

SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS 4,7-BIS((ARILSELANIL)ETINIL)BENZO-2,1,3-TIADIAZÓIS VIA CATALISE DE PRATA

ALLYA LARROZA MUHAMMAD EID¹; RENATA BALAGUEZ²; DIEGO ALVES³

¹Universidade Federal de Pelotas – allya.larroza@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – renata.balaguez@gmail.com

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

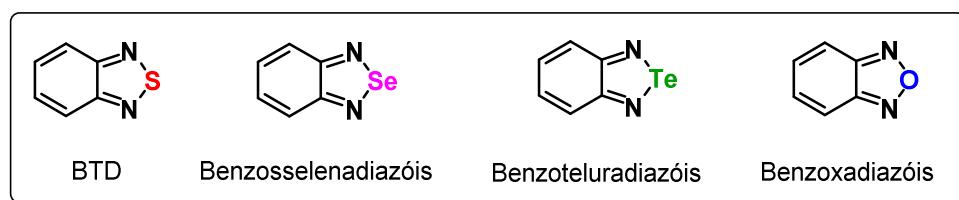
1. INTRODUÇÃO

Os compostos heterocíclicos possuem uma importância incontestável no cotidiano uma vez que, estão presentes nas mais diversas estruturas biologicamente ativas, sendo bastante explorados na indústria como potentes agroquímicos, fármacos e cosméticos. Estes compostos caracterizam-se por conter uma estrutura cíclica com um ou mais heteroátomos.¹

Uma classe de compostos heterocíclicos orgânicos que são bem documentados na literatura, devido a sua versatilidade e utilidade bem como suas atividades biológicas, são os compostos organocalcogênios.² Estes, caracterizam-se por conter em sua estrutura átomos de calcogênio ligado diretamente a um átomo de carbono, destacando-se os compostos de enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Além disso, os organocalcogênios podem ser utilizados como intermediários na síntese de produtos naturais e como catalisadores quirais.³

Neste sentido, uma classe de compostos heterocíclicos contendo átomos de calcogênios, que se destaca são os benzocalcogenodiazóis (Figura 1), os quais estão presentes na composição química de diversos herbicidas, fungicidas e bactericidas.⁴ Além disso, os benzo-2,1,3-tiadizóis (BTD), que pertencem a esta classe, são utilizados como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), além de serem muito aplicados na síntese de novos materiais por conterem propriedades fluorescentes.⁵

Figura 1. Exemplos de benzocalcogenodiazóis.

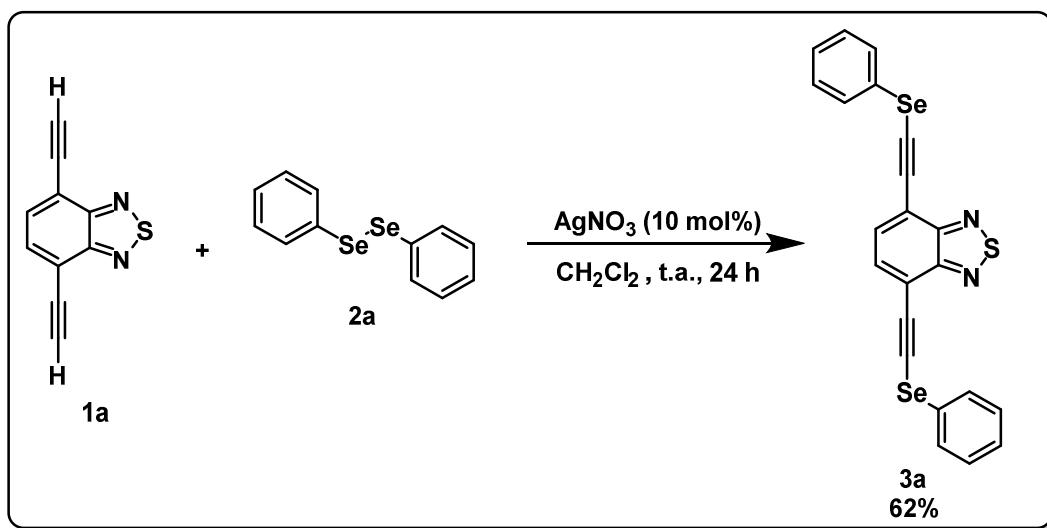


Por outro lado, atualmente, os catalisadores de prata tem sido estudados para a obtenção de novos compostos contendo organocalcogênios devido à sua reatividade e seletividade em síntese orgânica, incluindo uma variedade de novas transformações.⁶ Neste contexto, o presente trabalho relata um método para a síntese de 4,7-bis((arilselanil)etinil)benzo-2,1,3-tiadiazol **3**, utilizando quantidades catalíticas de catalisador de prata, através da reação entre 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1a** com disselenetas de diarila **2**, obtendo os produtos desejados com rendimentos que variaram de moderados a bons, utilizando condições brandas.

2. METODOLOGIA

Primeiramente, realizou-se a síntese tendo como base um trabalho descrito previamente por nosso grupo de pesquisa.⁶ Neste trabalho, a síntese era feita a partir de 0,50 mmol de alquinos terminais e 0,25 mmol de disselenetos de diorganoila, utilizando nitrato de prata como catalisador (10 mol%), diclorometano (1,50 mL) como solvente a 25 °C, obtendo os selanilalquinos com rendimento de 70 a 95%.⁶

Tendo em vista os excelentes resultados na metodologia descrita acima, realizou-se primeiramente a reação entre o 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** (0,25 mmol) com o disseleneto de difenila **2a** (0,30 mmol), utilizando diclorometano (1,50 mL) como solvente, nitrato de prata (10 mol%) como catalisador, a temperatura de 25 °C por um período de 24 horas, obtendo o produto desejado **3a** com um rendimento de 62% (Esquema 1).

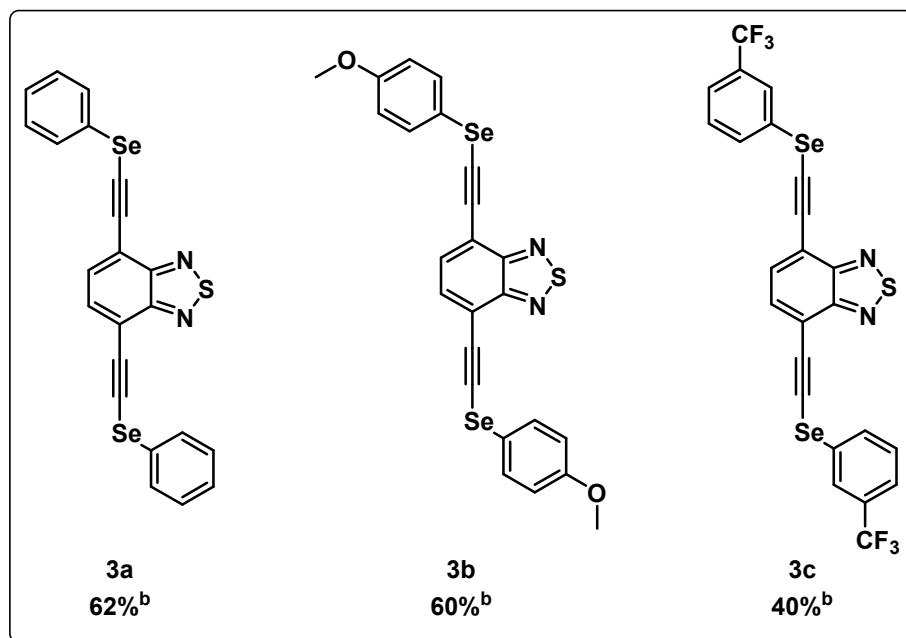


Esquema 1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como este resultado foi considerado satisfatório, extendemos a reação do 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** com diferentes disselenetos de diarila **2a-c**, com o intuito de verificar a versatilidade do método desenvolvido. Os produtos foram obtidos com bons rendimentos tendo em vista a complexidade da molécula, e estão evidenciados na Figura 2.

Figura 2. Síntese de 4,7-bis((arilselani)etinil)benzo-2,1,3-tiadiazois dissubstituídos **3a-c**.^a



^a Reações realizadas utilizando 0,25 mmol de 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1**, 0,30 mmol dos disselenenetos de diarila **2a-c**, 1,50 mL de diclorometano, 10 mo% de nitrito de prata, a temperatura ambiente por 24 horas. ^b Rendimento do produto isolado.

Sendo assim, foi possível aplicar esta metodologia para o disseleneto de difenila **2a** obtendo o produto desejado com 62% de rendimento, bem como para disselenenetos com substituintes doadores de elétrons (*p*-OMe) **2b** e com substituintes retiradores de elétrons (*m*-CF₃) **2c**, ambos obtidos com rendimentos satisfatórios. Ainda, pretende-se expandir o método para outros disselenenetos de diarila no intuito de aumentar o escopo reacional e verificar se diferentes substituintes doadores ou retiradores de elétrons podem afetar o rendimento do produto de reação de acordo com a posição dos mesmos no anel aromático.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista a síntese proposta, foram obtidos os produtos 4,7-bis((arilselani)etinil)benzo-2,1,3-tiadiazóis dissubstituídos **3a-c** com rendimentos que variaram de 40 a 62%, através da reação do 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** com os disselenenetos de diarila **2a-c**, através de uma metodologia branda, utilizando quantidades catalíticas de nitrito de prata e em temperatura ambiente.

Todos os produtos gerados apresentam características fluorescentes e estão sendo testados quanto às suas propriedades fotofísicas. Além disso pretende-se expandir o método para outros disselenenetos de diorganoíla tendo em vista que os produtos são inéditos na literatura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ BEHRA, A. K.; MAJUNDAR, P.; PATI, A.; PATRA, M.; BEHERA, R. K. Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings. **Chemical Reviews**, India, v. 5, p. 2942-2977, 2014.
- ² PERIN, G.; ALVES, D.; JACOB, R. G.; BARCELLOS, A. M.; SOARES, L. K.; LENARDÃO, E. J. Synthesis of Organochalcogen Compounds using Non-Conventional Reaction Media. **ChemistrySelect**, Brasil, v. 2, p. 205-258, 2016.
- ³ ALVES, D.; GOLDANI, B.; LENARDÃO, E. J.; PERIM, G.; SCHUMACHER, R. F.; PAIXÃO, M. W. Copper Catalysis and Organocatalysis Showing the Way: Synthesis of Selenium-containing Highly Functionalized 1,2,3-Triazoles. **The Chemical Record**, Brasil, v. 17, p. 1-17, 2017.
- ⁴ BRYANT, J. J.; LINDNER, D. B.; BUNZ, F. H. U. J. Water-Souble Bis-triazolyl Benzochalcogendiazole Cycloadducts as Tunable Metal Ion Sensors. **The Journal of Organic Chemistry**, Alemanha, v. 3, p. 1038-1044, 2013.
- ⁵ BALAGUEZ, R. A.; RICORDI, V. G.; DUARTE, R. C.; TORDO, J. M.; SANTOS, C. M., SCHENEIDER, P. H., GONÇALVES, F. B.; RODEMBUCH, F. S.; ALVES, D. Bis-Arylsulfenyl- And Bis- Aryselanyl-Benzo-2,1,3-Thiadiazoles: Synthesis And Photophysical Characterization. **RSC Advances**, Brasil, v. 6, p. 1-3, 2016.
- ⁶ XAVIER, M. C. D. F.; GOLDANI, B.; SCHUMACHER, R. F.; PERIM, G.; SCHNEIDER, P. H.; ALVES, D. .; Silver-Catalized Direct Selenylation Of Terminal Alkynes Through C-H Bond Functionalization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Brasil, v. 427, p.1-24, 2016.