

Síntese Multicomponente de Aminas Propargílicas utilizando InCl_3 Suportado em Sílica-Gel.

Laura M. F. Miolo (IC)*, Tiago L. Silva (PG), Daniel S. Rampon (PG), Raoní S. Rambo (PG), Rodrigo Giovenardi (PG), Paulo H. Schneider (PQ), Dennis Russowsky (PQ). *laura_miolo@yahoo.com.br.

Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: Multicomponente, Aminas Propargílicas, Cloreto de Índio, Sílica.

Introdução

Metodologias ambientalmente amigáveis, econômicas, práticas e versáteis tem se tornado o principal alvo das comunidades de químicos.¹ As aminas propargílicas se apresentam na literatura como úteis blocos de construção na síntese de produtos naturais contendo nitrogênio, a exemplo das β -lactamas, de grande valor medicinal.² As metodologias tri-componentes utilizando aldeídos, aminas e acetilenos agregam alto valor sintético na obtenção das aminas propargílicas como a economia de átomos e versatilidade. Os alcinos terminais encontram nos sais de índio, como InCl_3 , uma catalisador capaz de ativar a ligação C-H e assim realizar reações multicomponentes como as acetilenos-Mannich.³ A ancoragem do cloreto de índio sobre a sílica-gel modifica as características do catalisador tornando sua superfície de contato mais extensa e sua reutilização possível.⁴ O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia, versátil, de síntese multicomponente de aminas propargílicas utilizando cloreto de índio(III) suportado em sílica-gel ($\text{InCl}_3\text{-SiO}_2$).

Resultados e Discussão

O acoplamento multicomponente entre o benzaldeído **1**, pirrolidina **2** e fenil-acetileno **3** utilizando o $\text{InCl}_3\text{-SiO}_2$ ocorre na ausência de solvente a temperatura de 70° C em 12 horas de reação resultando na amina propargílica **4** em 94 % de rendimento. (Figura 1).

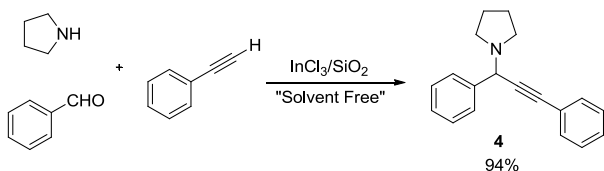


Figura 1. Síntese da propargilamina **4**.

A reação para a síntese de **4** se mostra bastante sensível à temperatura do meio reacional e ao tempo de reação (Entradas 1 a 4, Tabela 1). A melhor condição encontrada utiliza 1 mol% de catalisador a 70 °C por 12h (Entrada 7, Tabela 1).

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a síntese da amina propargílica **4**.

| Entrada | Tempo (horas) | Condição reacional | Quantidades catalisador | σ (%) |
|---------|---------------|--------------------|-------------------------|--------------|
| 1 | 12 | 70° C | 10mol% | 94% |
| 2 | 18 | 70° C | 10mol% | 46% |
| 3 | 12 | 80° C | 10mol% | 82% |
| 4 | 12 | 90° C | 10mol% | 62% |
| 5 | 12 | 70° C | 5mol% | 90% |
| 6 | 12 | 70° C | 2.5mol% | 91% |
| 7 | 12 | 70° C | 1mol% | 90% |

Os ótimos rendimentos apresentados, indicam a eficiência do metal ancorado à sílica em estabilizar o íon acetileno para o posterior ataque ao íon imínio, aduto formado do aldeído e amina. Diferentes aminas propargílicas foram obtidas a partir de variados aldeídos e aminas secundárias (Figura 2).

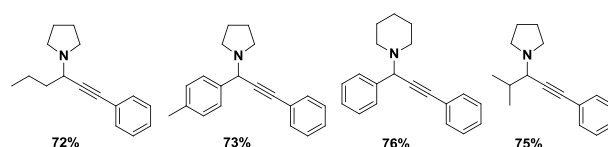


Figura 2. Variação estrutural da metodologia multicomponente.

Conclusões

O uso de $\text{InCl}_3\text{-SiO}_2$, na ausência de solvente, como catalisador heterogêneo se mostra eficiente na síntese de aminas propargílicas. A síntese de diferentes aminas propargílicas a partir de diferentes acetilenos, aldeídos e aminas encontra-se em investigação.

Agradecimentos

A Capes, CNPq-INCT-Catálise e ao LaSOMI.

¹Chen, Wen-Wen et al. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2895-2898.

²Zhang, Yincheng. et al. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4364-4367.

³Samai, Samai et al. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5555-5558.

⁴Sreedhar, B. et al. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7882-7886.