

Síntese de 2H-azirinas funcionalizadas a partir da termólise de vinil azidas empregando condições ambientalmente favoráveis

Thaís A. Rossa* (PG) e Marcus M. Sá (PQ)

*thais_rossa@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900

Palavras Chave: Química verde, micro-ondas, 2H-azirinas

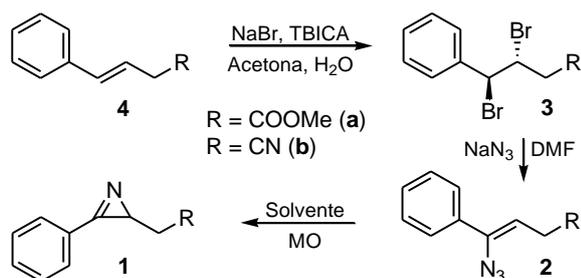
Introdução

2H-Azirinas são heterociclos nitrogenados de três membros que apresentam uma insaturação do tipo C=N. A alta tensão anelar somada à polarização da ligação C-N explica a reatividade desses compostos, que podem atuar como excelentes blocos de construção em síntese orgânica. Além disso, as azirinas também apresentam potencial medicinal, visto a ocorrência natural de núcleos azirínicos em substâncias com atividade antibiótica.¹

A importância das 2H-azirinas em diversas áreas da ciência justifica a busca por metodologias eficientes para a síntese de tais heterociclos, utilizando condições brandas e sustentáveis.

Resultados e Discussão

As azirinas **1a** e **1b** foram sintetizadas por meio da termólise das respectivas vinil azidas **2a** e **2b**. Tais compostos já haviam sido preparados em nosso laboratório a partir de alcenos funcionalizados **4a** e **4b**, passando pela preparação de intermediários dibromados vicinais (**3a** e **3b**) e posterior tratamento destes com NaN₃ (Esquema).²



Esquema. Rota sintética para a obtenção de 2H-azirinas.

Inicialmente, as azirinas foram obtidas com bom rendimento e seletividade utilizando radiação de micro-ondas (MO) em tolueno (Tabela, entrada 1). Entretanto, com o intuito de tornar a metodologia mais verde foi realizada a substituição do tolueno por um solvente menos agressivo.³

Para as reações de otimização, utilizou-se como substrato a vinil azida **2a**. Primeiramente, optou-se pelo emprego de PEG-400 (polietilenoglicol, P.M. = 400) como solvente, devido ao seu caráter atóxico. Entretanto, a reação resultou apenas em produtos de decomposição (Tabela, entrada 2).

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Dessa forma, como escolhas alternativas foram utilizados metanol (entrada 3) e acetona (entrada 4), visto que esses são solventes ambientalmente favoráveis.³ Sendo que apresentam baixo ponto de ebulição, tais reações não necessitam de tratamento aquoso, apenas remoção do solvente sob pressão reduzida, facilitando o isolamento do produto. A termólise também foi efetuada sem a presença de solvente (entrada 5).

Como pode ser observado na tabela, as três condições (entradas 3, 4 e 5) resultaram no produto de interesse **1a** com conversão total e ótima seletividade. Porém, o uso de metanol se torna preferível visto que, neste caso, a reação foi realizada na metade do tempo (20 min). Dessa forma, o emprego de metanol foi estendido para a vinil azida **2b**. A termólise ocorreu a 80 °C (20 W), com 98% de conversão e boa seletividade.

Tabela. Variação de solventes na síntese da azirina **1a** a partir da termólise da vinil azida **2a**.

#	Solvente	Temp. (°C)	Potência (W)	Tempo (min)	Conversão (%) ^a
1	Tolueno	100	100	40	100
2	PEG	80	20	5	-
3	Metanol	90	20	20	100
4	Acetona	90	60	40	100
5	-	90	100	40	100

^a Conversão determinada por RMN ¹H.

Conclusões

A preparação de 2H-azirinas funcionalizadas **1** a partir de vinil azidas **2** foi efetuada com sucesso. Foi possível substituir o tolueno por metanol, resultando em uma reação mais rápida e com ótima seletividade e conversão. Dessa forma, pretende-se estender esta metodologia a outros substratos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCT-Catálise.

¹ Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3363.

² Rossa, T. A.; Sá, M. M. *Resumo - 20ª SBQ Sul* **2013**, Lajeado, RS.

³ Alfonsi, K.; Colberg, J.; Dunn, P. J.; Fevig, T.; Jennings, S.; Johnson, T. A.; Kleine, H. P.; Knight, C.; Nagy, M. A.; Perry, D. A.; Stefaniak, M. *Green Chem.* **2008**, *10*, 31.