

# Acoplamento oxidativo da benzilamina catalisado por uma Mn-Porfirina

Alexandre Moreira Meireles<sup>1\*</sup>(PG), Júlio Santos Rebouças<sup>2</sup>(PQ), Ynara Marina Idemori<sup>1</sup>(PQ), Dayse Carvalho Da Silva Martins<sup>1</sup> (PQ)  
 \*alemoreira13@gmail.com

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

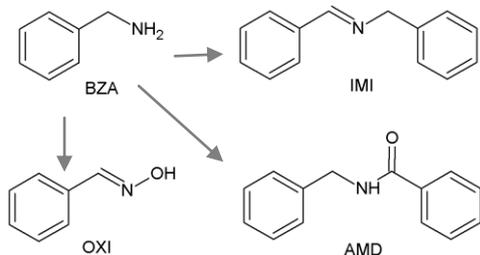
<sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil

Palavras Chave: Acoplamento oxidativo, Mn-porfirina, benzilamina

## Introdução

Aminas são compostos versáteis, podendo participar em diversos tipos de reações e seus produtos de oxidação são de interesse para obtenção de intermediários utilizados em diversos segmentos industriais. A reação entre aminas primárias e compostos carbonílicos leva à formação de iminas, cuja metodologia clássica apresenta inconvenientes como controle rigoroso do pH e utilização de agentes secantes<sup>1</sup>. Dessa forma, diversos métodos têm sido desenvolvidos para obtenção desses compostos com destaque para o acoplamento direto de aminas na presença de oxidantes e catalisadores, conhecido como acoplamento oxidativo<sup>2</sup>.

Neste trabalho, avaliou-se o efeito do doador de oxigênio, da temperatura e do modo de agitação na obtenção dos produtos derivados da benzilamina (Figura 01), catalisada pela cloreto de meso-tetrafenilporfirinamanganês(III), [Mn<sup>III</sup>(TPP)]Cl.



**Figura 01.** Produtos de acoplamento oxidativo da benzilamina (BZA): N-benzilbenzaldimina (IMI), oxima de benzaldeído (OXI) e N-benzilbenzamida (AMD).

## Resultados e Discussão

As reações de acoplamento oxidativo foram realizadas em microescala. Ao frasco de reação contendo iodossilbenzeno (PhIO) ou iodobenzeno diacetato (PhI(OAc)<sub>2</sub>) (5,0x10<sup>-3</sup> mmol) adicionaram-se 50 µL de solução de benzilamina (5,0x10<sup>-2</sup> mmol), 50 µL de solução de [Mn<sup>III</sup>(TPP)]Cl (5,0x10<sup>-4</sup> mmol) e 200 µL de diclorometano (DCM). Em seguida, o frasco foi imerso em banho de água, sob proteção da luz. Após 90 minutos sob agitação, a reação foi inibida por adição de 50 µL de solução saturada de sulfito de sódio e tetraborato de sódio em DCM e adicionaram-se 50 µL de solução de bromobenzeno, como padrão interno. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás (CG). Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

37<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

**Tabela 1.** Rendimento dos produtos das reações de acoplamento oxidativo da benzilamina por PhIO ou PhI(OAc)<sub>2</sub>, catalisadas por [Mn<sup>III</sup>(TPP)]Cl.

Sistema	Rendimento <sup>a</sup> (%)			Sel. <sup>b</sup> (%)	
	IMI	OXI	AMD		
1	PhIO	47	15	2	72
2	PhI(OAc) <sub>2</sub>	10	12	3	41
3	PhIO/US <sup>c</sup>	21	9	4	62
4	PhIO/0 °C <sup>d</sup>	14	8	3	55

Condições de reação: relação molar MnP:oxidante:substrato = 1:10:100, agitação magnética, 25 °C. <sup>a</sup>Rendimentos calculados com base no doador de partida. <sup>b</sup>A seletividade para IMI é calculada pela relação: [(% IMI) x 100 / (% IMI) + (% OXI) + (% AMD)]. <sup>c</sup>Reações nas mesmas condições de (1), porém, agitação por ultrassom (US). <sup>d</sup>Reações realizadas nas mesmas condições de (1), porém a 0 °C.

As reações com PhI(OAc)<sub>2</sub> levam a menores rendimentos em relação às reações com PhIO. Tal fato pode ser justificado pela lenta hidrólise desse doador para formar o PhIO *in situ*<sup>3</sup> e consequentemente, a espécie ativa responsável por formar os produtos. As reações 3 e 4 sob agitação por ultrassom e temperatura de 0 °C, nas mesmas condições da reação 1 também apresentaram rendimento menor em relação àquela sob agitação magnética e temperatura de 25 °C. Quando se utiliza o ultrassom podem ser formadas espécies radiculares mais reativas, inibindo o catalisador por reações paralelas<sup>4</sup>. Os resultados da reação a 0 °C sugerem que o tempo estipulado pode não ter sido suficiente para um melhor aproveitamento do catalisador, uma vez que a temperatura afeta diretamente a cinética de formação dos produtos<sup>5</sup>.

## Conclusões

A utilização de PhIO, agitação magnética e temperatura de 25 °C garantiram reações com maiores rendimento e seletividade para o produto principal de acoplamento oxidativo da benzilamina, a IMI. Nos outros sistemas estudados, tanto o rendimento quanto a seletividade foram menores.

## Agradecimentos

UFMG, CAPES, CNPq, Fapemig, PRPq-UFMG.

<sup>1</sup> J. Clayden, *Organic Chemistry*. Oxford UK, New York, 2012.

<sup>2</sup> Yuan, Q. L.; Zhou, X. T.; Ji, H. B. *Catal. Commun.* 2010, 12, 202.

<sup>3</sup> In, J.; Park, S.; Song, R.; Nam, W. *Inorg. Chim. Acta.* 2003, 334, 373.

<sup>4</sup> Yamamoto, Y. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 116, 365.

<sup>5</sup> Castellan, G. W. *Physical Chemistry*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1983.