

Reduções de acetofenonas com boroidreto suportado em polímero

Jane Luiza Nogueira Fernandes (PG), José Afrânio Brenelli (TC), Marcos Costa de Souza (PQ) e Eugênia Cristina Souza Brenelli (PQ)*¹.

^{*1}Universidade Federal Fluminense, Centro de Estudos Gerais, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista s/n°, CEP 24020-150, Niterói, RJ, e-mail: gqoecsb@vm.uff.br.

Palavras Chave: acetofenonas, sais de lítio, boroidreto suportado

Introdução

Reagentes suportados em polímeros são espécies reativas associadas a um suporte polimérico. Em reações orgânicas, a principal vantagem de utilizar um reagente suportado em polímero é a simplificação do tratamento da reação. No caso de um reagente polimérico insolúvel, filtração e lavagens repetidas com solventes adequados podem ser usadas no final da reação para isolar o produto sem a necessidade de purificações adicionais^{1,2}. Recentemente, relatamos a utilização de reagentes suportados em polímeros na preparação de α -azidocetonas e β -azidoálcoois³. Dando continuidade a este trabalho, relatamos os resultados obtidos na redução de acetofenonas com boroidreto suportado em polímero (PSBER) (Figura 1), na ausência e presença de aditivos (Tabela 1).

Resultados e Discussão

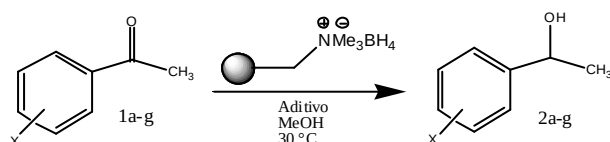


Figura 1: Redução de acetofenonas com PSBER-aditivos em MeOH.

A partir dos dados da tabela 1 observou-se que:

Tabela 1: Efeito de sais de lítio nas reduções de acetofenonas com PSBER^a.

¶Todas reações com aditivos apresentaram velocidade maior do que aquelas sem aditivo, com exceção do substrato 1b em presença de LiNO₃.

Aditivo	Cetona							
		1a X=4-OCH ₃	1b X=4-CH ₃	1c X=H	1d X=4-Br	1e X=4-Cl	1f X=3-NO ₂	1g X=4-NO ₂
Nenhum	R(%)	-	-	96	94	-	94	96
	Conv.(%) ^c	63	82	100	100	51	100	100
	t/min ^d	5840	5845	1440	574	5565	100	90
LiCl ^b	R(%)	-	-	96	90	86	87	73
	conv.(%) ^c	93	92	100	100	100	100	100
	t/min ^d	4578	1640	95	93	93	65	30
LiNO ₃ ^b	R(%)	-	-	75	77	76	92	96

¶Os aditivos influenciaram igualmente a redução das cetonas 1d e 1e.

¶As reduções das cetonas 1f e 1g em presença de LiCl parecem ser menos susceptíveis aos substituintes no anel aromático do que aquelas realizadas com LiNO₃.

¶A redução de 1c na presença de LiCl foi duas vezes mais rápida que a descrita⁴. Esta diferença pode estar relacionada ao tipo de resina empregada para suportar o ânion boroidreto. O efeito dos sais metálicos no aumento da velocidade de reação tem sido atribuído a um aumento na reatividade da carbonila através da coordenação do cátion com a mesma. Esta coordenação aumentaria a deficiência eletrônica da carbonila tornando-a mais receptiva à transferência de hidreto a partir do boroidreto⁴.

Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a utilização de sais de lítio em reduções de acetofenonas com boroidreto suportado em polímero promove um grande aumento da velocidade reacional.

Agradecimentos

CAPES e Programa de Pós-graduação em Química Orgânica da UFF.

¹ Ley, S. V.; Baxendale, I. R.; Bream, R. N.; Jackson, P. S.; Leach, A. G.; Longbottom, D. A.; Nesi, M.; Scott, J. S.; Storer, R. I.; Taylor, S. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2000**, 3815. ² Minghu, W.; Guichun, Y.; Zuxing, C. *React. Funct. Polym.* **2000**, *44*, 97. ³ Brenelli, E. C. S.; Brenelli, J. A.; Pinto, R. C. L. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4531. ⁴ Gyoung, Y.S., Yoon, N.M.e Jeon, D.H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *3*, 163.

	conv.(%)^c	96	50	100	100	100	100	100
	t/min^d	4578	5565	190	95	95	25	20

^a0,33 g de PSBER (1,5 mmol BH₄/g de resina), 1,0 mmol de substrato em 6,7mL MeOH, 1,0 mmol da solução de sal de lítio em banho Dubnoff (150 rpm), à 30 °C. ^bSolução 0,5M de sal de lítio em MeOH. ^cConversão determinada por RMN de ¹H. ^dA reação foi acompanhada por CCF.