

Porfirinas de manganês de segunda geração como catalisadores para oxidação da benzilamina por iodossilbenzeno

Alexandre Moreira Meireles* (PG), Adriano Silva Guimarães (PG), Vinícius Santos da Silva (PG), Ynara Marina Idemori (PQ), Dayse Carvalho da Silva Martins (PQ). *alemoreira13@gmail.com

Universidade Federal de Minas Gerais, IEx - Departamento de Química, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Palavras Chave: Benzilamina, PhIO, Porfirinas de manganês, Iminas.

Abstract

Second-generation manganese porphyrins as catalysts for the benzylamine oxidation by iodossilbenzene. In this work, the oxidation of benzylamine by iodossilbenzene in the presence of manganese metalloporphyrins bearing electron withdrawing groups is described.

Introdução

Metaloporfirinas (MP) sintéticas tem sido utilizadas como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos por diversos oxidantes desde a década de 70, porém com baixo rendimento e elevada destruição do catalisador¹. Assim, o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes e o aumento da estabilidade desses compostos tem sido alvo de inúmeros estudos. Dentre eles, destacam-se aqueles com diversos grupos na periferia do macrociclo porfirínico, levando, por exemplo, ao desenvolvimento de MP de segunda geração².

Avaliou-se a eficiência catalítica de metaloporfirinas de manganês, de segunda geração (Figura 01), na reação de oxidação da benzilamina por iodossilbenzeno (PhIO) como oxidante.

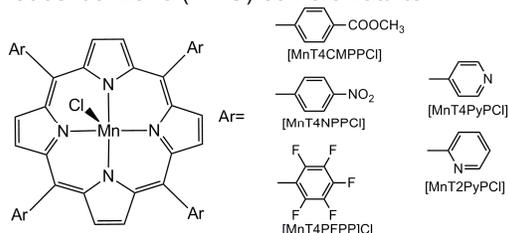


Figura 01. Metaloporfirinas de manganês utilizadas nesse trabalho.

Resultados e Discussão

As reações de oxidação foram realizadas em microescala, conforme procedimento descrito na literatura³. Os produtos derivados da reação de oxidação da benzilamina foram analisados por cromatografia a gás e podem ser visualizados na Figura 02. Os resultados obtidos constam da Tabela 01.

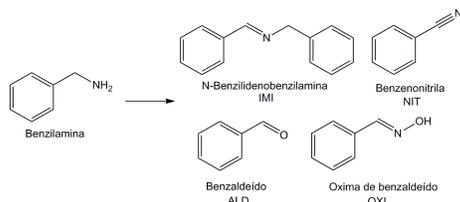


Figura 2. Produtos derivados da oxidação da benzilamina.

Tabela 01. Rendimentos das reações de oxidação da benzilamina por PhIO, catalisada por metaloporfirinas de manganês de segunda geração, em diclorometano.

Sistema	Rendimentos ^a (%)				Destruição (%)
	IMI	OXI	NIT	ALD	
Controle ^b	48	nd ^c	4	nd	nd
[MnT4CMPPC]	72	16	5	6	0
[MnT4NPPC]	34	15	4	4	68
[MnT4PyPC]	36	14	6	5	22
[MnT2PyPC]	14	17	5	7	76
[MnTPFPCC]	24	26	6	5	23

Condições de reação: catalisador = $5,0 \times 10^{-4}$ mmol, PhIO = $5,0 \times 10^{-3}$ mmol, benzilamina = $5,0 \times 10^{-2}$ mmol, relação em quantidade de matéria catalisador:PhIO:substrato = 1:10:100, 25 °C, agitação magnética, 90 minutos.

^a Rendimentos baseados no PhIO. ^b Ausência de catalisador. ^c Não detectado.

O sistema com a [MnT4CMPPC] levou à reação com maior rendimento total, sendo a IMI o produto majoritário. A presença de grupos retiradores de densidade eletrônica pode favorecer a formação da espécie ativa de alta valência e a transferência do oxigênio para o substrato orgânico⁴, justificando o aumento do rendimento observado nesta reação.

Os outros sistemas levaram a um decréscimo no rendimento da IMI em relação às reações controle e com pequenas diferenças entre si. Nos sistemas com os catalisadores [MnT2PyPC] e [MnTPFPCC], observou-se a OXI como produto majoritário, indicando que os substituintes na posição orto do grupo arila podem influenciar na distribuição dos produtos nessas reações.

O baixo rendimento observado para as reações com [MnT4NPPC] e [MnT2PyPC] pode ser atribuído ao elevado grau de destruição do catalisador nestes sistemas⁵.

Conclusões

Os sistemas contendo [MnT4CMPPC] levam aos maiores rendimentos para IMI (72%). As reações na presença de metaloporfirinas levam à formação de outros produtos (OXI e ALD) em comparação com as reações controle.

Agradecimentos

UFMG, CNPq, CAPES, Fapemig.

¹Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032.

²Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 289.

³Sousa, A.N.; Carvalho, M.E.M.D.; Idemori, Y.M. *J. Mol. Catal. A - Chem.* **2001**, *169*, 01.

⁴Nam, W. *Accounts Chem. Rev.* **2007**, *40*, 522.

⁵Zakavi, S.; Heidarizadi, F.; Rayati, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1010.