

Tioarilação de Pirróis Catalisada por Sais de Cobre

Renata G. Lara (PG),^{1*} Maria E. Contreira (IC),¹ Cátia S. Radatz (PG),² Luis F. B. Duarte (IC),¹ Paola N. Cardoso (IC),¹ Gelson Perin (PQ),¹ Diego Alves (PQ).¹ *rlara.iqq@ufpel.edu.br*

¹ LASOL, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, P. O. Box 15003, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

Palavras Chave: Arilação, pirróis e dissulfeto.

Introdução

Compostos heteroaromáticos nitrogenados de cinco membros, contendo um ou mais átomos de nitrogênio, pertencem à classe de substâncias denominada genericamente de azol, onde o mais simples destes são os pirróis.¹ Estes têm despertado muito interesse no meio científico pelo fato de possuírem um vasto campo de aplicações, sendo as unidades básicas de porfirinas, as quais possuem atividades quimioterápicas.²

Na mesma linha, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparados, os compostos contendo grupos orgânicos de enxofre em sua estrutura, surgem como uma importante alternativa de síntese, o que estimula estudos biológicos.³

Neste contexto, o presente trabalho tem com objetivo a síntese de ariltio pirróis via reações de tioarilação de pirróis catalisadas por sais de cobre utilizando dissulfetos de diarila como precursores.

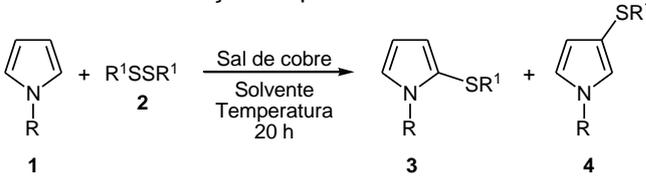
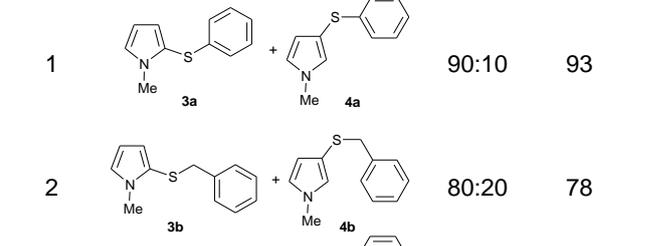
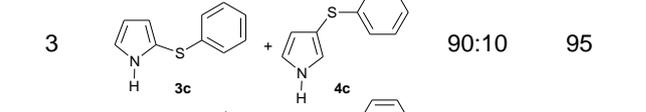
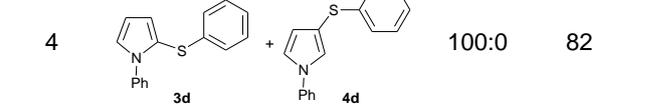
Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição reacional. Para isto, reagiu-se o 1-metilpirról **1a** com dissulfeto de difenila **2a**, utilizando CuI (10 mol%) como catalisador e DMSO como solvente, a temperatura ambiente durante 20 horas, onde não foi observada a formação do produto desejado **3a**. Utilizando-se os mesmos substratos e catalisador, realizou-se a reação a 110 °C durante 20 horas, obtendo assim, 87% de rendimento do produto **3a**, porém com a formação do isômero **4a** em 10%. Em vista deste resultado, a fim de tornar a reação mais seletiva, foram variados diferentes sais de cobre, tais como, CuI, CuCl, CuCN, CuBr, CuCl₂, CuBr₂, Cu(OAc)₂, Cu(acac)₂ e CuO NPs. Sendo que todas as reações apresentaram rendimentos inferiores. Escolhido o CuI como catalisador mais eficiente para essa tioarilação, variou-se os solventes, onde usando-se DMF e CH₃CN os rendimentos se mostraram inferiores, e usando tolueno e glicerol não foi observada a formação de produtos.

Após uma análise dos resultados obtidos, foi diminuída a quantidade de CuI, onde foi obtido rendimento de 93% utilizando CuI (5 mol%), e uma proporção de 90:10 dos produtos **3a** e **4a**. Sendo assim, a melhor condição de reação foi reagindo 1-

metilpirról (1,2 mmol) com dissulfeto de difenila (0,5 mmol) na presença de CuI (5 mol%) e DMSO (1 mL) à 110 °C por 20 horas. Esta metodologia foi estendida ao uso de outros pirróis e dissulfetos de diorganoíla (Tabela 1).

Tabela 1. Tioarilação de pirróis.

Linha	Produtos	Relação 3:4	Rend. (%)
1		90:10	93
2		80:20	78
3		90:10	95
4		100:0	82

Conclusões

A síntese de organoiltio pirróis se mostrou eficiente com o uso de alguns sais de cobre, sendo mais seletiva com o uso de CuI e DMSO como solvente com aquecimento de 110 °C. Os produtos foram obtidos com rendimentos de bons a excelentes.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS e FINEP.

¹ Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*; Pergamon: Oxford, 2000.

² Rebeiz, N.; Kelley, K. W.; Rebeiz, C. A. Em *Porphyric Pesticides, ACS Symposium Series*, Chapter 16, 1994.

³ Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Pertini, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4553.