

Uso de mecanoquímica na síntese de fluoróforos BODIPYs.

Luana A. Machado¹ (IC), Luisa B. P. de Oliveira¹ (IC), Caroline M. da Silva¹ (IC), Liz R. Martins¹ (IC), Larissa da S. Alves¹ (IC), Bruna P. do Nascimento¹ (IC), Marcos C. de Souza² (PQ), Leandro F. Pedrosa^{1*} (PQ).

⁽¹⁾ Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química – 27213-145, Volta Redonda / RJ. leandropedrosa@id.uff.br

⁽²⁾ Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica – 24020-150, Niterói / RJ.

Palavras Chave: BODIPYs, Fluoróforos, Mecanoquímica, Química Verde.

Introdução

Um dos principais desafios da química moderna é desenvolver novas abordagens sintéticas ambientalmente amigáveis. A síntese química usando a força mecânica, também conhecida como mecanoquímica, é um campo bem estabelecido na síntese orgânica.¹

Embora haja numerosa disponibilidade de corantes orgânicos fluorescentes não radioativos, a família boro difluor-dipirrometeno (BODIPY) desperta um interesse crescente como um dos mais versáteis esqueletos heterocíclicos fluoróforos para diversas aplicações, tais como marcadores fluorescentes para biomoléculas e geração de imagem celular, agentes fotossensibilizantes, dispositivos emissores de luz, sensores químicos e células solares.²

Neste contexto, utilizamos mecanoquímica na síntese de fluoróforos BODIPYs que servirão de intermediários para futuras transformações químicas.

Resultados e Discussão

Abordagens sintéticas para formação da estrutura BODIPY são geralmente baseados na química bem conhecida de pirróis e dipirrometanos. Partindo de pirróis prontamente disponíveis, é relativamente fácil sintetizar uma variedade de ligantes dipirrometeno, que após a complexação com BF₃ na presença de uma base, gera o derivado BODIPY muitas das vezes em quantidades razoáveis e reproduzível.³ No geral, com base em dados de literatura, a síntese de BODIPYs requer atmosfera inerte, longo tempo reacional (várias horas ou até dias) com rendimentos moderados (10-50%).⁴

Os BODIPYs simétricos do tipo **2a-f** foram preparados por condensação *one pot* do 2,4-dimetilpirrol (**1**) com aldeídos substituídos, em catálise ácida, seguido de oxidação do intermediário dipirrometano com p-cloranil e complexado com BF₃.OEt₂. A reação sem solvente é realizada com uma simples moagem manual dos reagentes utilizando gral e pistilo, por 5 a 10 minutos, em condições condizentes com a química verde (**Figura 1**).

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Todas as substâncias sintetizadas foram devidamente purificadas, sendo obtidas em rendimentos similares ou até superiores aos da literatura obtidos pelo método clássico. As estruturas foram confirmadas por espectrometria de IV e RMN de ¹H, ¹³C e ¹⁹F.

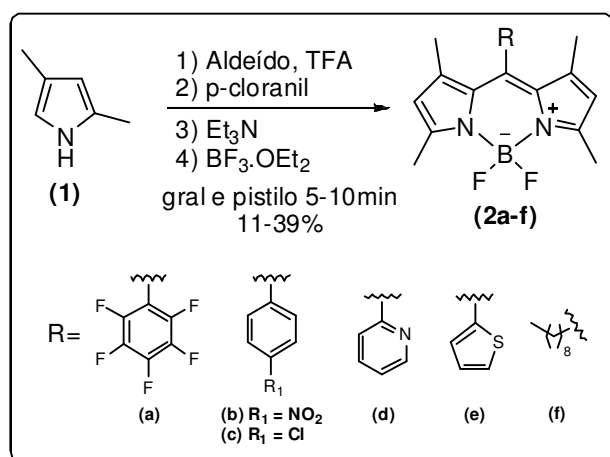


Figura 1. Síntese dos fluoróforos BODIPYs.

Conclusões

O uso da mecanoquímica proporcionou um acesso rápido a fluoróforos BODIPYs com tempos reacionais reduzido a minutos, eliminando o uso de grandes volumes de solventes e preconizando condições condizentes com a química verde. Estudos sobre a melhoria da eficiência global deste processo, especialmente o isolamento e purificação dos compostos, estão em andamento em nosso laboratório, assim como transformações químicas visando à obtenção de fluoróforos inéditos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, UFF.

¹Todres, Z. V., *Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications*, 2006, CRC Press; 1ª Ed., pp 3.

²Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (3), 1130.

³Loudet, A.; Burgess, K., *Chem. Rev.* **2007**, 107 (11), 4891.

⁴Jameson, L. P., Dzyuba, S. V., *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 786.