

Síntese de Tiobutenoínos utilizando PEG-400 como solvente reciclável

Maraisa Sachini (PG)¹, Maria E. Contreira (IC)¹, Renata G. Lara (IC)¹, Diego S. Alves (PQ)¹, Eder J. Lenardão (PQ)¹, Raquel G. Jacob (PQ)¹, Gelson Perin (PQ)^{1*}. gelson_perin@ufpel.edu.br

¹ Instituto de Química e Geociências - Laboratório de Síntese Orgânica Limpa (LASOL) - UFPel - 96010-900 Pelotas - RS - Brasil

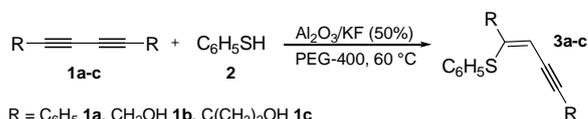
Palavras Chave: sulfetos vinílicos, eninos, PEG-400.

Introdução

Os calcogenetos vinílicos apresentam grande aplicabilidade em síntese orgânica, principalmente em reações de transmetalacão, entretanto a grande maioria dos métodos descritos na literatura para síntese destas espécies envolve o uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs).¹ Existe grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias em meio livre de solvente ou que utilizem solventes orgânicos não-voláteis e que possam ser facilmente recicláveis. Nosso grupo de pesquisa tem atuado no desenvolvimento de metodologias sintéticas mais limpas para a obtenção de compostos organocalcogênicos,² e nesta linha, desenvolveu-se uma síntese alternativa para a obtenção de tiobutenoínos, utilizando o polímero biodegradável polietilenoglicol (PEG-400) como solvente (Esquema 1).

Resultados e Discussão

Inicialmente, utilizou-se o solvente PEG-400 (1 g) em um balão de duas bocas, com agitação magnética, e adicionou-se 1,4-difenilbuta-1,3-diino **1a** (0,5 mmol), tifenol **2a** (0,5 mmol) e o catalisador Al₂O₃/KF (50%, 2 mmol), respectivamente, à temperatura ambiente. Após 26h foi obtido o tiobutenoíno correspondente com rendimento de 90%. Foi feito um estudo reacional para otimizar a reação com relação a temperatura e catalisador, e os resultados estão listados na Tabela 1. Quando a quantidade de catalisador foi reduzida, os rendimentos para o produto esperado foram baixos. Em contraste, rendimentos mais altos foram obtidos com o aumento da temperatura para 60 °C. Como pode ser visto a partir da Tabela 1, o melhor resultado obtido foi utilizando 0,5 g de KF/Al₂O₃, a uma temperatura de 60 °C, com rendimento de 93% (Tabela 1, Linha 4). Quando utilizou-se KF/Al₂O₃ (40% de KF em peso), o rendimento manteve-se de 93%, mas o tempo de reação aumentou em meia hora (Tabela 1, Linha 6). Este método foi estendido a outros diinos simétricos, como hexa-2,4-diino-1,6-diol **1b** e 2,7-dimetilocta-3,5-diino-2,7-diol **1c** (Tabela 2, Linhas 2 e 3), utilizando-se a melhor condição reacional.



Esquema 1. Síntese de Tiobutenoínos

Tabela 1. Otimização das condições reacionais.

Linha	Catalisador (mmol)	Condições	Rend. (%)
1	KF/Al ₂ O ₃ 50% (0,5)	25 °C, 26 h	34
2	KF/Al ₂ O ₃ 50% (1)	25 °C, 28 h	52
3	KF/Al ₂ O ₃ 50% (2)	25 °C, 26 h	90
4	KF/Al ₂ O ₃ 50% (0,5)	60 °C, 1,5 h	93
5	KF/Al ₂ O ₃ 50% (0,4)	60 °C, 7 h	85
6	KF/Al ₂ O ₃ 40% (0,5)	60 °C, 2 h	93

Tabela 2. Resultados da síntese de tiobutenoínos.

Linha	Produto	Tempo (h)	Rend. (%)
1		1,5	93
2		1,4	86
3		2	83

Conclusões

O meio reacional proposto mostrou-se eficiente frente a reações de tiolação de diacetilenos simétricos. Estes foram os resultados preliminares do desenvolvimento desta nova metodologia para a síntese de tiobutenoínos, e os estudos com exemplos de diacetilenos não-simétricos e outros tióis está sendo realizado em nosso laboratório, bem como a reutilização do meio reacional.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERGS.

¹ Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.

² Lenardão, E. J.; Trecha, D. O.; Ferreira, P. C.; Jacob, R. G.; Perin, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 93.

³ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Lenardão, E. J.; Hurtado, G. R.; Barbosa, S. L.; Guerrero, P. G.; Nazario, C. E. D.; Viana, L. H.; Santana, A. S.; Baroni, A. C. M. *Synlett* **2009**, *6*, 986-990.