

Compósito In/SiO₂: Um novo catalisador ácido de Lewis heterogêneo na Síntese de α -Aminofosfonatos e α -Hidroxifosfonatos.

Estéfano R. Vieira* (IC) e Dennis Russowsky (PQ)

estefano_vieira@hotmail.com

Laboratório de Sínteses Orgânicas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

Palavras Chave: Multicomponente, Aminofosfonatos, Hidroxifosfonatos

Introdução

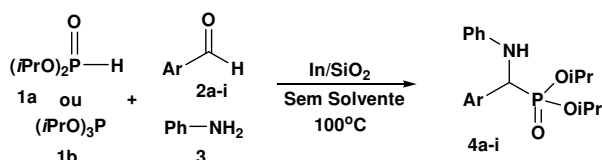
A analogia estrutural de α -aminofosfonatos e α -aminoácidos (Figura 1), desperta grande interesse na síntese destes compostos¹ devido a grande variabilidade de atividades biológicas. Estes compostos tem sido utilizados como isómeros de produtos naturais com atividade anti-bacteriana, anti-viral e de inibição enzimática. Visando explorar novos promotores de reações multicomponente utilizamos o compósito In/SiO₂ como catalisador heterogêneo ácido de Lewis na reação de Kabachnik-Fields.



Figura 1. Analogia de aminoácidos e aminofosfonatos

Resultados e Discussão

O compósito In/SiO₂ foi sintetizado via Sol-Gel com aproximado de 1 mmol de Índio por grama de compósito. Testes preliminares em diferentes solventes foram efetivos em refluxo por 5h - CH₃CN, 95%; EtOH, 77%; THF, 45%). Em condição **Sem Solvente** os rendimentos foram semelhantes com redução do tempo reacional (temp.100°C, 2h, monitorado por CCD – Esquema 1). Foram utilizados os fosfitos **1a,b** (1,0 mmol) os aldeídos aromáticos **2a-i** (1,2 mmol), anilina **3** (1,2 mmol) e compósito In/SiO₂ (0,1 mmol).

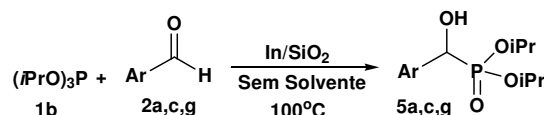
Esquema 1. Reação de Kabachnik-Fields sem solvente, catalisada por compósito In/SiO₂.

Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de ¹H-RMN e ¹³C-RMN e foram compatíveis com as estruturas propostas. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de QuímicaTabela 1. Preparação de α -Aminofosfonatos

Ent.	2 - Ar	T (h)	Fosfito	4-Rend. (%)
1	2a C ₆ H ₅	2,0	1a	4a - 94
2	2a C ₆ H ₅	2,0	1b	4a - 96
3	2b 1-Naftil	1,5	1a	4b - 86
4	2c 4-MeO-C ₆ H ₄	3,0	1a	4c - 80
5	2d 2-NO ₂ -C ₆ H ₄	2,5	1a	4d - 75
6	2e 3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	3,0	1a	4e - 71
7	2f 4-N,N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	4,0	1b	4f - 70
8	2g 4-Cl-C ₆ H ₄	2,0	1b	4g - 87
9	2h 4-CN-C ₆ H ₄	3,0	1b	4h - 69
10	2i 4-Br-C ₆ H ₄	2,0	1b	4i - 80

Posteriormente o compósito In/SiO₂ na síntese de α -hidroxifosfonatos (Esquema 2), através da reação direta entre o fosfito e o aldeído. Os resultados obtidos são descritos na Tabela 2.



Esquema 2. Adição de trialkilfosfito à Aldeídos Aromáticos

Tabela 2. Preparação de α -hidroxifosfonato

Ent.	Ar	T (h)	Fosfito	6-Rend. (%)
1	2a C ₆ H ₅	3	1b	6a - 75
2	2c 4-MeO-C ₆ H ₄	4	1b	6b - 59
3	2g 4-Cl-C ₆ H ₄	4	1b	6c - 63

Conclusões

O compósito In/SiO₂ sintetizado via Sol-Gel foi eficiente como catalisador heterogêneo ácido de Lewis, na síntese de α -Aminofosfonatos e α -Hidroxifosfonatos. As reações sem solventes são uma contribuição para metodologias sintéticas limpas e ambientalmente sustentáveis

Agradecimentos



¹ Engel, R. in *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bond*; CRC: Boca Raton, FL, 1998.