

Síntese de arilselenoaminas via aminação redutiva empregando reagentes sólidos, etanol e micro-ondas

Mara Cristina Dalmolin¹ (PG), Matheus Sikora Ferri¹ (IC), Alfredo Ricardo Marques de Oliveira¹ (PQ), Leandro Piovan¹ (PQ)*. *lpiovan@química.ufpr.br

¹ Universidade Federal do Paraná. Departamento de Química – Laboratório de Síntese Química e Enzimática – LaSQUe. Centro Politécnico, Av. Cel. Francisco Heráclito dos Santos, 210, Jardim das Américas, 81531-980, Curitiba – PR, Brasil

Palavras Chave: Selenoaminas, aminação redutiva, micro-ondas.

Abstract

Synthesis of arylselenamines via reductive amination employing solid reactants, ethanol and microwave

Arylselenamines were synthesized via reductive amination employing solid reagents and ethanol for 5 min using microwave.

Introdução

Compostos orgânicos de selênio apresentam atividades biológicas em geral, como miméticos da glutatona peroxidase, possuem também, função antioxidante, antimicrobial e anti-inflamatória.^{1,2} Compostos como selenoeteres apresentaram atividade inibitória de proteases.³ Outra classe interessante são as selenoaminas por possuírem grupos versáteis e fáceis de interconversão. Selenoaminas já são relatadas na literatura podendo ser obtidas por abertura de aziridinas e ânions selenolato,⁴ utilizando enzimas⁵, aminação redutiva,⁶ entre outras. Neste trabalho, para a obtenção das selenoaminas foram testadas comparativamente duas metodologias, reação em micro-ondas e aquecimento convencional utilizando reagentes sólidos e etanol como solvente.

Resultados e Discussão

As arilselenoaminas foram obtidas em duas etapas, na primeira foram sintetizadas as selenocetonas via reação de sal de aril diazônio (figura 1) e na segunda as aminas correspondentes.

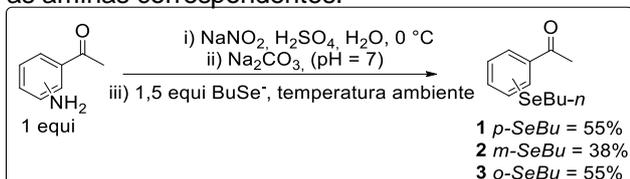


Figura 1. Esquema de obtenção das selenocetonas

A reação de aminação redutiva (AR) foi realizada empregando AcONH_4 , $\text{NaBH}_3(\text{CN})$ (reagentes sólidos) e etanol como solvente sob aquecimento convencional ou micro-ondas. Os rendimentos para a AR da arilselenocetona *p*-substituída **1** foram de 30% com aquecimento convencional em 3 h e 43% em micro-ondas em apenas 5 min. Dados da literatura para a síntese desta arilsenoamina (**1a**) descrevem rendimento de 19% em 12 h utilizando

NH_3 em etanol e tetraisopropóxido de titânio com aquecimento convencional. Para a AR da selenocetona **2** os rendimentos foram de 35% em aquecimento convencional e 51% em micro-ondas, sendo que esta arilselenoamina **2a** é inédita. Para a reação empregando a arilselenocetona *orto*-substituída **3** não foi observado reação sob quaisquer condições avaliadas. Esta menor reatividade pode ser atribuída à interação intramolecular entre o par de elétrons do átomo de selênio com a carbonila que dificulta o ataque nucleofílico na primeira etapa da reação de AR.

Tabela 1. Rendimentos das reações de aminação redutiva via metodologias distintas

NH_4OAc 15 equi.,
 NaCNBH_3 1,2 equi
Etanol
Aquecimento

1 = *p*-SeBu
2 = *m*-SeBu
3 = *o*-SeBu

1a = *p*-SeBu
2a = *m*-SeBu
3a = *o*-SeBu

Selenocetona	Aquecimento convencional		Micro-ondas	
	Tempo (min)	Rendimento (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	180	30 (19)*	5	43
2	180	35	5	51
3	180	-	5	-

*Rendimento descrito na literatura

Conclusões

As selenoaminas foram obtidas pelas metodologias propostas com rendimentos satisfatórios, empregando reagentes sólidos de fácil manuseio e em menor tempo. A melhor metodologia foi utilizando micro-ondas que levou aos produtos com rendimentos maiores em menores tempos de reação.

Agradecimentos



¹ PIOVAN, L.; COMASSETO, J. V. *Biocatálise e biotransformação: fundamentos e aplicações*. Volume 2. São Paulo: Schoba, **2012**, 101–147.

² FERNANDES, A. P.; GANDIN, V. *Biochim. Biophys. Acta*, **2015**, 1850, 1642–1660.

³ PIOVAN, L.; MILANI, P.; SILVA, M. S.; MORAES, P. G.; DEMASI, M.; ANDRADE, L. H. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 73, 280 – 285.

⁴ BRAGA, A. L. *et al. J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4305–4307.

⁵ ANDRADE, L. H. *et al. Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 2043–2051.

⁶ ANDRADE, L. H.; SILVA, A. V.; PEDROZO, E. C. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 4331–4334.