

Abordagem Verde de *N,N*-Alquilação de Aminas via Mecanoquímica.

Thiago Muniz de Souza* (PG), **Ivani Malvestiti** (PQ)

Departamento de Química Fundamental – CCEN / UFPE, Av. Jornalista Aníbal Fernandes, Cidade Universitária, Recife-PE CEP: 50740-560

E-mail: tmsmuniz@gmail.com

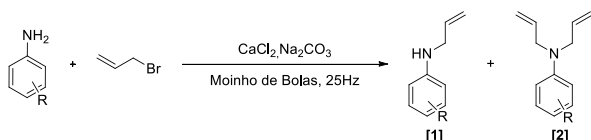
Palavras Chave: Mecanoquímica, Química verde, Alquilação, *Dialil*anilinas

Introdução

A utilização de forças mecânicas para ativação de reações química é o princípio essencial na técnica da mecanoquímica tornando-a uma alternativa verde e de baixo custo para a síntese orgânica.¹ Os métodos mecanoquímicos, em geral, envolvem reações entre sólidos, e podem reduzir o uso de solventes e o consumo de energia, além de expandir o escopo de algumas reações por permitir reatividade independente da solubilidade. Reações de *N,N*-alquilações de aminas primárias são bastantes discutidas na literatura, tais como: uso de hidrotalcitas² Mg-Al em meio etanólico, irradiação de micro-ondas³ utilizando meio aquoso. O presente trabalho tem como objetivo descrever uma nova alternativa de síntese, sem solvente, de *dialil*anilinas, que são intermediários de importantes na química orgânica, como por exemplo, na preparação de pirrolinas.⁴

Resultados e Discussão

Os estudos iniciais visam aperfeiçoar o tempo reacional da *dialquilação* da anilina conforme o esquema 1.



Esquema 1: *N,N*-Alquilação de aminas primárias

No ensaio 1 (tabela 1) foi observado que em uma hora a síntese não era seletiva. A partir dos ensaios 2 a 5, o melhor tempo de reação foi de três horas, com rendimentos superiores a 90%. O mesmo protocolo do ensaio foi testado com outras anilinas substituídas com grupos doadores e retiradores de elétrons. Substituintes halogenados e o nitro, ensaios 6-8, apresentaram rendimentos de excelente a bons. Anilinas com grupo metoxila tanto na posição *meta*- quanto *para*-, ensaios 9-10, apresentaram ótimos resultados. Em termos gerais, a metodologia aplicada foi eficiente para anilinas com substituintes tanto doares tanto quanto retiradores de elétrons, sendo ligeiramente melhor para os grupos doadores. Comparando os resultados com a literatura foi observado que o tempo reacional é a limitação do método, uma vez

que em solvente orgânico ou com irradiação por micro-ondas os compostos *N,N*-alquilados em 30 min. Entretanto, o método mecanoquímico é atraente por ser livre de solvente, o que reduz o rejeito gerado. Além disso, o consumo energético, em geral, é inferior aos métodos de irradiação por micro-ondas.⁵ Os rendimentos obtidos foram similares e/ou superiores aos da literatura. CaCl₂ foi utilizado, como auxiliar de moagem, para melhorar as propriedades mecânicas da mistura, enquanto o Na₂CO₃ foi utilizado como base. Todas as reações foram realizadas em um moinho de bolas Retsch MM 200 em 25 Hz.

Tabela 1. *N,N* Alquilações de Aminas Primárias via Mecanoquímica

Ensaio	Substrato	Tempo	[1] ^a	[2] ^a
1	Anilina	1h	28%	32%
2	Anilina	2h	18%	51%
3	Anilina	3h	8%	91%
4	Anilina	3,5h	7%	92%
5	Anilina	4h	3%	94%
6	p-cloroanilina	3h	3%	97%
7	p-fluoroanilina	3h	n/d	80%
8	4-nitroanilina	3h	2%	87%
9	m-metoxianilina	3h	2%	95%
10	p-metoxianilina	3h	8%	85%

Condições experimentais: 1,0 mmol de amina, 2mmol de brometo de alila, 1,0 mmol de CaCl₂ e 1,0 mmol de K₂CO₃. Extração: adicionou-se 0,2 mL de NH₄OH em seguida 1,0 mL de Acetato de etila. Todas as reações foram realizadas em duplicatas. ^a Rendimentos quantificados por Cromatografia Gasosa com adição de padrão interno (1,3,5-trimetoxibenzeno) com o uso da técnica de fatores respostas.⁶

Conclusões

O método mecanoquímico de síntese de *dialil*anilinas sem solvente foi desenvolvido com rendimentos entre 80-97%. Os resultados são promissores, portanto, outros haletos de alquila serão testados.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, a CAPES e a FACEPE pelo financiamento deste trabalho.

¹ a) Boldyreva, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7719, b) Wang, G-W.,

Chem. Soc. Rev., **2013**, 42, 7668

² Shetty, M.; Kshirsagar, S.W.; Samant, J., *Green Chem. Lett. Rev.*, **2012**, 5, 291.

³ Varma, R.S.; Ju, Y.; *Green Chem.*, **2004**, 6, 219–221

⁴ Samec, J.S.; Sawadjoon, S., *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 2548

⁵ Varma, S.; Baig, R. B. N.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1559

⁶ Jorgensen, A. D.; Picel, K.C.; Stamoudis, V.C.; *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 683