

Síntese do 4,5-di-*t*-butilftalonitrilo: Uma Nova Estrutura para a Preparação de Ftalocianinas de Baixa Agregação

Nicholas R. S. Gobo¹(PG), Timothy J. Brocksom¹(PQ), Kleber T. de Oliveira¹(PQ).*

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rodovia Washington Luiz km 235, São Carlos-SP, 13565-905, Brasil.

*kleber.oliveira@ufscar.br

Palavras Chave: Síntese, ftalocianinas, Terapia Fotodinâmica, ftalonitrilo, Diels-Alder.

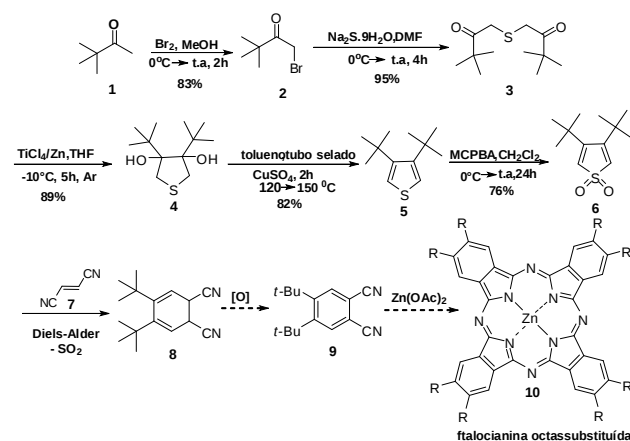
Introdução

Os compostos ftalocianínicos, desde sua descoberta, tornaram-se foco de inúmeros grupos de pesquisas devido a sua vasta aplicação em diversas áreas da ciência como: terapia fotodinâmica (PDT), semicondutores, cristais líquidos, e células solares.¹⁻³ O maior desafio na química de ftalocianinas é a síntese destes heterocíclis contendo propriedades de baixa agregação bem como propriedades fotofísicas adequadas às aplicações de interesse.³ A inserção de grupos volumosos na periferia destes compostos tem sido utilizada como estratégia para evitar agregação,³ e tem mostrado atividades biológicas promissoras. Como é conhecido na química de ftalocianinas, os ftalonitrilos são os principais monômeros utilizados na síntese destes compostos.¹⁻³ Assim, neste trabalho são descritas algumas abordagens iniciais para sintetizar o 4,5-di-*t*-butilftalonitrilo (**9**) através da reação de Diels-Alder entre 1,1-dióxidos de tiofeno-3,4-substituídos e o fumaronitrilo (**7**) objetivando a síntese de novas ftalocianinas de baixa agregação.

Resultados e Discussão

A bromação da pinacolona (**1**) foi realizada em metanol (0°C → t.a., 90 min., 83%) (Esquema 1). Posteriormente, reagiu-se o composto **2** com sulfeto de sódio nona-hidratado (dupla S_N2) em DMF, resultando em **3** (95%). Em seguida, foi realizado o acoplamento redutivo intramolecular utilizando-se um reagente de titânio de baixa valência, preparado a partir do tetracloreto de titânio (IV) e zinco em pó em THF à -10°C, fornecendo o 3,4-di-*tert*-butil-*cis*-tiolano (**4**) (89%).⁴ O composto **4** foi aromatizado com CuSO₄ anidro em refluxo de tolueno fornecendo **5** (82%). O tiofeno **5** foi oxidado utilizando MCPBA à t.a em CH₂Cl₂ resultando em **6** (76%). Testes reacionais envolvendo o composto **6** e o fumaronitrilo (**7**) foram realizados. Análises de massa (CG-MS) e de RMN de ¹H apontaram para a síntese direta do composto **8**, um produto de cicloadição seguido de perda de SO₂.

Presentemente estamos investindo esforços para a oxidação de **8** visando a obtenção do composto desejado **9** por via direta ou em 2 etapas.



Esquema 1

Conclusões

A sulfona **6** foi sintetizada com sucesso e em bom rendimento global. Testes reacionais entre o composto **6** e o fumaronitrilo (**7**) mostraram-se promissores para a síntese do composto desejado **9**.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (2008/06619-4), CNPq (470338/2010-5) e CAPES pelos apoios financeiros. Agradecemos também a FAPESP pela bolsa de mestrado do aluno Nicholas R. S. Gobo (2010/12549-9).

¹ Curtis, Mack, J, Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 281.

² Zhang, X.-F.; et al. *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *209*, 232.

³ de Oliveira, K. T.; de Assis, F. F.; Ribeiro, A. O.; Neri, C. R.; Fernandes, A. U.; Baptista, M. S.; Lopes, N. P.; Serra, O. A.; Iamamoto, I. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7962-7965.

⁴ Nakayama, J.; Hasemi, R.; Yoshimura, K.; Sugihara, Y.; Yamaoka, S.; Nakamura, N. *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4912.