

Reações de redução catalítica de carbonilas de alfacetoamidas em microondas utilizando hidrosilanos.

Ana Paula S. Siqueira¹ (PG)*, Joaquim F. M. da Silva¹ (PQ)

*anapss30@yahoo.com.br

¹Laboratório de Química Medicinal do Pólo de Xistoquímica (PXQMed), Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: hidrosilanos, microondas, redução, alfacetoamidas

Introdução

Entre os diferentes métodos de redução de carbonilas de amidas e cetonas, os mais tradicionais fazem uso de LiAlH_4 , NaBH_4 e borana¹. Porém, apesar de sua utilidade, essas metodologias apresentam algumas desvantagens como sensibilidade ao ar e umidade, dificuldade de purificação e formação de resíduos ambientalmente tóxicos.

Recentemente Beller e colaboradores² realizaram reduções de amidas terciárias e secundárias às respectivas aminas, empregando hidrosilanos e catalisadas por metais de transição. Entretanto, os procedimentos experimentais exigem longo tempo de reação (48 h).

Por sua vez, em comparação às reações com aquecimento convencional em placas de aquecimento, o uso de reator de microondas oferece vantagens como menor tempo de reação e maiores rendimentos, entre outras.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de reações de redução de alfacetoamidas com hidrosilanos sob irradiação de microondas, de forma a verificar a eficiência dessa metodologia sintética.

Resultados e Discussão

Foram testadas reações de redução utilizando diversos silanos como fonte de hidreto, na presença de catalizadores de zinco, sob irradiação de microondas de acordo com a figura 1.

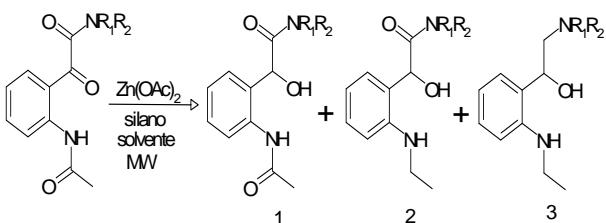


Figura 1. Reação de redução de carbonila de alfacetamidas com catalizador de zinco sob irradiação de microondas. $\text{R}_1=\text{H}$ e $\text{R}_2=\text{n-propil}$ (A); $\text{R}_1=\text{H}$ e $\text{R}_2=4\text{-iPrC}_6\text{H}_4$ (B); $\text{R}_1, \text{R}_2=-(\text{CH}_2)_5-$ (C).

Os resultados das reações estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1. Resultados da redução das alfacetoamidas com hidrosilanos em microondas (210min).

Nº	R	Silano	Solvente	Produto
1	A	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	THF (80°C)	1
2	A	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	Toluene (150°C)	2/3
3	A	MePhSiH_2	THF (80°C)	1
4	A	MePhSiH_2	Toluene (150°C)	2/3
5	B	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	THF (80°C)	1
6	B	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	Toluene (150°C)	2/3
7	B	MePhSiH_2	THF (80°C)	1
8	B	MePhSiH_2	Toluene (150°C)	2/3
9	C	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	THF (80°C)	Não reage
10	C	MePhSiH_2	THF (80°C)	Não reage

*produtos caracterizados por ^1H NMR e ^{13}C NMR

As reações conduzidas na presença de outros silanos como Ph_2SiH_2 , TMDS (1,1,3,3-tetrametildisiloxano) e PMHS (polimetilhidrosiloxano) não levaram à formação de qualquer produto de redução das alfacetoamidas testadas.

Conclusões

As reações realizadas em THF a 80°C forneceram produtos de redução da carbonila cetônica, diferentemente do observado por Beller e colaboradores, os quais verificaram tolerância deste grupo funcional frente a hidrosilanos.

As reações com tolueno a 150°C resultaram em uma redução de carbonilas cetônica e amídicas, com uma redução do tempo reacional de 48 para 4 horas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERJ

¹Brown H. C., Heim P. J. *Org. Chem.* **1973**, 38, 912.

²S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1770.