

## Síntese e estudo da atividade catalítica de uma metaloporfirina de segunda geração no acoplamento oxidativo de benzilamina.

Germán Andrés Cuéllar Ortiz<sup>1</sup> (IC), Guilherme R. Querino<sup>1</sup> (IC), Alexandre Moreira Meireles (PG)<sup>1</sup>, Dayse Carvalho da Silva Martins<sup>1</sup> (PQ), Ynara Marina Idemori<sup>1</sup> (PQ), Gilson DeFreitas-Silva<sup>1\*</sup> (PQ)

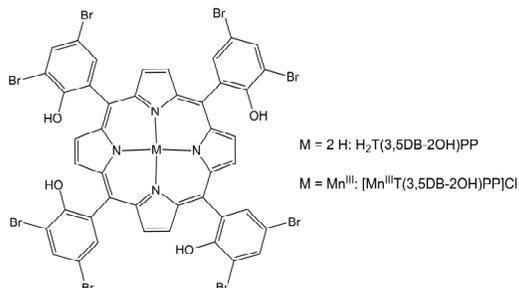
\*gilson.freitas@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: porfirina de manganês, acoplamento oxidativo, iodosilbenzeno, benzilamina.

### Introdução

As metaloporfirinas sintéticas possuem grande importância em diversos modelos bioquímicos, dos quais o uso como catalisador biomimético dos citocromos P450, em reações de oxidação de substratos orgânicos é proeminente<sup>1</sup>. Dessa forma, diversos catalisadores metaloporfirínicos são sintetizados com o objetivo de obter compostos mais seletivos e estáveis no meio de reação. Neste sentido, grupos volumosos e/ou retiradores de elétrons são introduzidos na periferia do macrociclo, uma vez que, esses grupos tendem a aumentar a reatividade da espécie ativa de alta valência (Mn<sup>V</sup>(O)P). Assim, neste trabalho descreve-se a síntese da porfirina base livre H<sub>2</sub>T(3,5DB-2OH)PP e do seu complexo, [Mn<sup>III</sup>T(3,5DB-2OH)PP]Cl (Cat. 1) (Figura 1), o qual será empregado como catalisador na reação de acoplamento oxidativo da benzilamina.



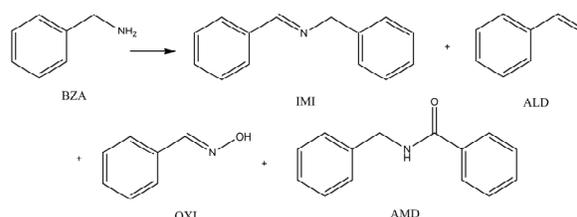
**Figura 1.** Representação estrutural dos compostos sintetizados.

### Resultados e Discussão

A porfirina base livre foi obtida por meio de uma adaptação do método descrito na literatura<sup>2</sup>. Após a purificação em coluna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>), a amostra foi submetida a reação com DDQ<sup>3</sup> para oxidação da clorina presente. A porfirina de manganês, inédita, foi obtida pelo método clorofórmio/metanol com acetato de manganês tetraidrato<sup>4</sup>. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), infravermelho (IV) e espectrometria de massas (ESI-MS). A reação de oxidação da benzilamina (Figura 2) foi realizada em microescala utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como solvente, à temperatura de 25 °C e agitação magnética por 90 minutos. Os produtos da reação, N-benzilbenzaldimina (IMI), oxima de benzaldeído

38<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(OXI), benzaldeído (ALD) e N-benzilbenzamida (AMD) foram quantificados por cromatografia a gás, empregando o método do padrão interno. O rendimento dos produtos da reação de oxidação da benzilamina são apresentados na Tabela 1.



**Figura 2.** Representação da reação de oxidação da benzilamina por PhIO.

**Tabela 1.** Rendimento das reações de acoplamento oxidativo da benzilamina por PhIO em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, catalisada por Cat. 1.

Sistema	ALD (%)	OXI (%)	IMI (%)	AMD (%)
Branco	–	–	48,4	–
Cat. 1	6,2	4,0	26,8	–

Os baixos rendimentos dos produtos na reação podem ser justificados pela presença do grupo hidroxila na posição *–orto* do substituinte fenila, que podem realizar interações intra e intermoleculares, favorecendo o processo de agregação, o que pode reduzir o potencial catalítico. Além disso, verificou-se a precipitação da metaloporfirina no final da reação, o que diminui o número de sítios catalíticos disponíveis no meio de reação.

### Conclusões

O baixo rendimento das reações pode ser justificado pela presença do grupo hidroxila nas posições *–orto* do substituinte fenila. Serão realizados estudos sobre a influência da posição da hidroxila na atividade catalítica e sobre a possibilidade de ocorrer agregação nessa metaloporfirina.

### Agradecimentos

UFMG, FAPEMIG e CNPq.

<sup>1</sup>Costas, M. Coord. Chem. Rev. **2011**, 255, 2912

<sup>2</sup>Zhang, Y. et al. J. Photochem. Photobio. A: Chem. **2005**, 173, 264

<sup>3</sup>D. S. Bose et al. Synthesis. **2007**, 6, 819

<sup>4</sup>T. P. Wijesekera, D. Dolphin, Synthetic Aspects of porphyrin and metalloporphyrin Chemistry. In: R. A. Sheldon, Ed. Metalloporphyrin in Catalytic Oxidation, New York, **1994**, 193