

SÍNTESE DE 4,7-BIS-ARILCALCOGENILTRIAZOILBENZO-2,1,3-TIADIAZÓIS CATALISADA POR SAL DE COBRE

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 fármacos.¹ Neste contexto, dentre as inúmeras moléculas contendo heteroátomos, os compostos com enxofre e selênio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos 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 diodos orgânicos emissores de luz (OLED).³ Neste sentido, os benzotiadiazóis destacam-se por possuírem aplicações como herbicidas, fungicidas e antibacterianos, além de possuir uma elevada fluorescência⁴, em vista disso, é uma classe atualmente estudada na tecnologia de fabricação de OLEDs.

Outra classe de compostos heterocíclicos que tem atraído grande interesse de químicos orgânicos sintéticos são os triazóis, onde os mesmos possuem um vasto campo de aplicações, que vão desde usos como explosivos e agroquímicos, bem como apresentarem atividades biológicas diversificadas, estando presentes em fármacos para o tratamento de câncer, Alzheimer e Parkinson.⁵

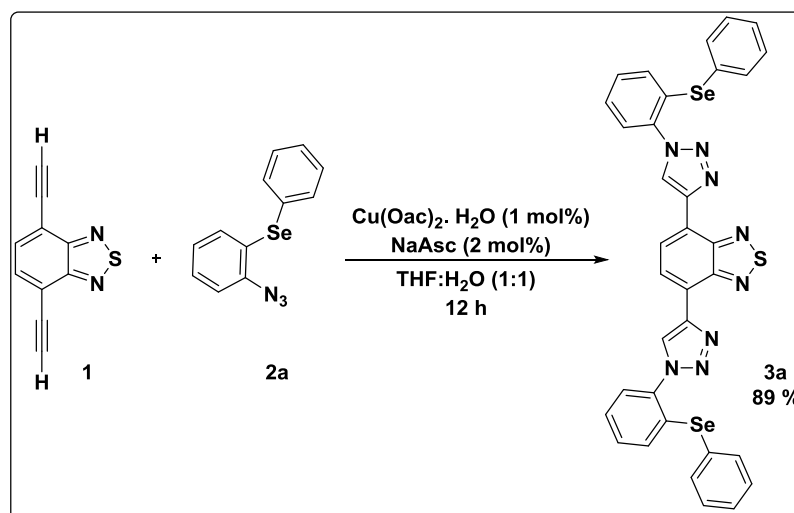
Desta forma, este trabalho tem por objetivo, unir estas duas importantes unidades heterocíclicas (benzotiadiazol e triazol), para sintetizar os 4,7-bis-arilcalcogeniltriazoilbenzo-2,1,3-tiadiazóis, utilizando sais de cobre como catalisador.

2. METODOLOGIA

Para essas reações, foram utilizados como substratos o alquino **1** (0,25 mmol), a azida **2a** (0,50 mmol), THF (1,00 mL), água (1,00 mL), ascorbato de sódio (2 mol%) e acetato de cobre monohidratado (1 mol%), os quais foram adicionados em um balão de duas bocas de 25,00 mL. Manteve-se o sistema sob agitação magnética na temperatura ambiente durante um período de 12 h. Após este tempo reacional, o produto **3a** foi extraído com diclorometano e água destilada, 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 (80:20).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

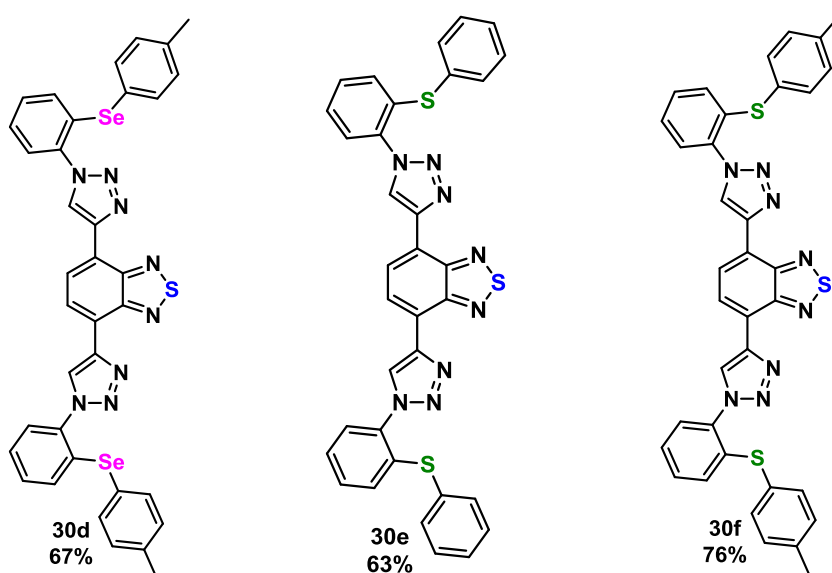
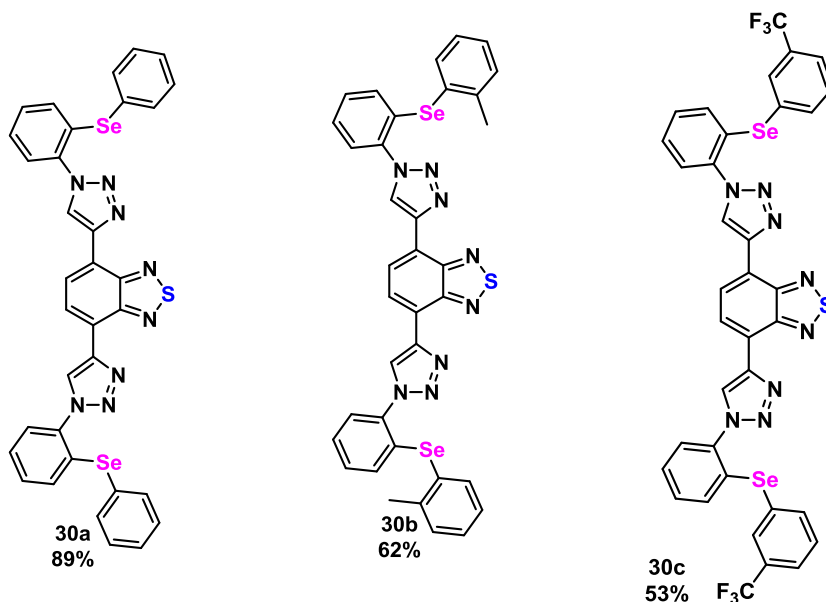
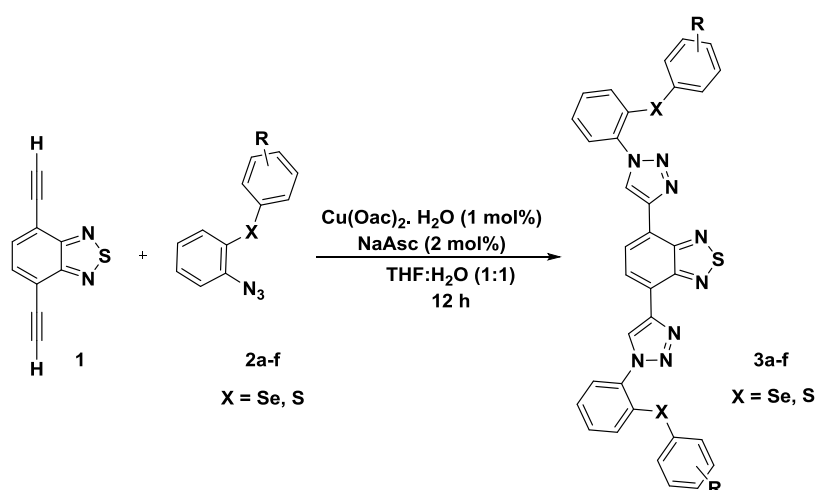
Para a realização desta síntese, seguiu-se uma condição reacional já descrita na literatura por Braga e col.⁶ Adicionou-se a azida **2a** (0,50 mmol), THF (1,00 mL), o alquino **1** (0,25 mmol), água (1,00 mL), ascorbato de sódio (2 mol%) e acetato de cobre monohidratado (1 mol%). Manteve-se o sistema sob agitação magnética à temperatura ambiente durante um período de 12 h. Após esse tempo reacional, foi possível obter o produto **3a** com 89% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica (Esquema 1).



Esquema 1.

Com o intuito de estudar a eficiência do método para a síntese de 4,7-bis-arylcalcogeniltriazolbenzo-2,1,3-tiadiazóis **3**, realizou-se estudos com diferentes azidas **2a-f** sob as mesmas condições reacionais. De modo geral, os produtos **3a-f** foram obtidos com rendimentos de moderados a excelentes (Tabela 1).

Tabela 1. Versatilidade do método reacional



4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se uma metodologia simples e eficaz para síntese de bis-4,7-arylcalcogeniltriazolbenzo-2,1,3-tiadiazóis **3a-f** inéditos, através de reações catalisadas por cobre, com rendimentos de bons a excelentes (53 - 89%). Experimentos de fotofísica (emissão/excitação, rendimento quântico de fluorescência, fotoestabilidade e geração de oxigênio singlete), bem como ensaios de interação com ct-DNA e HSA/BSA por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e por emissão fluorescente estão sendo realizados com moléculas sintetizadas neste trabalho.

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) 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.
- 5) Dwivedi, N. A. R.; Kumar, R.; Kumar, V. Recent Synthetic Strategies for Monocyclic Azole Nucleus and Its Role in Drug Discovery and Development. **Current Organic Synthesis**, India, v. 15, p. 321-340, 2018.
- 6) Deobald, M. A.; Camargo, S. R. L.; Horner, M.; Rodrigues, D. E. O.; Alves, D.; Braga, L. A. **Synthesis**, v. 15, p. 2397-2406, 2011.