

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSÉ DANIEL SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BENZOTIAZOLAS SUBSTITUÍDAS**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSÉ DANIEL SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BENZOTIADIAZOLAS SUBSTITUÍDAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Orientador

Prof. Dr. Jones Limberger

Co-orientador

Porto Alegre, 2015

Dedico este trabalho a meus pais que tantos exemplos me deram na vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade da vida que Ele me proporciona todos os dias. A meus pais por todo o apoio recebido durante este período de graduação.

Ao meu orientador, Prof. Jackson Damiani Scholten pelo trabalho de orientação. Ao Prof. Jones Limberger que muito fortemente colaborou para que a realização deste presente trabalho fosse possível. À Virgínia Souza pelo auxílio com as análises de RMN.

A todos os colegas de laboratório e amigos.

*“Fé inabalável só o é a que pode encarar frente a frente a razão, em todas as épocas da Humanidade”.*

Allan Kardec

## RESUMO

As benzotiadiazolas são moléculas luminescentes que vêm recebendo especial atenção nas últimas décadas pelas aplicações que suas propriedades possibilitam. Em particular, moléculas como as benzotiadiazolas têm a possibilidade de um fluxo de elétrons em sua estrutura e que possam ser utilizadas como ligantes em processos fotocatalíticos apresentam grande interesse por parte dos pesquisadores. Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de duas novas benzotiadiazolas substituídas, a 4-metoxibenzeno-7-(*p*-etinil-benzonitrila)-2,1,3-benzotiadizola (BTD-CN) e a 4-metoxibenzeno-7-(1-etinil-4(trifluormetil)-benzeno)-2,1,3-benzotiadizola (BTD-CF<sub>3</sub>), utilizando rota sintética apropriada. Devido a estrutura destas moléculas, há a probabilidade de estas possuírem característica de apresentar um fluxo de elétrons intramolecular, ou seja, realizarem transferência de carga, por possuírem um grupo doador de elétrons e um grupo retirador de elétrons nas extremidades. Os rendimentos foram de 54% e de 52%, respectivamente. Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia de absorção no Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, Espectroscopia de emissão de fluorescência, UV-Vis e ponto de fusão. Também foi determinado o ponto de fusão, que resultou em 175,1 °C e 182,8 °C, respectivamente. Os produtos sintetizados neste trabalho abrem novas possibilidades de aplicação como marcadores celulares e em processos fotocatalíticos.

**Palavras-chave:** Benzotiadiazola, síntese orgânica.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Imagem de difração de elétrons para o benzeno.....	10
FIGURA 2 – Benzotiadiazolas usadas na detecção de DNA.....	12
FIGURA 3 – Estrutura da BTD-CN.....	12
FIGURA 4 – Estrutura da BTD-CF <sub>3</sub> .....	12
FIGURA 5 – Estrutura do catalisador de paládio.....	16
FIGURA 6 – Espectro de absorção no UV-Vis para a BTD-CN.....	21
FIGURA 7 – Espectro de Infravermelho para a BTD-CN.....	21
FIGURA 8 – Espectro de Fluorescência para BTD-CN.....	22
FIGURA 9 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para a BTD-CN.....	22
FIGURA 10 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C para a BTD-CN.....	23
FIGURA 11 – Espectro de absorção no UV-Vis para a BTD-CF <sub>3</sub> .....	24
FIGURA 12 – Espectro de Infravermelho para a BTD-CF <sub>3</sub> .....	25
FIGURA 13 – Espectro de Fluorescência para BTD-CF <sub>3</sub> .....	25
FIGURA 14 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para a BTD-CF <sub>3</sub> .....	26
FIGURA 15 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C para a BTD-CF <sub>3</sub> .....	27

## LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 – Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola.....	11
ESQUEMA 2 – Síntese da BTB-BR.....	11
ESQUEMA 3 – Reação de acoplamento de Suzuki para substituir BTB-Br.....	15
ESQUEMA 4 – Reação de Sonogashira para acoplar um acetileno terminal.....	16
ESQUEMA 5 – Reação de desproteção de BTB-TMS.....	17
ESQUEMA 6 – Reação de obtenção de BTB-CF <sub>3</sub> .....	18
ESQUEMA 7 – Reação de obtenção de BTB-CN.....	19

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2 OBJETIVOS E METODOLOGIA</b> .....	13
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	14
3.1 Considerações gerais .....	14
3.2 Síntese das BTDs .....	14
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	20
4.1 Caracterização das benzotiadiazolas substituídas.....	20
4.1.1 Caracterização da BTD-CN .....	20
4.1.2 Caracterização da BTD-CF <sub>3</sub> .....	24
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	28
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	29
<b>7 REFERÊNCIAS CONSULTADAS</b> .....	30

## 1 INTRODUÇÃO

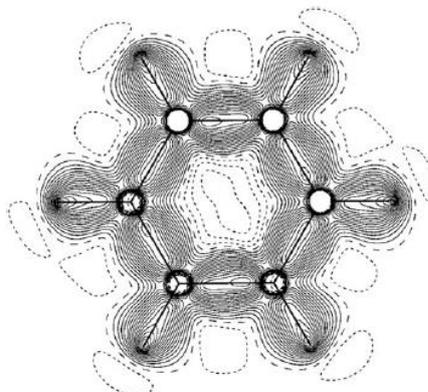
Sistemas  $\pi$ -conjugados são definidos como moléculas que têm ligações  $\sigma$  e  $\pi$  alternadas. Sistemas conjugados também recebem o nome de deslocalizados ou sistemas com ressonância.

Um caso clássico de molécula com sistema conjugado é o benzeno. No século XIX, este composto foi motivo de intenso debate relativo à sua estrutura, até então desconhecida. No entanto, pela falta de instrumentos à época, acredita-se que a estrutura proposta por Kekulé devia ter dois isômeros, o que não se verificava experimentalmente. Para contornar esta situação, Auguste Kekulé criou a ideia de *ressonância*.

Somente no século seguinte, com o trabalho de Linus Pauling – através da sua Teoria da Ligação de Valência – e com o trabalho de Friedrich Hund e Robert Mulliken (e outros colaboradores) – com a Teoria do Orbital Molecular – é que se conseguiu compreender o que ocorre na estrutura do benzeno, bem como dos demais sistemas deslocalizados. Pela primeira teoria, todos os carbonos se encontram hibridizados em  $sp^2$ , deixando, cada um, um orbital  $p$  vazio. A ligação  $\pi$  decorre da sobreposição destes orbitais  $p$ . Pela segunda teoria, o que ocorre é uma combinação linear de orbitais atômicos, gerando orbitais ligantes e antiligantes. Durante certo tempo, acreditou-se que as ligações duplas realmente se alternavam, mas depois descobriu-se que isso não ocorria de fato. O benzeno possui uma única estrutura, sem qualquer alternância de ligações. O fato é que os elétrons não se encontram localizados nas ligações duplas, mas sim estão distribuídos ao longo da molécula benzeno. O que consegue provar isto é que o comprimento de ligação carbono-carbono, no anel benzênico, são todos idênticos e, além disso, são menores que uma ligação  $\sigma$  carbono-carbono e maiores que uma ligação  $\pi$  carbono-carbono. Assim, definiu-se que a estrutura real do benzeno era o híbrido de ressonância e as estruturas de ressonâncias, contribuintes de ressonância (utilizados apenas quando se quer mostrar a movimentação de elétrons). Atualmente, é muito mais fácil obter evidências sobre a estrutura do benzeno. A Ressonância Magnética Nuclear é um exemplo disso: em uma análise de RMN- $^1H$  se obtém apenas um sinal (singlete), o que mostra que todos os hidrogênios dessa molécula são idênticos. A difração de elétrons mostra de forma

clara a forma hexagonal e planar do benzeno e que todos os seus comprimentos de ligação são idênticos.

Figura 1 – Imagem de difração de elétrons para o benzeno



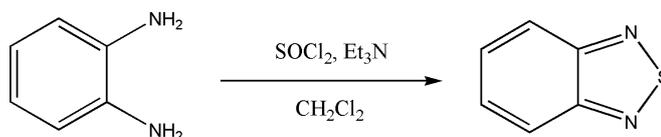
Fonte: CLAYDEN, 2012

Um sistema conjugado não precisa ser anelar, ele ocorre também em cadeias abertas. Investigações sobre compostos conjugados de cadeia aberta mostraram que a conjugação é a responsável pelo surgimento da cor nestes compostos.

Com o desenvolvimento de novas pesquisas, a síntese da 2,1,3-benzotiadiazola (BTD), cujos primeiros trabalhos iniciaram na segunda metade do século XX, foi um importante avanço na área de compostos luminescentes, sendo este núcleo o mais importante desta área. Compostos luminescentes são importantes devido a sua grande aplicabilidade em tecnologia de luz (diodos, transistores, entre outros), ensaio clínicos, ciência forense, entre tantas outras, além de terem custo operacional menor e não são agressoras ao meio ambiente.

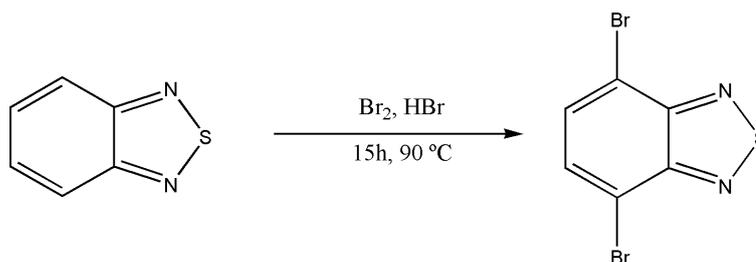
A 2,1,3-benzotiadiazola pode ser obtida a partir da 1,2-diamina-benzeno, conforme mostra o Esquema 1 abaixo.

Esquema 1 – Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola



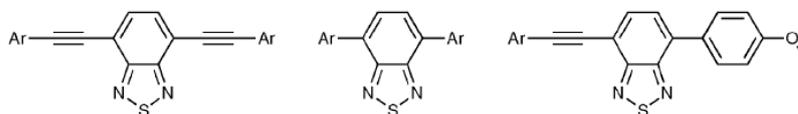
No entanto, é mais conveniente utilizar a 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (BTD-Br) como material de partida e não a 2,1,3-benzotiadiazola. É utilizado uma BTD substituída devido à facilidade de substituição, já que brometo é um excelente grupo abandonador. Mais raramente, pode-se utilizar a 4,7-diiodo-2,1,3-benzotiadiazola. A BTD-Br pode ser sintetizada mediante a adição lenta de uma solução de  $\text{Br}_2/\text{HBr}$  à BTD, conforme mostra o Esquema 2. Esta reação é descrita na literatura, sendo bastante conhecida, e com elevados índices de rendimento.

Esquema 2 – Síntese da BTD-Br



Nos últimos anos, compostos que contêm o núcleo BTD têm recebido especial atenção, devido a suas interessantes propriedades. Devido à sua estrutura molecular, o sistema BTD tem a possibilidade de ter fluxo de elétrons intramolecular e, portanto, são possíveis candidatos para transportadores de elétrons (moléculas que podem aceitar elétrons e doá-los a outra molécula), é um fluoróforo eficiente (ou seja, tem alto rendimento quântico) e também pode ser usado como unidade receptora de elétrons para materiais condutores. Além disso, sistemas contendo o núcleo BTD podem ser usados como fungicidas, herbicidas, antibacteriano, regulador genético, material fluorescente e, inclusive, há estudos que indicam que pode ser um potencial agente anti-HIV. Na área de materiais, estes sistemas podem ser usados em transistores orgânicos de efeito de campo, díodos orgânicos emissores de luz, entre outros. De modo particular, 4,7- $\pi$ -estendido-2,1,3-benzotiadiazolas (ver Figura 2) foram reportadas na literatura na detecção de DNA.

Figura 2 – Benzotiadiazolas usadas na detecção de DNA



As propriedades eletrônicas observadas nestes compostos os credenciam como materiais promissores para serem testados em processos fotocatalíticos. Em vista disso, decidiu-se investir na possibilidade de uma BTD substituída cumprir este papel. Além disso, a síntese de novas BTDs abre novas possibilidades para o avanço no campo de estudos que abrangem este núcleo. Portanto, este trabalho se propôs a síntese de duas novas BTDs substituídas: 4-metoxibenzeno-7-(*p*-etnil-benzonitrila)-2,1,3-benzotiadizola (BTD-CN) e 4-metoxibenzeno-7-(1-etnil-4(trifluormetil)-benzeno)-2,1,3-benzotiadizola (BTD-CF<sub>3</sub>), os quais são candidatos a possuírem um fluxo de elétrons já que as moléculas contêm grupos doares e retiradores. Estes compostos são produtos que ainda não aparecem descritos na literatura. A estrutura das novas BTDs é mostrada nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 – Estrutura da BTD-CN

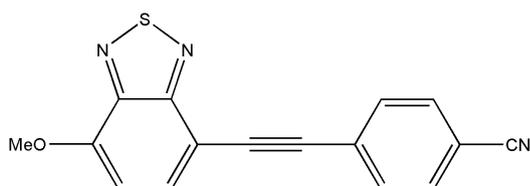
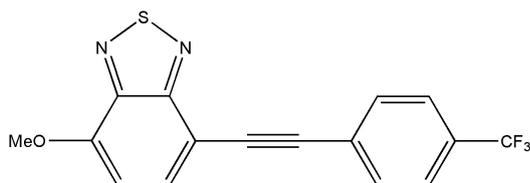


Figura 4 – Estrutura da BTD-CF<sub>3</sub>



## 2 OBJETIVOS E METODOLOGIA

O objetivo do presente trabalho será sintetizar duas novas benzotiadiazolas substituídas, a 4-metoxibenzeno-7-(*p*-etnil-benzonitrila)-2,1,3-benzotiadiazola (BTD-CN) e 4-metoxibenzeno-7-(1-etnil-4(trifluormetil)-benzeno)-2,1,3-benzotiadiazola (BTD-CF<sub>3</sub>), partindo-se da 4,7-dibromo-2, 1, 3-benzotiadiazola. Após a síntese, será feita a caracterização mediante as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, espectroscopia no Infravermelho, UV-Vis, fluorescência e ponto de fusão.

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Todas as análises foram realizadas em instrumentos disponíveis no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Considerações gerais

Para as análises de UV-Vis preparou-se uma solução de concentração  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  de cada BTD sintetizada utilizando como solvente acetato de etila. A leitura efetuou-se em um instrumento Varian Spectrophotometer UV-Visible Cary 50 Conc. Para o espectro de Infravermelho utilizou-se um instrumento Bruker Alpha-P, por Refletância Total Atenuada (ATR). A fluorescência foi realizada em um fluorímetro Varian, tendo-se preparado uma solução de concentração  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  em acetato de etila. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono foram feitos utilizando clorofórmio deuterado como solvente e a análise feita em um instrumento Varian MR400. O ponto de fusão foi determinado em um instrumento Büchner B-545.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: ácido para-metóxi-fenil-borânico (Acros Organics, 97%), CsF, dioxano (marca P.A., 1,4-dioxano), trimetilsilano, trietanoamina, fosfina, iodeto de cobre I (98%), 1-Bromo-4-(trifluormetil)-benzeno (Acros Organics, 97%), p-bromo-benzonitrila.

As reações foram realizadas em vidraria tipo Schlenk e sob atmosfera de Argônio. Primeiramente, as vidrarias (contendo os reagentes) ficaram sob vácuo por tempo suficiente para ficarem desairadas. Em seguida, foram feitas purgas de Argônio e vácuo, alternadamente, num total de três vezes. Após a adição do solvente, foi borbulhado Argônio até este ficar igualmente desairado.

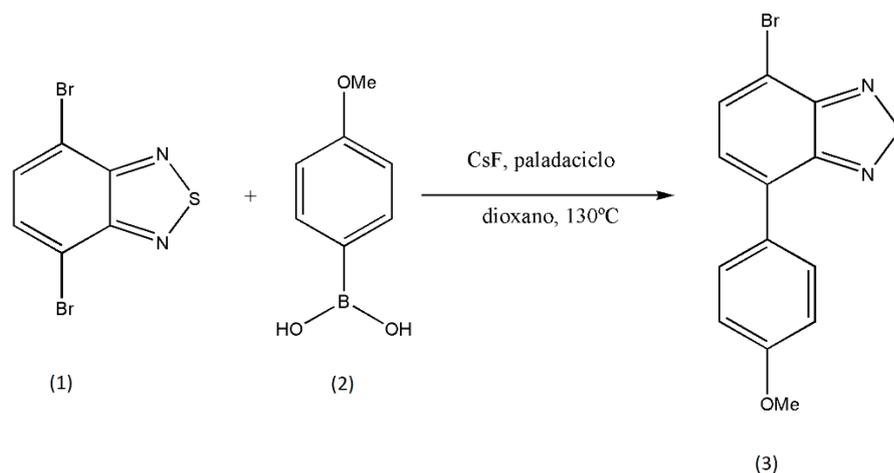
#### 3.2 Síntese das BTDs

Inicialmente, utilizou-se a 4,7-dibromo-2,1,3-benzotidiazola (BTD-Br) como material de partida para a obtenção dos produtos. Através de uma reação de acoplamento de Suzuki, conforme se encontra descrito na literatura<sup>1</sup>, chegou-se ao produto que contém o grupo doador de elétrons, como mostra o Esquema 3 abaixo. A reação de Suzuki é uma das mais importantes na formação de ligações carbono-carbono. Suas vantagens envolvem: é robusta, usa reagentes não-tóxicos que são estáveis ao ar e termicamente, inócua, amplamente utilizada na indústria farmacêutica, entre outros.<sup>3,4</sup> A descoberta desta reação rendeu o Prêmio Nobel de

Química em 2010 a Akira Suzuki e a outros dois pesquisadores que trabalharam na área de reações de acoplamento carbono-carbono.

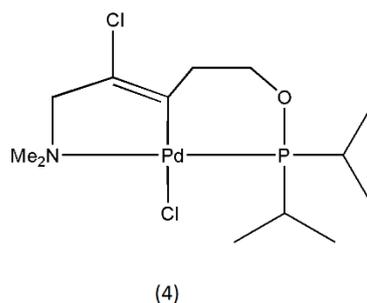
Para a reação mostrada no Esquema 3 utilizou-se excesso de BTB-Br, 3 mmol de ácido para-metóxi-fenil-borônico, 3,3 mmol de CsF, 1 mol% de catalisador em 15 mL de dioxano desairado. Esta reação ocorreu sob condições de atmosfera inerte. A reação foi deixada até o dia seguinte (24 horas). Para isolar o produto, foi realizado coluna cromatográfica de sílica, utilizando hexano como eluente. O rendimento desta reação foi de 81%, próximo ao valor reportado (85%)<sup>1</sup>.

Esquema 3 – Reação de acoplamento de Suzuki para substituir BTB-Br



O catalisador utilizado foi um composto organometálico de paládio cíclico. Este catalisador foi descrito pela primeira vez em 2003<sup>3</sup>. Este tipo de catalisador é muito utilizado para realizar reações de Suzuki devido a sua eficiência, fácil preparação, servindo tanto para reações que envolvam cloretos de arila ricos ou pobres eletronicamente. A estrutura do catalisador é mostrada na Figura 5.

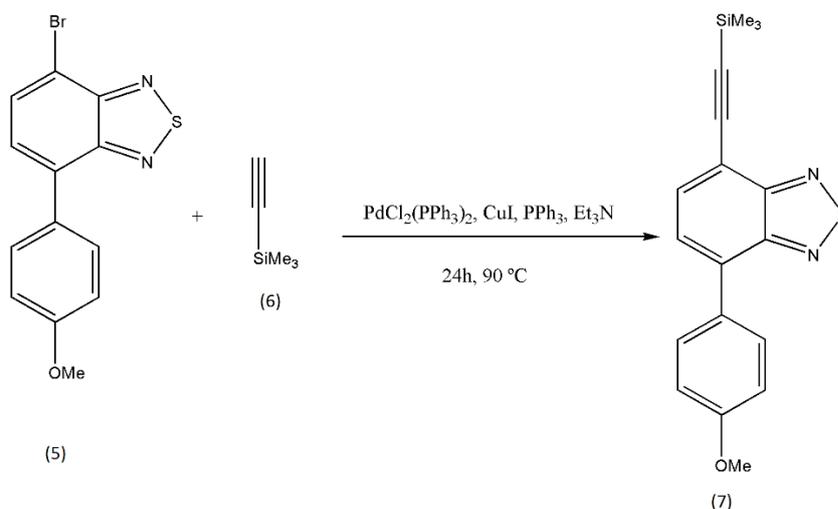
Figura 5 – Estrutura do catalisador de paládio



Com o produto isolado, utilizou-se dele para inserir um espaçador nas moléculas desejadas, mediante uma reação de Sonogashira. A reação se encontra esquematizada no Esquema 4, mostrado abaixo. A reação de Sonogashira também é uma reação de acoplamento para formar uma nova ligação carbono-carbono, que ocorre entre um acetileno terminal e um haleto (vinílico ou aril)<sup>5</sup>. Por ser uma reação simples e fácil, ela é bastante utilizada desde a síntese de produtos de ocorrência natural até moléculas biologicamente ativas.<sup>6</sup> Negishi Sonogashira foi um dos pesquisadores que juntamente com Akira Suzuki receberam o Prêmio Nobel de Química de 2010 pelo desenvolvimento de reações de acoplamento carbono-carbono

Para a reação de acoplamento do alcino terminal foram utilizadas as seguintes quantidades de material: 2,8 mmol de trimetilsilano, 1 mol% de catalisador, 6 mL de trietanoamina, 0,2 mmol de fosfina e 0,27 mmol de iodeto de cobre (I).

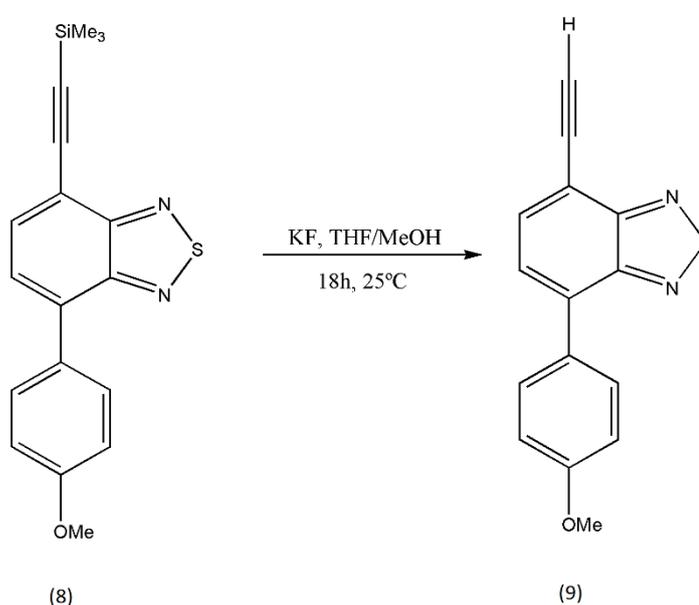
Esquema 4 – Reação de Sonogashira para acoplar um acetileno terminal



A reação também foi feita sob atmosfera inerte, conforme descrito anteriormente. Porém, diferentemente do procedimento anterior, não foi feita coluna cromatográfica para isolar a molécula BTD-TMS, pois a realização da mesma não foi possível já que o produto da reação eluía juntamente com reagentes residuais, em qualquer dos eluentes utilizados (acetato de etila e hexano). Assim, lançou-se reação para remoção do grupo protetor e, conseqüentemente, isolamento do produto BTD-TMS. O procedimento também é encontrado na literatura<sup>2</sup>.

A partir da desproteção da BTD-TMS, obtida nesta última reação, é que obteve-se a molécula BTD-H. Nesta reação, utilizou-se 40 mL de metanol e 5 mL de tetrahidrofurano (como solvente) e dois equivalentes de fluoreto de potássio. O grupo SiMe<sub>3</sub> foi utilizado como protetor. A reação de desproteção é mostrada no Esquema 5.

Esquema 5 – Reação de desproteção de BTD-TMS

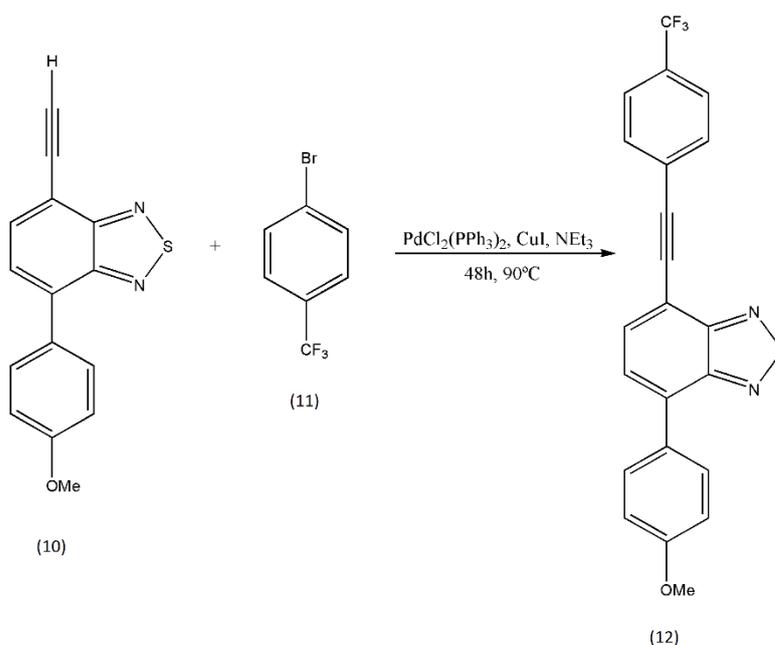


Após o término da reação, o solvente foi evaporado em rota-evaporador. O sólido obtido foi dissolvido em tolueno e filtrado, a fim de remover quaisquer resíduos inorgânicos. Para isolar BTD-H, foi feita cristalização utilizando pequena quantidade de metanol e guardou-se na geladeira até o dia seguinte. Este produto cristalizou na forma de pequenas agulhas claras.

A partir dessa molécula (BTD-H) é que foram feitas as reações finais para a síntese de BTDs assimétricas: adição de um grupo retirador de elétrons, sendo que em uma das reações tal grupo será CN (nitrila) e no outro, CF<sub>3</sub> (trifluorcarbono). Estas duas reações se encontram esquematizadas nos Esquemas 6 e 7.

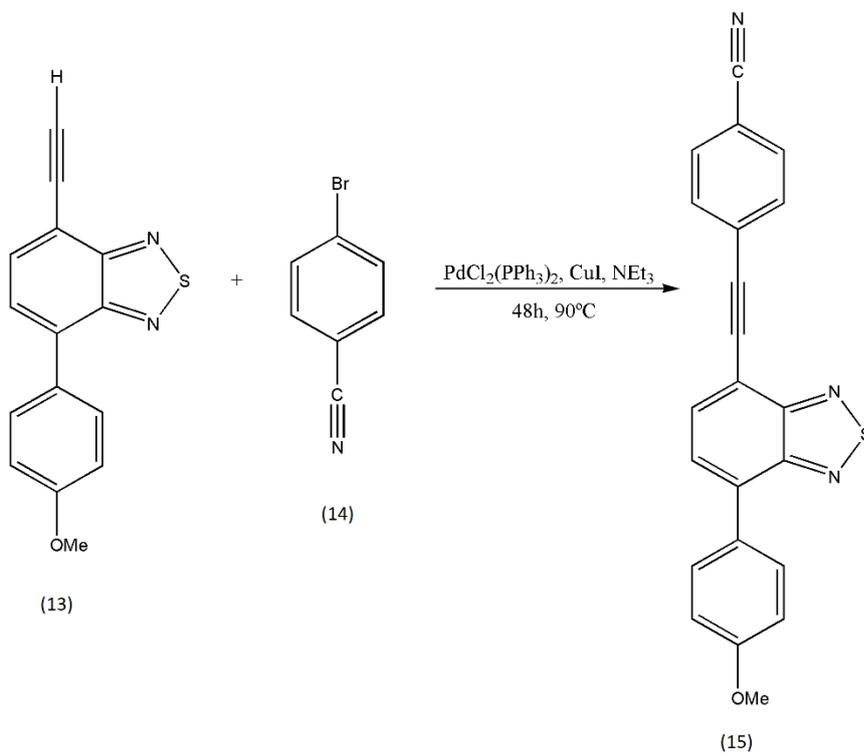
Para a síntese da BTD-CF<sub>3</sub> foram utilizados 0,302 mmol de 1-Bromo-4-(trifluormetil)-benzeno, 1 mol% de catalisador, 2 mol% de iodeto de cobre (I) e 1,72 mL de trietanoamina. De material de partida, BTD-H, foram usados 0,275 mmol. A reação para a síntese da BTD-CF<sub>3</sub> está mostrada no Esquema 6. Mais uma vez, valeu-se de uma reação de acoplamento de Sonogashira. Para esta reação, o rendimento foi de 52%, sendo também efetuada sob atmosfera inerte, como descrito anteriormente.

Esquema 6 – Reação de obtenção de BTD-CF<sub>3</sub>



De igual modo, para a síntese da BTD-CN, a reação foi lançada sob atmosfera inerte conforme o procedimento descrito anteriormente. Esta reação teve um rendimento de 54%. O produto tem a aparência de um sólido laranja. Para esta reação, usou-se 1 mol% de catalisador, 2 mol% de iodeto de cobre (I), 2 mL de trietanoamina, 0,352 mmol de p-bromo-benzonitrila e 0,32 mmol de material de partida (BTD-H).

## Esquema 7 – Reação de obtenção de BTD-CN



A obtenção destas duas benzotiadiazolas é de caráter inédito. O rendimento global de cada reação foi de 44% para a BTD- $\text{CF}_3$  e de 42% para a BTD-CN, sendo que ambas foram obtidas em uma rota sintética de quatro etapas, sendo que em uma delas não foi necessário realizar isolamento mediante coluna cromatográfica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

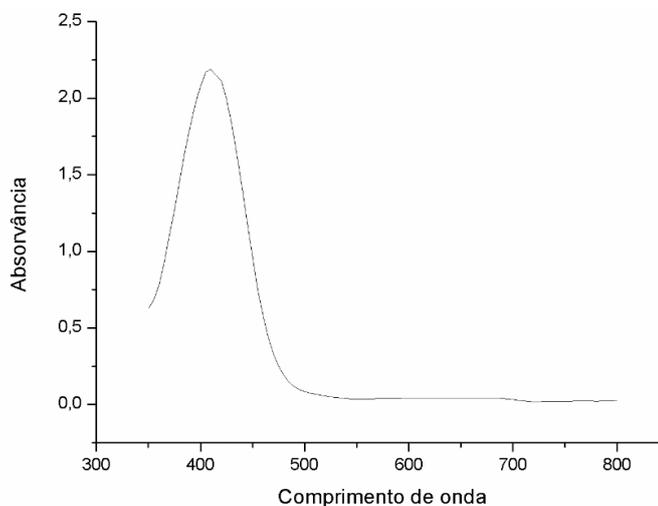
O procedimento para obter as BTDs desejadas foi realizado em duas partes: a primeira consiste na síntese dos produtos desejados; a segunda compreende a caracterização dos mesmos por IV, RMN, fluorescência e UV-Vis.

### 4.1 Caracterização das benzotiadiazolas substituídas

#### 4.1.1 Caracterização da BTD-CN

Após a síntese, a BTD-CN foi caracterizada pelo espectro de absorção no UV-Vis, mostrado na Figura 6.

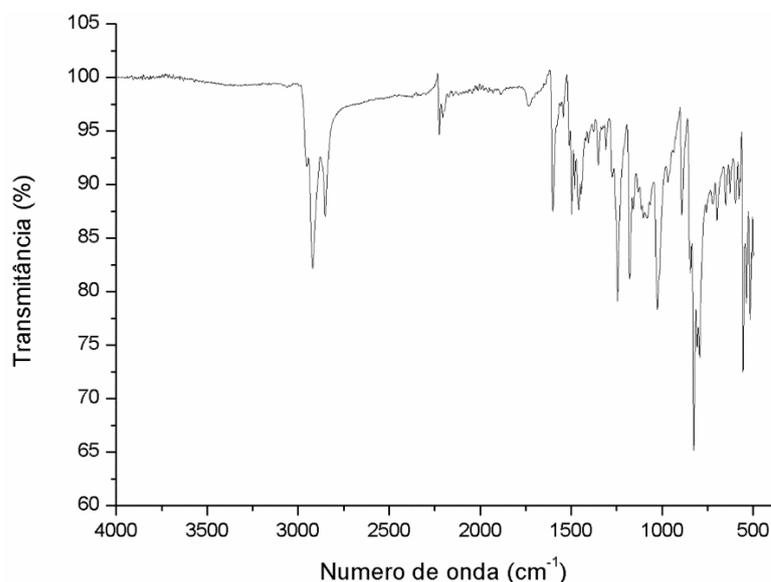
Figura 6 – Espectro de absorção no UV-Vis para a BTD-CN



O máximo de absorvância localiza-se em 410 nm. Há uma outra banda, de menor intensidade, localizada na região de 600-700 nm, cujo máximo de absorvância é 650 nm (aproximadamente). Assim, para a banda mais intensa, a transição atribuída é  $\pi \rightarrow \pi^*$  e para a banda de menor intensidade, a transição atribuída é  $n \rightarrow \pi^*$ . A transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  é de maior energia que a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , portanto a primeira terá comprimento de onda menor que a segunda. Há também a transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , entretanto, este tipo de transição é muito energético e não aparece no espectro do

visível. Em seguida, analisou-se o material pelo espectro de absorção no infravermelho (Figura 7).

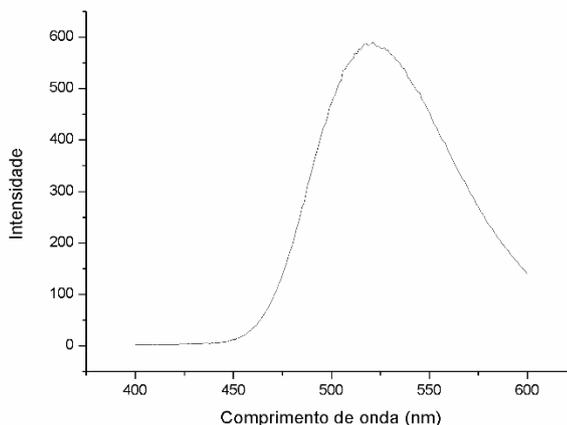
Figura 7 – Espectro de Infravermelho para a BTDCN



Da Figura 4, pode-se atribuir as principais bandas deste espectro. Na região próxima a  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , temos os estiramentos (simétrico e assimétrico) da ligação carbono-hidrogênio. Os harmônicos dos aromáticos aparecem na região de  $2000\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ , na região de  $810\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$  temos o sinal de benzeno p-dissubstituído; já em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  temos o sinal do estiramento  $\text{C}=\text{C}$  do anel. O pico em  $2225 \text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação axial do grupo nitrila. A atribuição da vibração de deformação axial dos carbonos da tripla ligação ocorre nesta mesma região (próximo a  $2225 \text{ cm}^{-1}$ ).

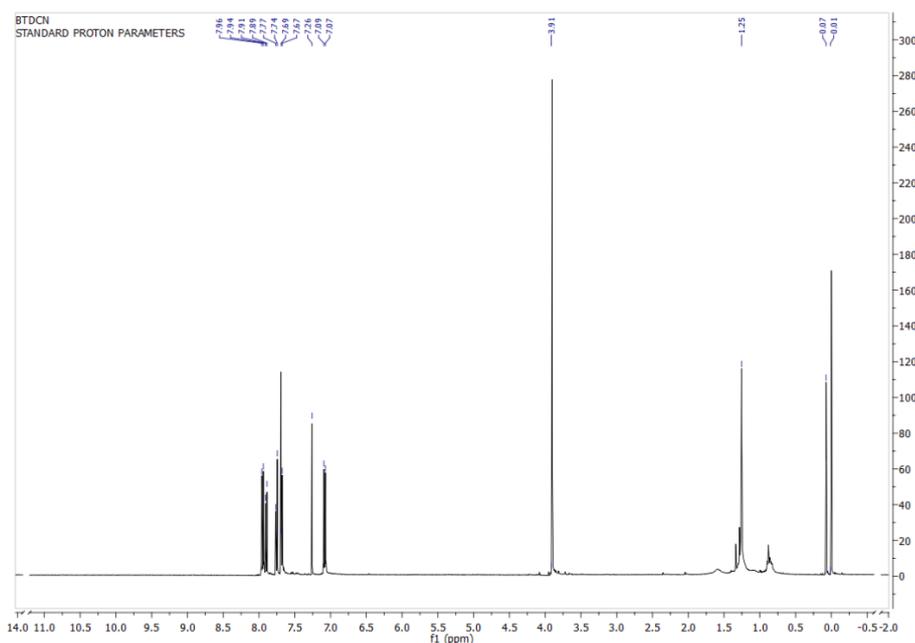
A Figura 8 mostra o espectro de emissão de fluorescência desta molécula. O máximo de emissão se localiza em  $520 \text{ nm}$ .

Figura 8 – Espectro de emissão de fluorescência para BTDCN



A estrutura desta molécula foi confirmada através de análises de RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A Figura 9 mostra o espectro de RMN- $^1\text{H}$  para esta molécula.

Figura 9 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para a BTDCN

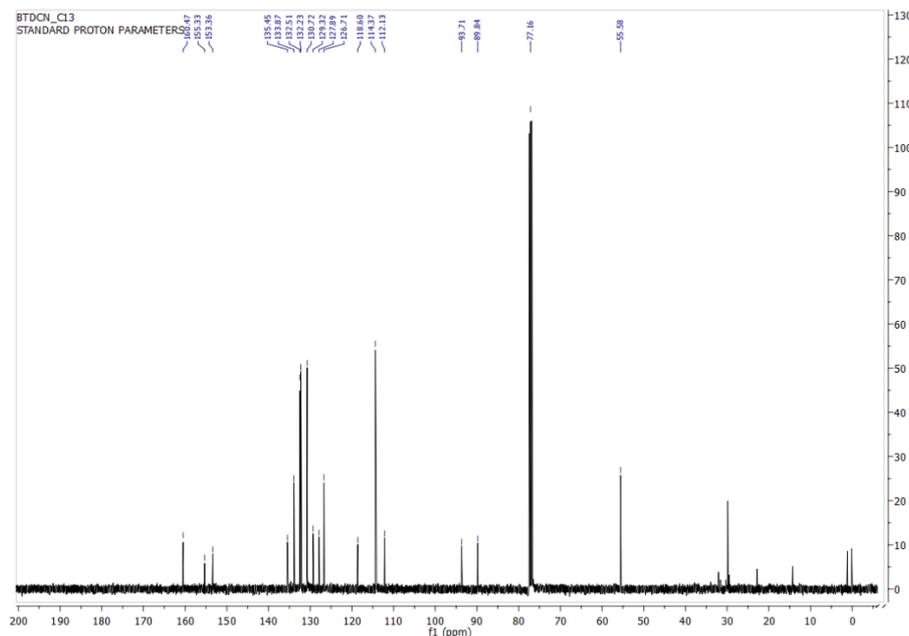


O sinal mais blindado, em 1,2 ppm, é referente a água presente no meio. Em 3,9 ppm temos o sinal referente aos hidrogênios do grupo metóxi. O conjunto de sinais que aparecem entre 7,6 ppm e 7,9 ppm são referentes aos hidrogênios dos carbonos aromáticos. O sinal do clorofórmio foi observado em 7,2 ppm. Em 7,1 ppm temos os hidrogênios dos carbonos aromáticos mais próximos ao grupo metóxi e em 7,7 ppm o sinal dos hidrogênios dos carbonos vizinhos. Os hidrogênios do anel aromático (do

núcleo benzotriadiazólico) aparecem em 7,9 ppm. Os últimos sinais são referentes aos hidrogênios do anel aromático com substituinte retirador.

A Figura 10 apresenta o gráfico de RMN- $^{13}\text{C}$  para esta molécula.

Figura 10 – Análise de RMN- $^{13}\text{C}$  para a BTDCN-CN



Pode-se fazer a seguinte atribuição: o sinal em 55,6 ppm se refere ao carbono do grupo metóxi, o sinal mais forte, em 77,6 ppm é o do solvente utilizado (clorofórmio deuterado), os carbonos da tripla ligação aparecem em 89,8 ppm e 93,7 ppm. A partir de 100 ppm, aparecem os sinais dos carbonos dos anéis aromáticos, assim, em 112,3 ppm temos o carbono vizinho ao grupo cianeto, pois como este grupo tem caráter fortemente retirador, deixa o carbono vizinho mais blindado; em 114,4 ppm temos o sinal dos carbonos vizinhos ao carbono ligado ao grupo metóxi que, por simetria, dão um singlete; em 118,6 ppm temos o carbono do grupo cianeto. O conjunto de três sinais entre 126 ppm e 129 ppm são referentes aos carbonos em posição meta (em relação ao grupo metóxi) e os da ligação dos anéis aromáticos. Em 130,7 ppm temos o sinal do carbono mais blindado do anel aromático do núcleo benzotriadiazólico (está mais distante da tripla ligação). Os sinais dos carbonos do anel aromático com a substituição do grupo nitrila aparecem em 132,2 ppm e 132,5 ppm, sendo o sinal mais desblindado correspondente ao dos carbonos mais próximos ao grupo retirador, o sinal em 133,9 ppm é referente ao outro carbono do anel benzênico do núcleo benzotriadiazólico (mais desblindado). Os carbonos do núcleo benzotriadiazólicos

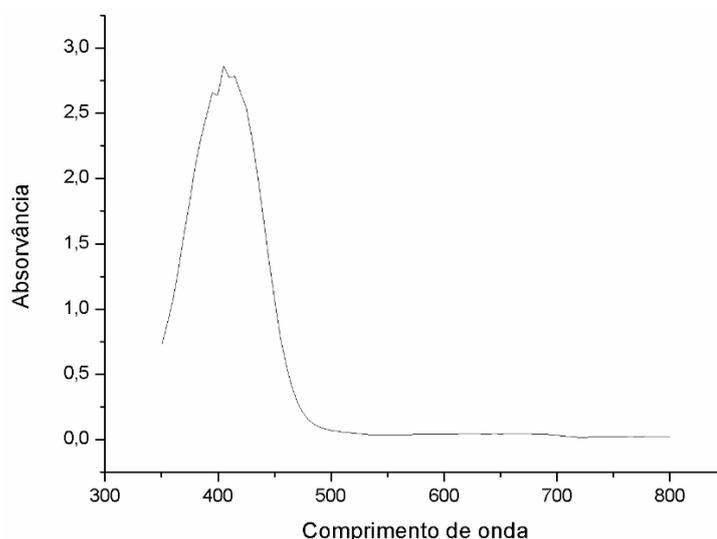
ligados a nitrogênio aparecem em 153,4 ppm e em 155,3 ppm; finalmente, em 160,5 ppm temos o sinal do carbono ligado ao grupo metóxi.

O resultado do ponto de fusão para a BTD-CN foi 175,1 °C.

#### 4.1.2 Caracterização da BTD-CF<sub>3</sub>

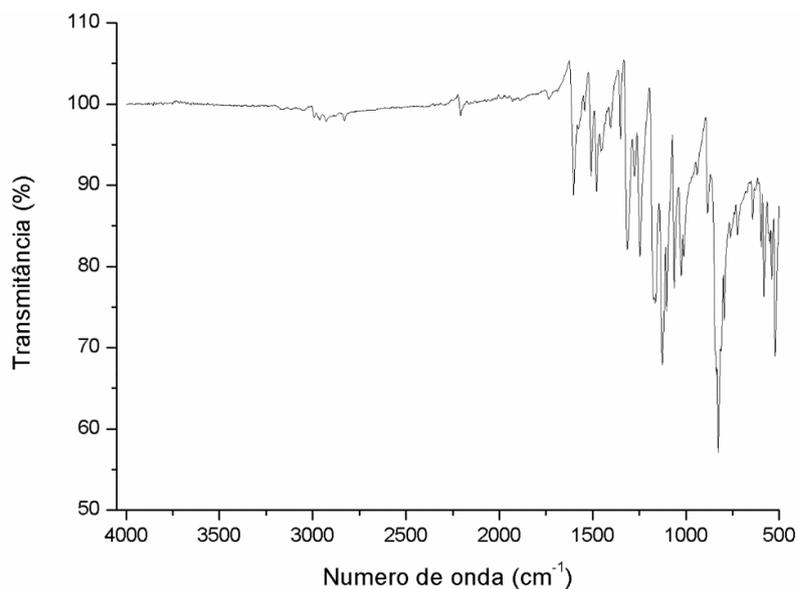
Iniciou-se a caracterização da molécula através do espectro de absorção no UV-Vis, o qual é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de absorção no UV-Vis para a BTD-CF<sub>3</sub>



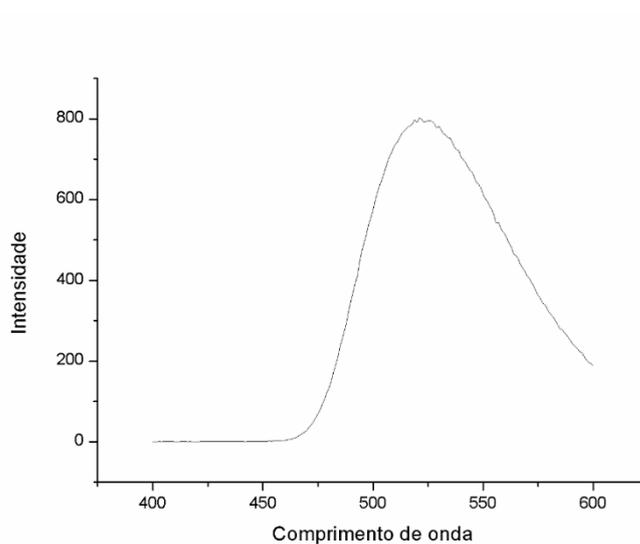
Neste caso, o máximo de absorção localiza-se em 404 nm e há uma banda de menor intensidade na região entre 600 nm e 700 nm. Como observado para a BTD-CN, a banda de maior intensidade é causada por uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e a de menor intensidade por uma transição  $n \rightarrow \pi^*$ . A transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  é a de maior intensidade por que esta transição é mais energética que uma  $n \rightarrow \pi^*$  e, portanto, terá um comprimento de onda menor; já a transição  $n \rightarrow \pi^*$  terá um comprimento de onda maior já que sua transição é menos energética.

O espectro de absorção no infravermelho desta molécula é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Espectro de infravermelho para a BTD-CF<sub>3</sub>

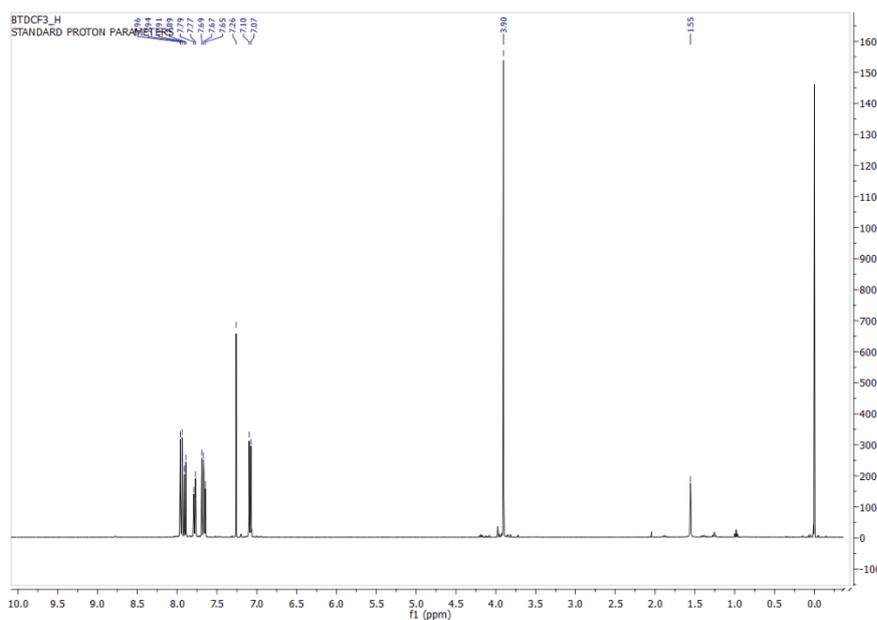
As bandas próximas a 3000 cm<sup>-1</sup> tiveram intensidades muito baixas, assim como a das harmônicas dos aromáticos. Assim como no espectro anterior, temos as bandas de benzeno p-dissubstituído (na região de 810-840 cm<sup>-1</sup>); já em 1600 cm<sup>-1</sup> temos o sinal do estiramento C=C de anel aromático. Em 1115 cm<sup>-1</sup> temos a banda de deformação axial da ligação carbono-flúor.

A Figura 13 mostra o espectro de emissão de fluorescência para a BTD-CF<sub>3</sub>. Verifica-se que o máximo de emissão localiza-se em 521 nm.

Figura 13 – Espectro de emissão de fluorescência para BTD-CF<sub>3</sub>

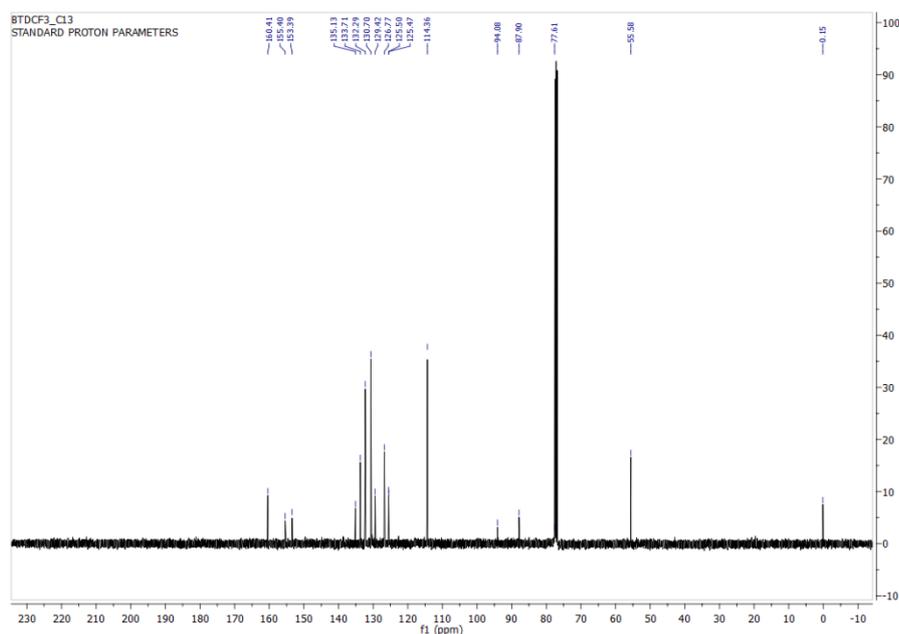
Através da técnica de RMN foi possível confirmar a estrutura química da molécula sintetizada. Na Figura 14 é mostrado o espectro de RMN- $^1\text{H}$  para esta molécula.

Figura 14 – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para a BTDCF $_3$



Da Figura 14, podemos ver que muitos sinais que já haviam aparecido no RMN- $^1\text{H}$  para a BTDCN aparecem também aqui, devido à similaridade das estruturas. Em 3,9 ppm temos o sinal dos hidrogênios do grupo metóxi e o pico em 7,3 ppm é o sinal do clorofórmio deuterado. O conjunto de picos acima de 7,3 ppm são os referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos.

A Figura 15 traz o espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  para a BTDCF $_3$ .

Figura 15 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C para a BTD-CF<sub>3</sub>

Como as moléculas de BTD-CN e BTD-CF<sub>3</sub> tem estruturas muito semelhantes – mudando apenas o grupo retirador – o espectro de Ressonância Magnética Nuclear é muito similar. Destaca-se, no entanto, que o sinal dos carbonos da ligação tripla ficou um pouco mais blindado, aparecendo em 87,9 ppm. A principal mudança é o aparecimento de outro pico, um quarteto, em 125,5 ppm, que é referente ao carbono do grupo CF<sub>3</sub>. A confirmação de que este pico é o do carbono referente ao grupo CF<sub>3</sub> se justifica pelo acoplamento do carbono com os três átomos de flúor.

Por fim, obteve-se o ponto de fusão para a molécula: 182,8 °C.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido uma rota sintética para a preparação de novos compostos derivados do núcleo BTB, BTB-CN e BTB-CF<sub>3</sub>. A estratégia de síntese destes compostos é justificada visando que estas moléculas apresentem a possibilidade de um fluxo eletrônico intramolecular, propriedade esta que é muito interessante para futuras aplicações como marcadores celulares, intercaladores e ligantes em processos fotocatalíticos. Utilizando o composto BTB-H como material de partida, foram sintetizados os compostos BTB-CN e a BTB-CF<sub>3</sub> com rendimentos de 52% e 54%, respectivamente. Após a síntese, realizou-se a caracterização das BTBs pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, IV, UV-Vis, Fluorescência. Através das análises foi possível confirmar a formação das moléculas desejadas. O ponto de fusão foi também determinado e resultou em 175,1 °C para a BTB-CN e 182,8 °C para BTB-CF<sub>3</sub>.

Com este trabalho, a síntese de novos compostos baseados no núcleo BTB abre novas possibilidades para o design de materiais multi-funcionais com alto potencial de aplicação em diversas áreas de pesquisa, como Química (fotocatálise), Física (dispositivos eletrônicos) e Medicina (marcadores celulares).

## 6 REFERÊNCIAS

1. MORO, A. V. et al. Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates: selective chemosensors for Ni(II). **Tetrahedron**. Vol. 69, n. 1, p. 201-206, 2013.
2. LOPES, T. O. et al. Designed non-symmetrical 4,7-pi-extended-2,1,3-benzothiadiazole derivatives: Synthesis guided by DFT predictions. **Journal of Physical Organic Chemistry**. Vol. 27, n. 4, p. 303-309, 2014.
3. DUPONT, J. et al. A Superior Non-Symmetrical NCP Pincer Type Palladacycle Catalyst Precursor for the Coupling of Aryl Boronic Acids with Aryl Chlorides. **Synthesis**. N. 18, p. 2894-2897, 2003.
4. SIDERA, M.; FLETCHER, S. P. Rhodium-catalysed asymmetric allylic arylation of racemic halides with arylboronic acids. **Nature Chemistry**. Vol. 7, n. 11, p. 935-939, 2015.
5. ROSA, D. S. et al. Effects of solvent, base, and temperature in the optimisation of a new catalytic system for sonogashira cross-coupling using ncp pincer palladacycle. **Química Nova**. Vol. 38, No. 5, p. 605-608, 2015.
6. WEI, T. et al. Recyclable and reusable NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuI/PEG-400/H<sub>2</sub>O system for the sonogashira coupling reaction of aryl iodides with alkynes. **Applied Organometallic Chemistry**. 2015.

## 7 REFERÊNCIAS CONSULTADAS

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2<sup>nd</sup>. Edition. Oxford: Oxford University Press. 2012, 1234 p.

DINÇALP, H. et al. Synthesis, characterization and optoelectronic properties of a new perylene diimide–benzimidazole type solar light harvesting dye. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 128, n. 7, p. 197-206, 2014.

DUPONT, J. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. **European Journal of Organic Chemistry**. Vol. 2013, n. 2, p. 228-255, 2013.

NETO, B. D. A. et al. On the selective detection of duplex deoxyribonucleic acids by 2,1,3-benzothiadiazole fluorophores. **Molecular Biosystems**. N. 6, p. 967-975, 2010.

PRÊMIO Nobel: site oficial do prêmio nobel. Disponível em: <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/suzuki-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/suzuki-facts.html)>. Acesso em 03 de novembro de 2015.

ROCKE, Alan J. It Began with a Daydream: The 150th Anniversary of the Kekulé Benzene Structure. **Angew. Chem. Int. Ed.** Vol. 54, n. 1, p. 46-50, 2015.

SANTOS, R. M. S. et al. Quimioluminescência e bioluminescência. **Química Nova**. Volume 16, n. 3, p. 200-209, 1993.

SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2001, 649 p. v. 1.