

# Utilização do bis-L-prolinato de zinco (II) na síntese de beta-tiocetonas via reação de Michael.

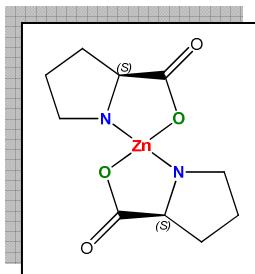
Mariana Pompilio Darbem<sup>1</sup>(IC)\*, Ana Claudia S. Lima<sup>1</sup>(PG), Érica C. Silva<sup>1</sup>(PG), Paula V. S. Rizzo<sup>1</sup>(PG), Andrelson Wellington Rinaldi<sup>1</sup>(PQ), Nelson Luís C. Domingues<sup>1</sup>(PQ).

LMH - Laboratório de Materiais Híbridos - Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahum km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil. E-mail: [mari\\_pompilio5@hotmail.com](mailto:mari_pompilio5@hotmail.com)

Palavras Chave: material híbrido, reação de Michael, prolina.

## Introdução

A reação entre um nucleófilo e um composto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado é um exemplo da reação de Michael. Diversos são os tipos de nucleófilos que podem ser utilizados nesta reação. Tal reação tem sido vastamente utilizada para a formação de ligações sigma carbono-heteroátomos<sup>1</sup>. Dentre os diversos tipos de nucleófilos pode-se citar a que envolve o átomo de enxofre. Reações que resultam na formação da ligação C-S são muito importantes, pois esta é encontrada em diversos compostos que apresentam, por exemplo, ação antibiótica, antimicrobiana, analgésica, anti-e anti HIV<sup>2</sup>. Neste tipo de reação pode-se utilizar catalisadores visando aumentar a eletrofilicidade do carbono beta. Neste trabalho propõe a utilização do composto bis-L-prolinato de zinco (II)<sup>3</sup> com esta finalidade. (Esquema 1).



**Esquema 1.** Estrutura do catalisador da reação de Michael, bis-L-prolinato de zinco(II).

## Resultados e Discussão

As reações foram executadas utilizando-se 1 equivalente do aceptor de Michael (cinamaldeído, chalcona, ciclohexenona, 3-metil-ciclohexenona e isoforona), juntamente com 1 equivalente de tiofenol em 10 mL do solvente e 10% eq.mol do catalisador. As reações foram realizadas com o auxílio do ultrassom por 1h à t.a. As reações executadas estão apresentadas na Tabela 1. Os dados apresentados na Tabela 1 indicam que a estrutura da cetona é de suma importância para a execução da reação, isto porque o substituinte afeta tanto a eletrofilicidade do carbono beta (**4**) quanto o efeito estérico (**3** e **5**).

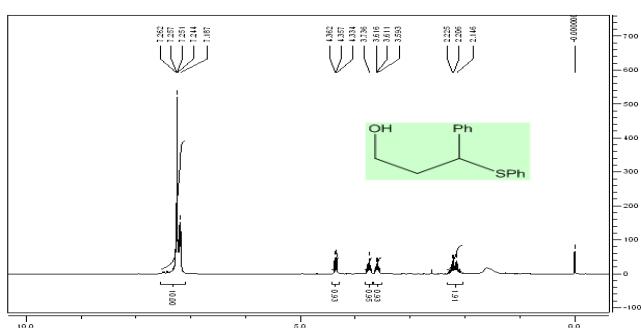
**Tabela 1.** Aceptores de Michael, solventes e conversão para a reação de Michael utilizando-se o tiofenol como nucleófilo e o bis-L-prolinato de zinco (II) como catalisador.

| Exp. | Aceptor                   | Solventes         | Conv. <sup>a</sup> |
|------|---------------------------|-------------------|--------------------|
| 1    | Cinamaldeído <sup>b</sup> | EtOH              | 100                |
| 2    | Ciclohexenona             | EtOH              | 100                |
| 3    | Chalcona                  | CHCl <sub>3</sub> | 48                 |
| 4    | 3-metil-ciclohexenona     | EtOH              | 44                 |
| 5    | isoforona                 | EtOH              | 0                  |

<sup>a</sup> Refere-se à integração obtida nos cromatogramas de reação.

<sup>b</sup> O produto cetônico foi reduzido com NaBH<sub>4</sub> para obtenção do álcool.

Para a reação na qual se utiliza o cinamaldeído, após a verificação, via TLC, do término da reação, o produto é então reduzido com NaBH<sub>4</sub> para obtenção do seu respectivo álcool (Figura 1).



**Fig. 1.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o composto 3-fenil-3-feniltio-1-propanol.

## Conclusões

Conclui-se que o bis-L-prolinato de zinco (II) realizou a contento a catálise nas reações de Michael e que a estrutura da cetona é importante para a efetividade da reação.

## Agradecimentos



<sup>1</sup> (a) Fujita, E.; Nagao, Y. *Bioorg. Chem.* **1977**, 6, 287; (b) Ling, R.; Yoshida, M.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4439.

<sup>2</sup> Vardanyan, R. S.; Hruby, V. J. *Synthesis of Essential Drugs*; Elsevier: Amsterdam, **2006**.

<sup>3</sup> Dong, L.; Chu, W.; Zhu, Q.; Huang, R. *Crystal Growth & Design*, **2011**, 11, 93.