

Síntese e caracterização de um novo composto fluorescente de alta conjugação derivado do 5,6-dialcoxi-2,1,3-benzotiadiazol.

Behramand (PG), Fernando Molin (PQ), Hugo Gallardo (PQ)*. *Hugo@qmc.ufsc.br

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Campus Universitário-Trindade, Florianópolis, SC,

Brasil. CEP: 88040-900

Palavras Chave: Fluorescência, benzotiadiazol, Acoplamento C-C.

Introdução

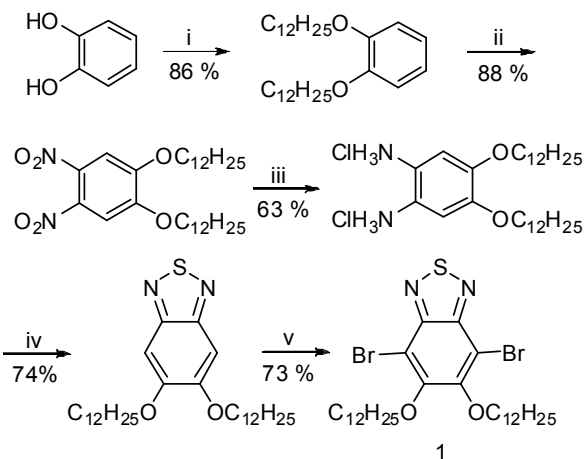
Compostos orgânicos fluorescentes apresentam variadas aplicações como Nanopartículas Orgânicas Fluorescentes (FONs)¹ e Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)², para uso em dispositivos eletroópticos, sensores moleculares e probes. Apresentam várias vantagens sob materiais inorgânicos, como métodos de fabricação de baixo custo e controle de suas propriedades de acordo com sua estrutura química.

O heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol apresenta grande fluorescência quando conjugado com outros grupos. Tem sido aplicado em OLED's e células solares. Neste trabalho apresentamos a síntese de um novo derivado do 2,1,3-benzotiadiazol de alta conjugação, contendo grupos acetilenos.

Acoplamento cruzado catalizado por paládio foi usado na obtenção do produto final.

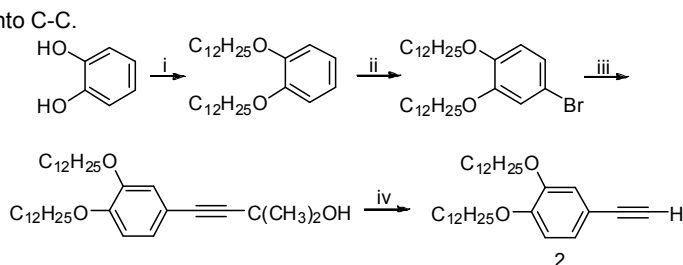
Resultados e Discussão

A síntese do intermediário 1, 5,6-dialcóxi-4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, foi realizada partindo-se do catecol. Sua rota sintética é apresentada no esquema 1.



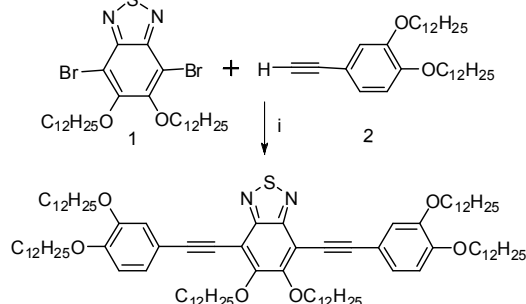
Esquema 1: Síntese do 5,6-dialcóxi-4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. i) K_2CO_3 (2,5 equiv.), DMF seco sob Ar, 90°C, 24h; ii) $CH_2Cl_2/HNO_3, H_2SO_4$; iii) $SnCl_2 \cdot 2H_2O, EtOH-HCl$, 90°C; iv) $SOCl_2, CH_2Cl_2, Et_3N$, 50°C; v) $Br_2, AcOH-CH_2Cl_2$, 48 h.

O intermediário 2, contendo a unidade acetileno terminal também foi preparado a partir da alquilação do catecol, com posterior bromação, de acordo com o esquema 2.



Esquema 2: Síntese do intermediário Alcino i) $C_{12}H_{25}Br, K_2CO_3, KI, DMF_{seco}$; ii) NBS, sílica gel, diclorometano; iii) 2-metal-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2, CuI, PPh_3, THF/Et_3N$; iv) NaOH, Tolueno.

Acoplamento cruzado catalizado por paládio entre os intermediários 1 e 2 forneceu o composto alvo com 60% de rendimento, como mostrado no esquema 3.



Esquema 3. Rota sintética do produto final. i) $PPh_3, Et_3N, CuI, PdCl_2(PPh_3)_2$.

O espectro de absorção do produto final apresentou duas bandas. Em 317 nm com coeficiente de absorvidade molar de $29.441 \text{ LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e em 440 nm com coeficiente de absorvidade molar de $17.260 \text{ LMol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, referentes às transições do tipo $\pi-\pi^*$.

Conclusões

Todos os compostos intermediários foram sintetizados com bons rendimentos e caracterizados pelas análises de IV, RMN de 1H e ^{13}C . O composto final apresentou fluorescência. Análises térmicas como TGA e DSC, e estudo de rendimento quântico estão sendo realizados.

Agradecimentos

CNPq, Capes, TWAS, UFSC, INCT/CAT

¹ J. Mater. Chem., 2010, 20, 8653–8658.

² Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 2661–2670

³ Chem. Commun. 2010, 46, 1263–1265.

⁴ Chem. Mater. 2009, 21, 4669–4675.

⁵ Livro de Resumos SBQ Sul 2010 - Curitiba