

Oxidação de tióis a dissulfetos catalisada por líquido iônico de selenito

Samuel Thurow (IC), Gabriela F. Fiss (PQ), Diego Alves (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Gelson Perin (PQ), Eder J. Lenardão (PQ)*. *lenardao@ufpel.edu.br

Laboratório de Síntese Orgânica Limpa, Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Caixa Postal 354, CEP 96010-900, Capão do Leão, RS, Brasil

Palavras-chave: dissulfetos, líquido iônico de selenito, química verde.

Introdução

A conversão oxidativa de tióis é o método mais explorado para a síntese de dissulfetos simétricos, principalmente porque há um largo número de tióis comercialmente disponíveis. Entretanto, a maioria dos métodos descritos na literatura para a oxidação de tióis a dissulfetos faz uso de solventes orgânicos voláteis.¹

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma metodologia mais limpa para a oxidação de tióis a dissulfetos sob condições livre de solvente, utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ como sistema catalítico.² O nosso grupo de pesquisa tem descrito o uso de novos líquidos iônicos derivados do selênio³, $[\text{pbeSe}]\text{BF}_4$ e $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$, em reações orgânicas. Devido ao nosso interesse em novas aplicações desses LIs, bem como o uso de metodologias mais limpas, decidimos estudar o uso dos mesmos na oxidação de tióis a dissulfetos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram avaliados a temperatura e o tempo reacionais e as quantidades de $[\text{pbeSe}]\text{BF}_4$ na reação de oxidação de tiofenol **1a** a dissulfeto de difenila **2a**. Entretanto, mesmo após várias horas agitando à temperatura ambiente ou sob aquecimento brando de 60 °C, a reação falhou utilizando $[\text{pbeSe}]\text{BF}_4$ como catalisador. Contudo, bons resultados foram obtidos quando $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$ foi utilizado como catalisador ao invés de $[\text{pbeSe}]\text{BF}_4$.

Quando a mistura de **1a** (1 mmol) e $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$ (5 mol%) foi agitada à temperatura ambiente por 4 h, **2a** foi obtido em rendimento de 52%. Aumentando o tempo reacional para 24 h, **2a** foi obtido em rendimento maior de 61%. O uso de quantidades maiores de $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$ (10 mol%) não melhoraram significativamente o rendimento de **2a**. Quando a mistura de **1a** (0,5 mmol) e $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$ (5 mol%) foi agitada a 60 °C por 30 min, **2a** foi obtido em rendimento de 79% por cromatografia gasosa. Aumentando o tempo reacional para 3 h, **2a** foi obtido em rendimento maior de 91%.

Uma vez otimizadas as condições reacionais da síntese de **2a**, a metodologia foi estendida à

oxidação de outros tióis alquílicos e aromáticos (Esquema 1, Tabela 1).

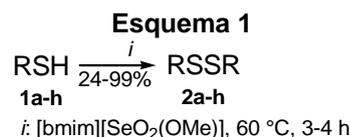


Tabela 1. Síntese dos dissulfetos **2a-h**

R	Tiol	Dissulfeto	Tempo (h)	Rend. (%) [*]
Ph	1a	2a	3	91
2-ClC ₆ H ₄	1b	2b	4	98
3-ClC ₆ H ₄	1c	2c	4	93
4-ClC ₆ H ₄	1d	2d	3	99
Bn	1e	2e	4	98
4-ClC ₆ H ₄ CH ₂	1f	2f	4	87
HO(CH ₂) ₂	1g	2g	3	24
CH ₃ (CH ₂) ₁₁	1h	2h	4	84

^{*}Rendimentos dos produtos isolados por purificação em coluna cromatográfica de sílica gel e hexano como eluente; os dados espectrais estão de acordo com aqueles descritos na literatura

Utilizando micro-ondas científico, também foi observado que o catalisador $[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OMe})]$ (1 mL) pôde ser reutilizado por cinco ciclos na oxidação de **1a** (1 mmol) a **2a** na temperatura de 30 °C por 15 min em rendimentos de 93-99%. O LI de selenito foi recuperado através de lavagem da mistura reacional com éter de petróleo, e, assim, separado da fase orgânica.

Conclusões

Dissulfetos alquílicos e aromáticos simétricos foram sintetizados via oxidação de tióis catalisada por LI de selenito reciclável, o qual pode ser recuperado por até cinco ciclos, sem o uso de solvente, sob aquecimento brando e em bons rendimentos.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPERGS e WF-científica.

¹Por exemplo, veja: Christoforou, A.; Nicolaou, G.; Elemen, Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9211.

²Lenardão, E. J.; Lara, R. G.; Silva, M. S.; Jacob, R. G.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7668.

³Lenardão, E. J.; Feijó, J. O.; Thurow, S.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5215.