

# Síntese de triazóis trissubstituídos a partir de $\beta$ -cetoésteres derivados de aminoácidos

Natalí Pires Debia\* (IC); Diogo Seibert Lüdtkhe\*\* (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, 91501-970

\*natali.debia@hotmail.com ; \*\*dsludtke@iq.ufrgs.br

## Introdução

O estudo da síntese de triazóis vem ganhando destaque na literatura e tem se tornado uma importante classe de compostos. Existem diversas metodologias para a síntese de triazóis a partir da reação entre um alcino terminal e uma azida orgânica utilizando catalisadores de Cu ou Ru.<sup>1</sup> Entretanto, as metodologias existentes não se aplicam para a síntese de triazóis trissubstituídos, que seriam obtidos a partir de alcinos internos. Sendo assim, a síntese de triazóis trissubstituídos a partir de  $\beta$ -cetoésteres,  $\beta$ -cetonitrilas e  $\beta$ -dicetonas vem sendo cada vez mais estudada.<sup>2</sup> As metodologias estudam a influência de arilazidas utilizando aminas como catalisadores.

Este trabalho visa o estudo da variação dos compostos  $\beta$ -cetoéster, utilizando derivados de aminoácidos (L-prolina, L-alanina, L-valina, L-fenilalanina e L-serina), para compor moléculas mais complexas (Figura 1).

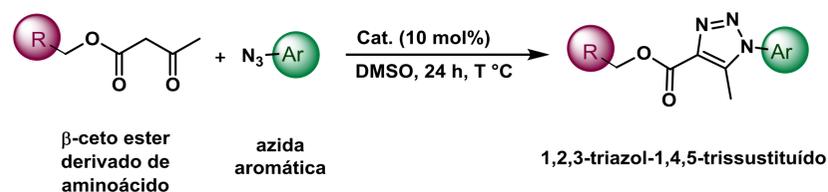


Figura 1: Esquema geral da síntese de triazóis trissubstituídos.

## Resultados e Discussão

O método foi otimizado utilizando a *p*-metoxifenilazida e o  $\beta$ -cetoéster derivado da L-prolina. Após estudos de otimização, observou-se que a Et<sub>2</sub>NH (10 mol %) foi o melhor catalisador para a reação e que a melhor condição reacional é à temperatura de 80 °C durante 24 h. Nessas condições, o 1,2,3-triazol-1,4,5-trissubstituído correspondente foi obtido em 80% de rendimento (Figura 2).



Figura 2: Síntese do triazol a partir do  $\beta$ -cetoéster derivado da L-prolina.

De posse dos  $\beta$ -cetoésteres derivados dos aminoácidos L-valina, L-alanina, L-serina e L-fenilalanina, realizou-se a síntese dos respectivos triazóis, utilizando a metodologia otimizada (Figura 3).

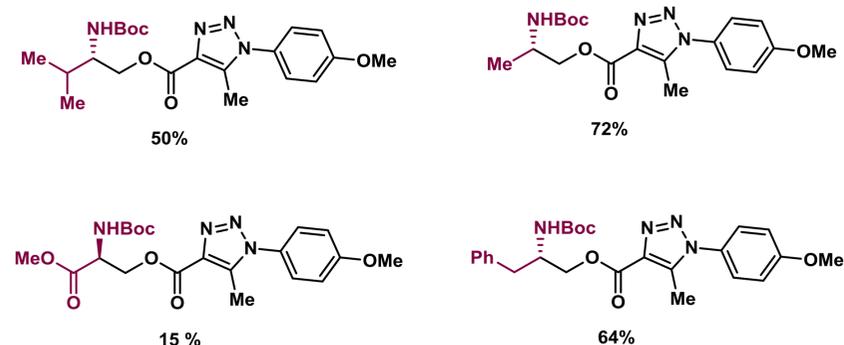


Figura 3: Triazóis obtidos a partir dos  $\beta$ -cetoésteres derivados da L-valina, L-alanina, L-serina e L-fenilalanina.

O escopo reacional foi ampliado empregando-se outras arilazidas como 4-nitrofenilazida, 4-metilfenilazida, 4-fluorfenilazida, fenilazida e 4-azido-7-cloroquinolina (Figura 4).

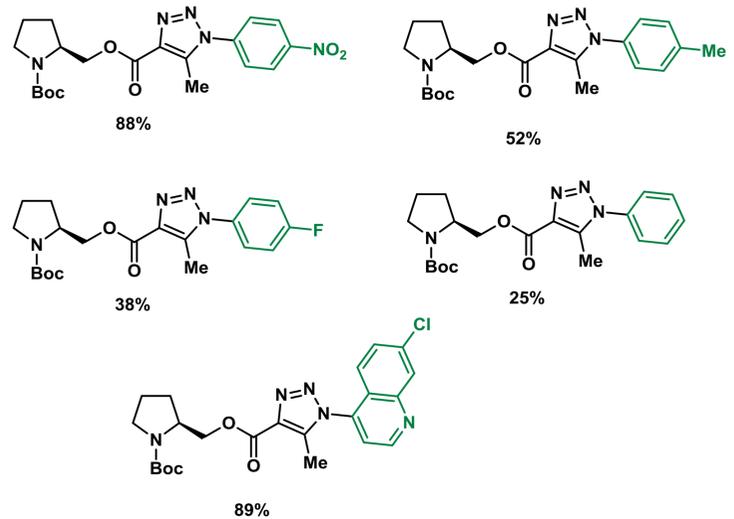


Figura 4: Síntese dos triazóis a partir do  $\beta$ -cetoéster derivado da L-prolina, utilizando diferentes azidas aromáticas.

Foram avaliadas as propriedades fotofísicas de sete triazóis obtidos, no entanto apenas o derivado da 4-azido-7-cloroquinolina apresentou fluorescência satisfatória. São apresentados abaixo o espectro de absorção no UV-Vis (5a) e espectro de fluorescência (5b) desse derivado.

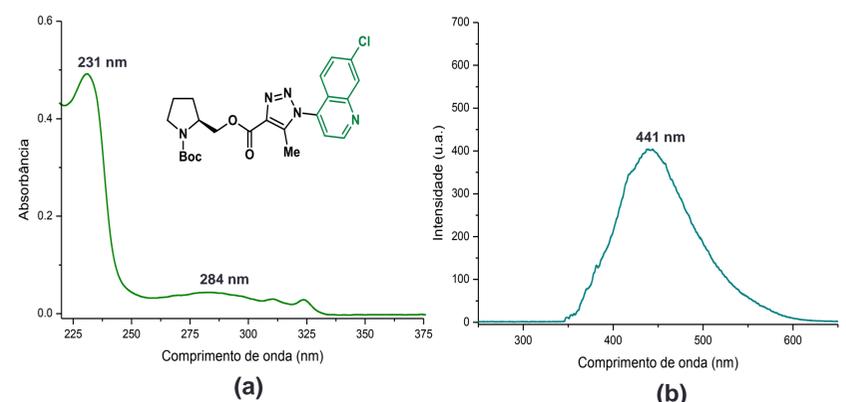


Figura 5: (a) Espectro de absorção no UV-Vis. (b) Espectro de fluorescência. Ambos os espectros em acetonitrila.

## Conclusão e Perspectivas

Foram sintetizados quatro  $\beta$ -cetoésteres quirais derivados de quatro aminoácidos comercialmente disponíveis. Empregando-se metodologia otimizada anteriormente, foi possível sintetizar os quatro triazóis correspondentes.

Também foram sintetizados, utilizando-se a mesma metodologia, cinco 1,2,3-triazóis-1,4,5-trissubstituídos a partir de diferentes azidas aromáticas cedidas pelo grupo de pesquisa colaborador. Nesses exemplos empregou-se o  $\beta$ -cetoéster derivado da L-prolina, sintetizado na etapa anterior do projeto que foi a otimização do método.

Dos triazóis sintetizados, sete foram escolhidos para caracterização fotofísica, no entanto apenas um derivado apresentou boa fluorescência.

## Referências Bibliográficas

- Danence, L. J. T.; Gao, Y.; Li, M.; Huang, Y.; Wang, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3584-3587.
- Belkheira, M.; Abed, D. E.; Pons, J. M.; Bressy, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6088-6093.

## Agradecimentos

