thiadiazoles: synthesis and photophysical characterization, **RSC Advances**, Brasil, v. 6, p. 49613-49624, 2016.