

SÍNTESE DE HÍBRIDOS CONTENDO BTD, TRIAZÓIS E CALCOGÊNIOS

ALLYA LARROZA MUHAMMAD EID¹; ROBERTA KRÜGER²; DIEGO ALVES³

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

²Universidade Federal de Pelotas – robertinhakruger@hotmail.com

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

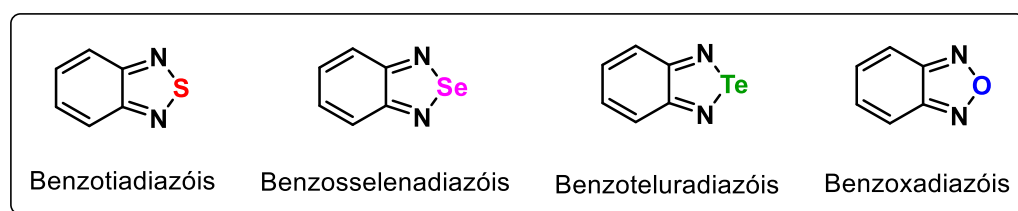
1. INTRODUÇÃO

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. Esses 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 Esses, 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

Nesse 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-tiadiazóis (BTD), que pertencem a esta classe, são utilizados como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), além de serem aplicados na síntese de novos materiais por apresentarem propriedades fluorescentes.⁵

Figura 1. Exemplos de benzocalcogenodiazóis.

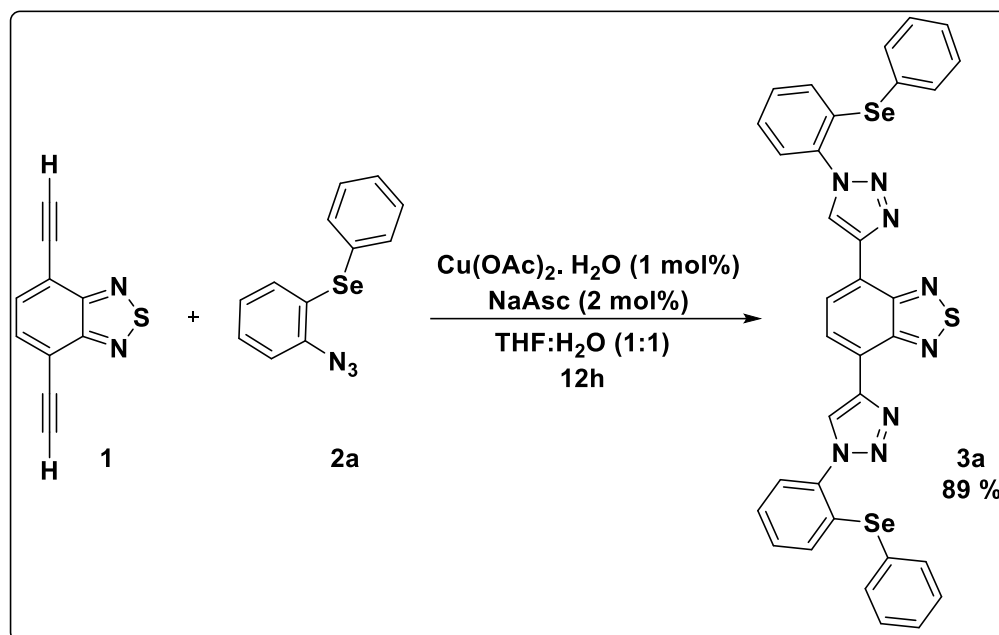


Outra classe de compostos heterocíclicos que tem despertado grande interesse são os triazóis, os quais se caracterizam por conter um anel de cinco membros sendo três deles átomos de nitrogênios e dois de carbono. Esta classe vem sendo muito explorada pelos químicos orgânicos sintéticos por possuírem um grande campo de aplicação tais como: agroquímicos, explosivos e fármacos. Assim, o interesse na síntese dessa classe de compostos tem tido um aumento significativo devido a uma diversidade de aplicações em atividades biológicas.⁶

Nesse sentido, o presente trabalho relata um método para a síntese de 4,7-bis-arilcalcogeniltriazoil benzo-2,1,3-tiadiazóis **3** utilizando sais de cobre como catalisador, através da reação entre o 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** com diferentes azidas **2a**, obtendo os produtos desejados com bons rendimentos.

2. METODOLOGIA

A primeira síntese teve como base um trabalho descrito previamente por Braga e col.⁷ Baseando-se nessa metodologia, reagiu-se o 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** (0,25 mmol) solubilizado em água (1,00 mL) juntamente com a azida **2a** (0,50 mmol), utilizando THF (1,00 mL) como solvente, ascorbato de sódio (2 mol%), acetato de cobre monohidratado (1 mol%) como catalisador, a temperatura ambiente por um período de 12 horas, obtendo o produto desejado **3a** com 89% de rendimento (Esquema 1).

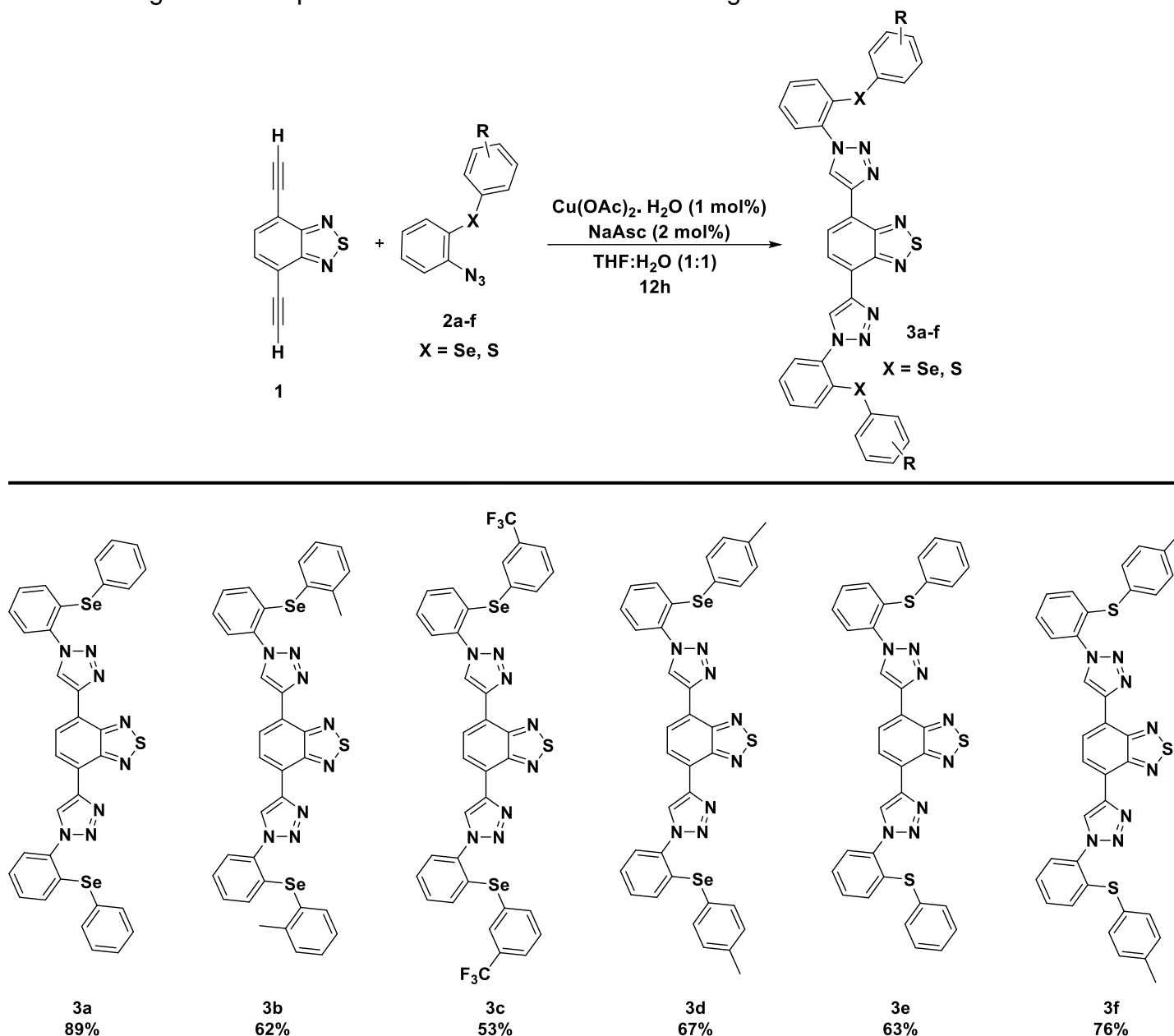


Esquema 1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando o resultado obtido satisfatório, partiu-se para a variação do escopo reacional a fim de verificar a versatilidade do método desenvolvido. Para isso, realizou-se a reação do 4,7-dietinilbenzo-2,1,3-tiadiazol **1** com diferentes azidas **2a-f**, obtendo os produtos desejados **7a-f** com rendimentos que variaram de moderados a excelentes (Figura 2).

Figura 2. Escopo Reacional da Síntese de Arilcalcogeniltriazoilbenzotiadiazóis^a.



^a Condições reacionais: **1** (0,25 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mol%), NaAsc (2 mol%), azidas **2a-f** (0,50 mmol) e H₂O (1,00 mL) e THF (1 mL), sob atmosfera aberta e temperatura ambiente. O consumo dos materiais de partida foi monitorado por cromatografia em camada delgada. ^b Rendimento do produto isolado após purificação por coluna cromatográfica de alumina neutra.

Inicialmente realizou-se a reação, fixando-se o benzotiadiazol **1** e variando-se as espécies de azidas com grupos doadores de elétrons como a *o*-metil- e *p*-metil selenoazida, obtendo os produtos **3b** e **3d** com rendimentos de 62% e 67% respectivamente. Após utilizou-se uma selenoazida substituída com grupo retirador de elétrons gerando o produto **3c** com rendimento de 53%. Expandiu-se o método utilizando tioazidas simples e substituída com grupo doador de elétrons e os produtos **3e** e **3f** foram obtidos com bons rendimentos, 63% e 76% respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista a síntese proposta, foram obtidos os produtos arilcalcogeniltriazolbenzotiadiazóis **3a-f** inéditos na literatura através de uma metodologia simples com rendimentos que variaram de 53 a 89%. Cabe destacar que se realizou uma parceria com a Universidade Federal de Santa Maria, em que as moléculas estão sendo testadas com o intuito de verificar suas possíveis atividades fotofísicas pelo fato de as mesmas apresentarem uma elevada fluorescência.

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-Soluble 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.; SCHNEIDER, P. H.; GONÇALVES, F. B.; RODEMBUCH, F. S.; ALVES, D. Bis-Arylsulfonyl- And Bis- Arylselenyl-Benzo-2,1,3-Thiadiazoles: Synthesis And Photophysical Characterization. **RSC Advances**, Brasil, v. 6, p. 1-3, 2016.
- ⁶ ROSTOVTSSEV, V. V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2596, 2002.
- ⁷ 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.