

## Síntese de um Novo Ligante Luminescente Derivado do Heterociclo 1,3,4-Oxadiazol com Grupos O-doadores Catecol.

Fernando Molin (PG), Hugo A. O. Gallardo (PQ)\*, Tiago Frizon (IC).

\*hugo@qmc.ufsc.br

Laboratório de Cristais Líquidos, Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC - Florianópolis - SC

Palavras Chave: *Luminescência, Catecol e 1,3,4-Oxadiazol.*

### Introdução

O crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais tem atraído a atenção de químicos sintéticos a prepararem novos compostos tanto com aplicações em tecnologia como na área da saúde.

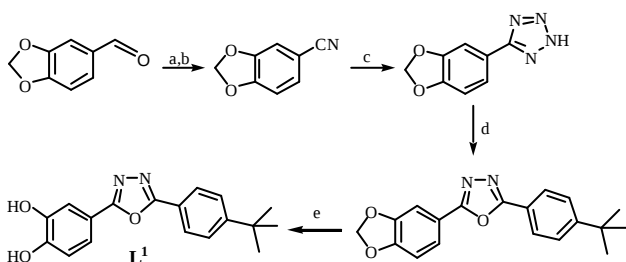
Nas últimas duas décadas, os estudos na área de mostradores de informação de elevado brilho e flexibilidade tem se intensificado. Entretanto, ainda é um desafio preparar novos compostos capazes de realizar os comandos necessários, dados os sinais ópticos, elétricos e magnéticos.

Pode-se observar que, na construção de complexos luminescentes, o ligante tem fundamental importância nas propriedades finais dos novos materiais.

Neste sentido, a projeção de ligantes contendo sistemas p-conjugados e grupos doadores apropriados são de fundamental interesse do químico sintético.

### Resultados e Discussão

A rota sintética proposta e utilizada para a abtenção do ligante de interesse é mostrada no Esquema 01.



Reagentes e condições: a)  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , metanol,  $\text{NaOH}$ , refluxo, 3h. b)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$ , refluxo, 4h. c)  $\text{DMF}$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , refluxo, 12h. d) cloreto de 4-tercetilbenzoíla, piridina, refluxo, 24h. e)  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ .

**Esquema 01:** Rota sintética para o Ligante  $\text{L}^1$ .

O piperonal, aldeído derivado do sassafráz, foi transformado em sua nitrila correspondente,

através da desidratação de sua oxima, com bons rendimentos.

O tetrazol foi obtido sem maiores problemas, e sua reação com o cloreto de 4-tercetilbenzoíla em piridina levou ao oxadiazol esperado.

A desproteção do grupo metilenodioxí foi primeiramente testada usando-se  $\text{AlCl}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , seguindo descrição da literatura<sup>1</sup>. A caracterização do produto obtido por RMN –  $^1\text{H}$  mostrou claramente o sinal referente à metileno do piperonal. Foi observada também a degradação do tercetil, sugerindo o ataque do cloreto de alumínio sobre este grupo, formando provavelmente alguma espécie insaturada.

Outra metodologia<sup>2</sup> foi testada com êxito. O tratamento do oxadiazol com  $\text{BBr}_3$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , forneceu o composto desejado, com rendimento modesto (~50%). Sua purificação é feita em coluna cromatográfica em sílica-gel. Sua identificação no espectro de RMN –  $^1\text{H}$  é evidente com o desaparecimento do sinal referente do metilenodioxí.

### Conclusões

Um novo ligante quelante luminescente orto-fenóis foi desenvolvido, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Em solução de clorofórmio, apresentou luminescência na região do azul.

Sua estrutura mostra que é capaz de coordenar a diferentes metais, tanto de transição como lantanídeos, sem formar cadeias poliméricas.

Este ligante é bastante versátil, podendo ser usado em outras áreas de pesquisa, como em Química Bioinorgânica, como substrato para a enzima catecol oxidase.

Estudos preliminares de coordenação estão em andamento, com resultados iniciais satisfatórios.

### Agradecimentos

CNPQ, PRONEX, UFSC, FAPESC.

<sup>1</sup> Amorin, M. B.; Silva, A. J. M.; Costa, P. R. R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, v. 12, n 3, p. 346.

<sup>2</sup> Mcomie, J. F. W.; West, D. E. *Org. Synt.* **1973**, v. 5, p. 412.