

DESENVOLVIMENTO E INSERÇÃO DE CATALISADOR HÍBRIDO VERDE NAS REAÇÕES DE TIO-MICHAEL.

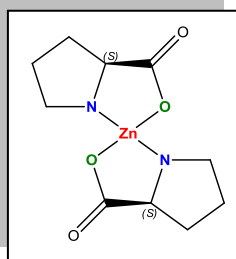
Criscieli T. B. Ferro^{1*} (IC), Mariana P. Darbem¹ (IC), Roberto G. Silva¹(PQ), Nelson Luís C. Domingues¹(PQ),

LMH - Laboratório de Materiais Híbridos - Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil. E-mail: criscielitaynara@hotmail.com

Palavras Chave: Catalisador verde, reação de Michael, bis (L)-prolinato de zinco.

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 ou tio-Michael. Reações que resultam na formação da ligação C-S são muito importantes, pois esta ligação é encontrada em diversos compostos que apresentam, por exemplo, ação antibiótica, antimicrobiana, analgésica e anti HIV². Frequentemente a reação de tio-Michael pode necessitar da ativação do aceptor de Michael (composto α,β -insaturado) e nesse sentido, o presente trabalho propõe-se a utilização do composto bis (L)-prolinato de zinco³ (Esquema 1).



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

O bis (L)-prolinato de zinco é um composto estável, de baixo custo, reutilizável, solúvel em água e é um ácido de Lewis não dissociado. Por ser insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, permite a sua recuperação simples e quantitativa, e conseqüentemente, sua reutilização.

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. Primeiramente foi realizada a reação envolvendo o cinamaldeído na ausência do catalisador por 6 horas e o produto de interesse não foi obtido. Já a mesma reação na presença de 10%

de catalisador forneceu o produto de interesse em 81%. Portanto, verifica-se que o catalisador é eficaz para as reações de tio-Michael. A despeito disso o produto obtido apresentou e.e. de 99% do enantiômero dextrógero. Este fato é de suma importância tendo em vista que o mesmo composto pode ser sintetizado via enzimática, porém o enantiômero obtido neste caso é o levógero. Além dessa reação, foram utilizadas outras cetonas e através dos dados apresentados na Tabela 1 pode-se concluir que a estrutura da cetona é de suma importância para a execução da reação. Isto provém dos dados das exp. 4 e 5. Através do mecanismo proposto e cálculos teóricos realizados podemos verificar que a presença de grupos ligados tanto no C3 quanto no C5 da ciclohexanona conferem ao intermediário obtido da adição do composto carbonílico ao catalisador uma maior energia a qual será transcrita em uma diminuição dos rendimentos conforme observado.

Tabela 1. Reações de tio-Michael envolvendo o tiofenol e o bis (L)-prolinato de zinco.

Exp.	Compostos Carbonílicos	Solvente	Tempo (min)	Rend. (%)
2	Cinamaldeído ^a	ETOH	60	81
1	Chalcona	CHCl ₃	5	86
3	Ciclohex-2 enona	ETOH	15	87
4	3-Metil Ciclohex-2 em-1-ona	ETOH	60	50
5	Isoforona	ETOH	60	^b

^a Produto de reação foi reduzido com NaBH₄ ao derivado álcool; ^b Não forneceu o composto de interesse

Conclusões

Conclui-se que o bis (L)-prolinato de zinco realizou as catálises nas reações de tio-Michael utilizando-se o ultrassom e aprimorando os métodos sintéticos para estas reações.

Agradecimentos

À UFGD, ao CNPq e LMH.

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.