

## 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.

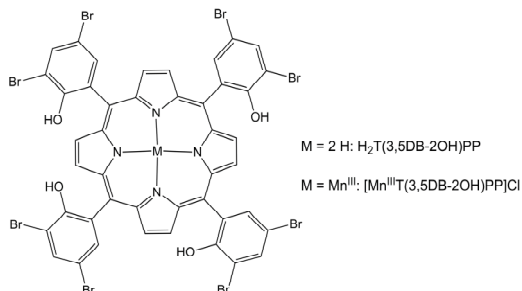


Figura 1. Representação estrutural dos compostos sintetizados.

### 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.

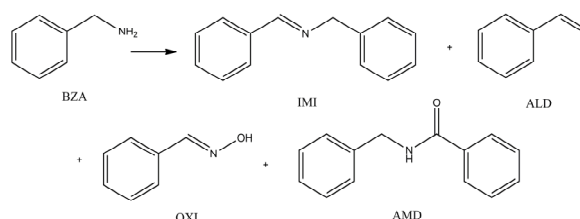


Figura 2. Representação da reação de oxidação da benzilamina por PhIO.

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