

Líquido Iônico de Selênio como Catalisador para a Síntese de Tioacetais em Meio Livre de Solvente[#]

Eder J. Lenardão (PQ)*, Elton L. Borges (IC), Samuel R. Mendes (PG), Gelson Perin (PQ) e

Raquel G. Jacob (PQ). lenardao@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPEL, Cx Postal 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil

Palavras Chave: Tioacetais, Sal de selênio, Meio livre de solvente.

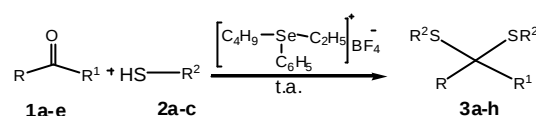
Introdução

A principal característica do grupo carbonila é a sua natureza eletrofílica. Em reações multietapas, um grande desafio, é a proteção deste grupo funcional contra ataques nucleofílicos. Entre um número relativamente pequeno de grupos de proteção existentes para aldeídos e cetonas, os tioacetais apresentam versatilidade. Os tioacetais são obtidos através da condensação de tióis com compostos carbonílicos, geralmente catalisada por ácidos de Bronsted ou de Lewis. Recentemente, vários catalisadores heterogêneos vêm sendo utilizados para este propósito.¹ Em outra linha, os Líquidos Iônicos (LIs) vêm recebendo grande atenção em química orgânica, pois podem atuar tanto como solventes ou catalisadores.²

Recentemente, nosso grupo desenvolveu um método para a síntese de líquidos iônicos de selênio. Como apresentam comportamento ácido, estes LIs foram utilizados como catalisadores na síntese de octaidroacridinas.³ Dando continuidade ao estudo das reações catalisadas por esses líquidos iônicos, apresentamos uma nova metodologia para a obtenção de tioacetais catalisada por tetrafluoroborato de fenilbutiletilselênio (PBSeBF₄) (Esquema 1, Tabela 1).

Resultados e Discussão

Inicialmente, partindo do citral comercial (**1a**) e do tiofenol (**2a**), foi realizado um estudo para determinar as melhores condições da reação de proteção. Variaram-se as quantidades do tiofenol, do PBSeBF₄ e o tempo reacional. O melhor rendimento (83%) foi obtido quando uma mistura contendo 1,0 mmol de citral, 2,2 mmol de tiofenol e 0,0538g do LI foi agitada a temperatura ambiente, por 2 horas (Tabela 1, linha 1). Após determinadas as melhores condições reacionais, o método foi estendido para outros aldeídos e tióis e também para cetonas (Esquema 1, Tabela 1). As respectivas 1,3-ditioalanas foram obtidas com rendimento semelhante, enquanto que cetonas mostraram-se menos reativas (linhas 7 e 8, Tabela 1).



Esquema 1.

Tabela 1. Proteção de aldeídos e cetonas com tióis.

Linha	R	R ¹	tiol	Temp (h)	Rend. (%) ^a
1	C ₉ H ₁₅	H	C ₆ H ₅ (2a)	1,5	83
2	C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅ (2a)	3	58
3	C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅ (2a)	3	66
4	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ (2a)	2,5	83
5	C ₆ H ₅	H	p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ (2b)	2	97
6	C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅ CH ₂ (2c)	2,5	78
7	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ (2c)	4,5	46
8	CH ₃	CH ₃	p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ (2b)	5,0	44

^aOs produtos foram purificados por CC de sílica gel e analisados por RMN ¹H, ¹³C e CG/MS

Conclusões

Foi apresentado um método fácil e geral para a conversão seletiva de aldeídos e de cetonas a seus ditioacetais correspondentes. Este método consiste em baixo consumo de solvente, condições suaves de reação, bons rendimentos, e o uso de uma quantidade catalítica de líquido iônico.

Agradecimentos

Este projeto é financiado pela CNPq e FAPERGS.

[#] Trabalho aceito para publicação na revista *Tetrahedron Lett.*; DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.01.096.

¹ Sartori, G.; Ballini, R.; Bigi, F.; Bosica, G.; Maggi, R.; Righi, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 199.

² Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

³ Lenardão, E. J.; Mendes, S. R.; Ferreira, P. C.; Perin, G.; Silveira, C. C.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7439.