

Tióis e Tiotetrazóis Luminescentes Para Funcionalização de Fibras Óticas.

André L. Krasinski (IC), Luis Augusto S. Bega (PG), Fernando Molin (PQ)* *fmolin@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Campus Curitiba, sede Ecoville, Curitiba – PR.

Palavras Chave: 1,3,4 – Oxadiazol, Nanopartícula, Ligantes.

Abstract

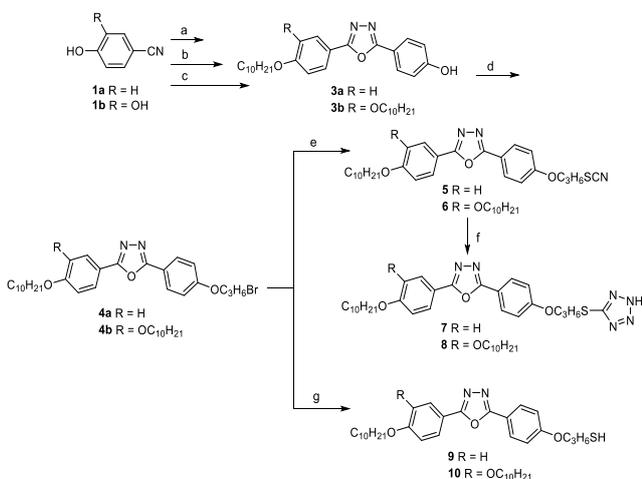
Thiols and thiotetrazoles luminescent for functionalization of optical fibers. New organic compounds with two different nucleophilic groups able to link on gold nanoparticles to explore different properties in optical fiber.

Introdução

O grande interesse e investimento no estudo de materiais em escala nanométrica vem da imensa gama de aplicações dos mesmos. Nanopartículas podem ser aplicadas em áreas como biomedicina, ótica ou eletrônica, e a de sensores baseados em fibras óticas. [1] Nesse trabalho, será explorada a síntese de quatro compostos derivados do 1,3,4 – oxadiazol variando o número de cadeias alcoxi e diferentes grupos funcionais como tiol e tiotetrazol, com a finalidade de serem aplicadas como agentes de cobertura em fibras óticas funcionalizadas com nanopartículas de ouro.

Resultados e Discussão

A síntese das moléculas finais iniciou-se a partir da alquilação das nitrilas **1a** e **1b** (Esquema 1). Em uma etapa seguinte foram realizadas reações de adição 1,3-dipolar para formar os heterociclos tetrazóis, os quais foram convertidos em 1,3,4-oxadiazóis com acetato de 4-(clorocarbonil)fenila em piridina seca.



Esquema 1: Rota sintética dos compostos finais. a) K_2CO_3 , MEC, bromodecano; b) NH_4Cl , NaN_3 e DMF; c) i) acetato de 4-(clorocarbonil)fenila, piridina seca, refluxo; ii) KOH , MeOH e H_2O ; d) 1,3-dibromopropano, K_2CO_3 , MEC; e) $KSCN$, EtOH f) NaN_3 , $ZnCl_2$, i-PrOH g) i) Tiouréia, metanol ii) $NaOH$ 12%.

Após a hidrólise, a hidroxila foi alquilada com excesso de 1,3-dibromopropano e purificado através de coluna cromatográfica em sílica Flash. [3] Os intermediários **4a** e **4b** foram reagidos em duas rotas distintas. Na primeira rota (etapas e e f) o bromo terminal foi substituído pelo grupo tiocianato (**5** e **6**), posteriormente convertidos nos respectivos tiotetrazóis (**6** e **7**). Na segunda rota (etapa g) os tióis (**9** e **10**) foram preparados usando tiouréia em metanol seguido de hidrólise em $NaOH$. Os compostos foram purificados através de coluna cromatográfica em sílica flash.

Nos espectros de FTIR dos compostos **7** e **8** a banda em 2100 cm^{-1} referente à nitrila não foi observada. No espectro de RMN – 1H houve um deslocamento dos sinais referentes aos Hidrogênios α e β do grupo tiotetrazol, porém ainda estão em fase de purificação. O espectro do composto **9**, pode ser visto abaixo.

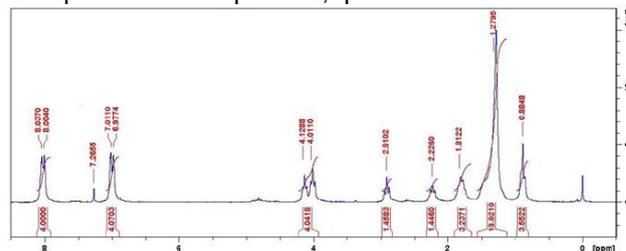


Figura 1: Espectro de RMN - 1H do composto **9**.

Os hidrogênios da metilena α ao bromo terminal do composto **4a** tem o deslocamento químico de 3,63 ppm. No composto **9**, esse sinal é deslocado 2,91 ppm.

Conclusões

Foram obtidos quatro novos compostos derivados do 1,3,4-oxadiazol com bons rendimentos. Todos os intermediários e compostos finais foram caracterizados por IV, RMN – 1H e ^{13}C . As moléculas **7** e **8** estão em fase de purificação, enquanto os novos compostos **9** e **10** estão sendo estudados em recobrimento de fibras óticas funcionalizadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Universal/CNPq e o Centro de RMN da Universidade Federal do Paraná.

¹ Sens. & actual. B: Chem., 2015, 218, 196-204

² Chem. Mater. 2010, 22, 360 – 370.

³ Tese de Doc. Eduard Westphal 2013