

SÍNTESE DE 4,7-BIS-ARILVINIL BENZO-2,1,3-CALCOGENODIAZÓIS VIA REAÇÃO DE HECK CATALISADA POR PALÁDIO

ROBERTA KRÜGER¹; BRUNA IEPSEN²; DIEGO ALVES³

¹Universidade Federal de Pelotas – robertinhakruger@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – brunaiepsen@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

A síntese de compostos heterocíclicos vem despertando enorme interesse, devido os mesmos possuir um vasto campo de aplicações, tais como: cosméticos, explosivos, agroquímicos e fármacos¹. Neste contexto, dentre as inúmeras moléculas contendo heteroátomos, os compostos contendo enxofre e selênio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos, farmacológicos ou de novos materiais.²

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).³ Neste sentido, os benzotiadiazóis e benzoselenadiazóis destacam-se por possuírem aplicações eletroluminescentes⁴, 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 transição⁵.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo sintetizar bis-4,7-arilvinil benzo-2,1,3-tiadiazóis e benzo-2,1,3-selenadiazóis via reação de Heck catalisada por paládio.

2. METODOLOGIA

Para as reações de acoplamento cruzado foram utilizados como substratos 4,7-dibromobenzotiadiazol (0,50 mmol) **1a** acetato de paládio (Pd(OAc)₂) (10 mol%) como catalisador, carbonato de potássio (K₂CO₃) (4,00 equiv.) como base e DMF (2,50 mL) como solvente, os quais foram adicionados em um balão de duas bocas de 25,00 mL, sob atmosfera de nitrogênio. Após a solubilização da reação, adicionou-se o estireno (1,00 mmol) **2a** e manteve-se o sistema sob agitação magnética a uma temperatura de 100 °C durante um período de 4 h. Após este tempo reacional, o produto **3a** foi extraído com diclorometano e água destilada, em que 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-se como fase móvel uma mistura de hexano/acetato de etila (95:5). O produto 2,1,3- benzotiadiazol **3a** foi obtido com 92% de rendimento. O composto foi identificado por espectrometria de massas (MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C). O método foi expandido utilizando o mesmo meio reacional com o substrato 4,7-dibromobenzoselenadiazol **1a'** para obtenção do produto 2,1,3-benzoselenadiazol **3a'**.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que o produto **3a** foi obtido, resolveu-se otimizar as condições reacionais avaliando-se a necessidade de variação estequiométrica dos reagentes, temperatura, catalisador e base, os resultados estão expressos na Tabela 1.

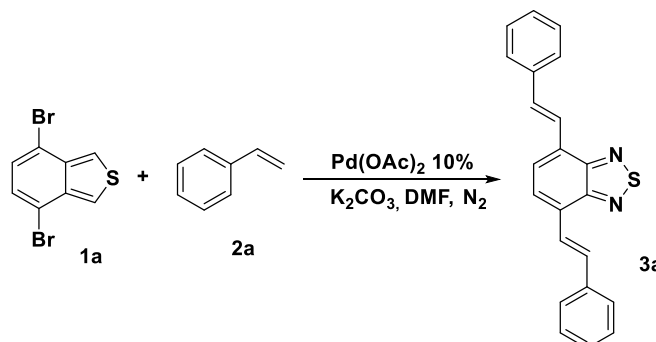


Tabela 1: Otimização reacional

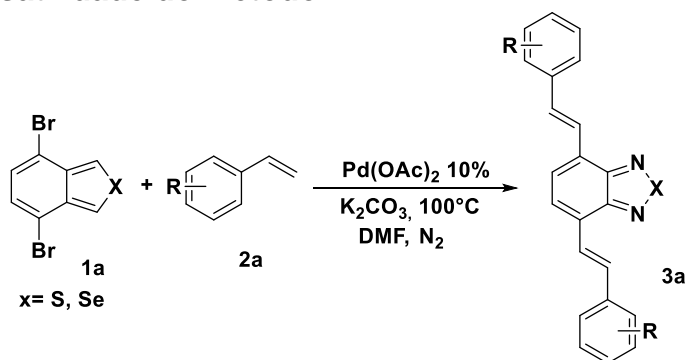
Entrada	2a (equiv.)	Base (equiv.)	Temp. (°C)	Solvente	Rend. (%) ^a
1	3,5	5	120	DMF	80
2	2,5	5	120	DMF	80
3	2	5	120	DMF	93
4	2 ^b	5	120	DMF	58
5	2	4	120	DMF	97
6	2	4	100	DMF	92
7	2	4	80	DMF	78
7	2	KOH	100	DMF	73
8	2	Na ₂ CO ₃	100	DMF	84
9	2	Cs ₂ CO ₃	100	DMF	65
10	2	K ₂ CO ₃	100	DMSO	-
11	2	K ₂ CO ₃	100	Dioxano	78

^a Rendimento do produto isolado; ^b 5 mol% de catalisador.

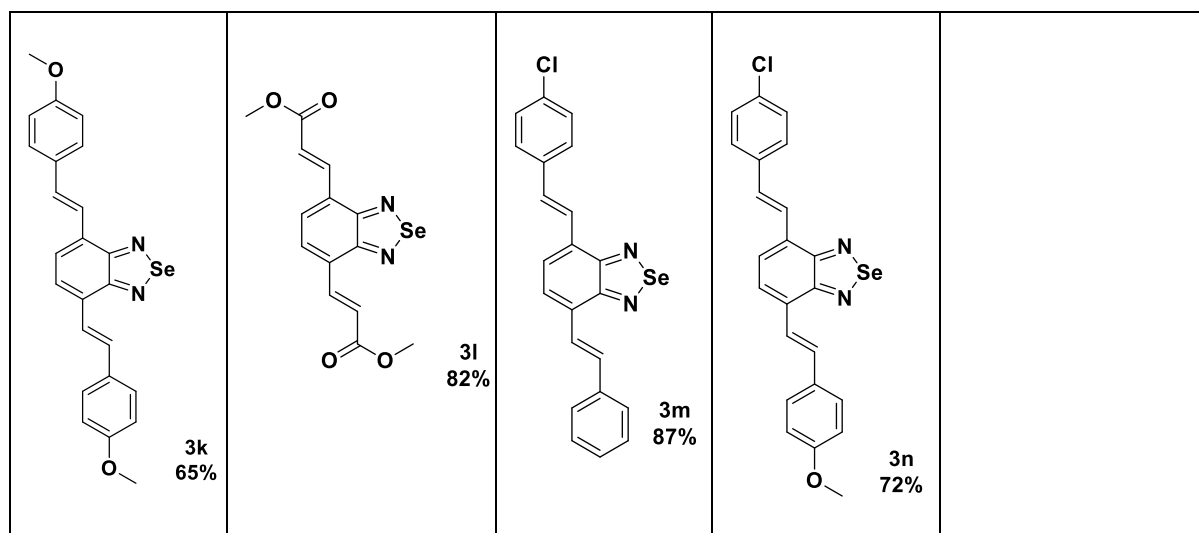
Analisando os dados da Tabela 1, podemos notar que a melhor condição reacional para obtenção de 2,1,3- benzotriazol foi a entrada 6.

Com a melhor condição reacional estabelecida, resolveu-se aumentar o escopo reacional desta metodologia, utilizando os reagentes 4,7-dibromobenzotriazol **1a** e o 4,7-dibromobenzoselenotriazol **1a'** reagindo com diversos estirenos, para obtenção dos produtos desejados (**3a-n**). Em geral, todas as reações obtiveram os produtos desejados com rendimentos considerados satisfatórios sendo os mesmos expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Versatilidade do método



<p>3a 92%</p>	<p>3b 76%</p>	<p>3c 97%</p>	<p>3d 88%</p>	<p>3e 78%</p>
<p>3f 92%</p>	<p>3g 70%</p>	<p>3h 96%</p>	<p>3i 76%</p>	<p>3j 92%</p>



4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se uma metodologia simples e eficaz para síntese de bis-4,7-arylvinil benzo-2,1,3-calcogenodiazóis **3a-n** inéditos, através de reações de acoplamento cruzado catalisada por paládio, com rendimentos de bons a excelentes (65 – 97%).

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) Xião, Y; Zhang, B; He, C; Zhang, X; Direct olefination of fluorinated benzothiadiazoles: A new entry to optoelectronic materials, **Chem.Eur.J**, China, v.20, p. 1-6, 2014.
- 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-arylsulfenyl- and bis-arylselanyl-benzo-2,1,3-thiadiazoles: synthesis and photophysical characterization, **RSC Advances**, Brasil, v. 6, p. 49613-49624, 2016