

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

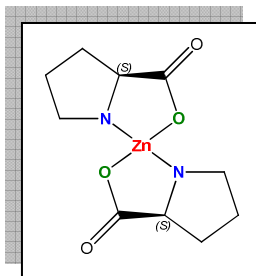
Mariana Pompilio Darbem¹(IC)*, Ana Claudia S. Lima¹(PG), Érica C. Silva¹(PG), Paula V. S. Rizzo¹(PG), Andrelson Wellington Rinaldi¹(PQ), Nelson Luís C. Domingues¹(PQ).

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

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

Introdução

A reação entre um nucleófilo e um composto carbonílico α,β -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-heteroátomos¹. 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 HIV². 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)³ 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. ^a
1	Cinamaldeído ^b	EtOH	100
2	Ciclohexenona	EtOH	100
3	Chalcona	CHCl ₃	48
4	3-metil-ciclohexenona	EtOH	44
5	isoforona	EtOH	0

^a Refere-se à integração obtida nos cromatogramas de reação.

^b O produto cetônico foi reduzido com NaBH₄ 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 NaBH₄ para obtenção do seu respectivo álcool (Figura 1).

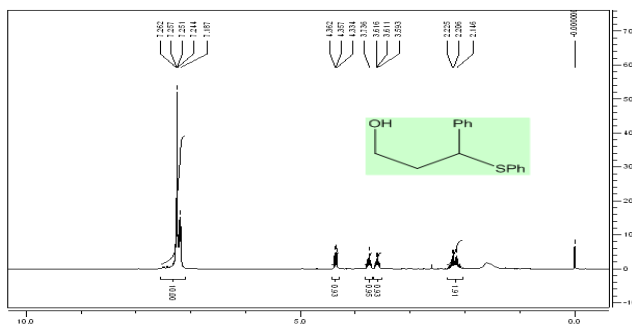


Fig. 1. Espectro de RMN ¹H para o composto 3-fenil-3-fenil-1-propanol.

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



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

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

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