

Oxidação da benzilamina por iodosilbenzeno catalisada por metaloporfirinas de primeira geração

Carolina de Carvalho Rettore (IC), Alexandre Moreira Meireles* (PG), Ana Luisa Almeida Lage (PG), Ynara Marina Idemori (PQ), Dayse Carvalho da Silva Martins (PQ)
 alemoreira13@gmail.com

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: Benzilamina, oxidação, metaloporfirinas, PhIO.

Abstract

Oxidation of benzylamine by iodosylbenzene catalyzed by first generation metaloporphyrins. Benzylamine was oxidated by five metaloporphyrins catalysts forming three new products when compared to the reaction with no catalyst.

Introdução

Porfirinas são macrociclos tetrapirrólicos naturais que atuam, por exemplo, na transferência de oxigênio pelo Citocromo P450. Funcionam, portanto, como catalisadores *in vivo*¹. Porfirinas têm sido sintetizadas para mimetizar processos biológicos e melhorar rendimentos de reações.

A benzilamina é um conhecido precursor na síntese de iminas. Porém, há poucos estudos na literatura sobre esse processo catalisado por metaloporfirinas^{2,3}.

Desta forma, apresentam-se metaloporfirinas sintéticas, derivadas da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP), coordenadas com Fe, Mn, Zn, Co, Cu, utilizadas como catalisadores em reações de oxidação da benzilamina.

Resultados e Discussão

As reações de oxidação foram realizadas em microescala, com o oxidante iodosilbenzeno (PhIO), agitação magnética a 25 °C.

O substrato em contato com o oxidante, sem catalisador (controle), forma dois produtos: IMI e NIT (Figura 1). Já com a presença da porfirina, há a formação de mais produtos (OXI, BZD, AMD).

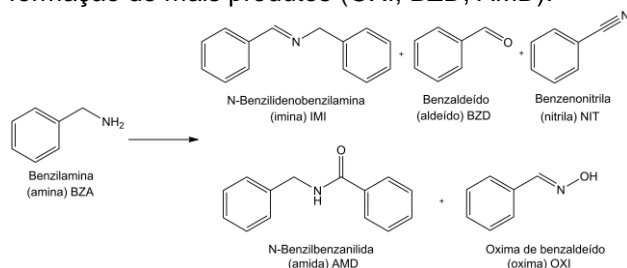


Figura 1. Produtos da oxidação da benzilamina.

As metaloporfirinas [MnTPPCI] e [FeTPPCI] apresentaram três novos produtos em relação ao sistema controle (Gráfico 1), o que pode ser atribuído à formação de espécie ativa de alta valência: Fe(V)(O)P ou Mn(V)(O)P^{1,4}.

A eficiência catalítica da [FeTPPCI] é menor em relação à [MnTPPCI], possivelmente devido à inativação da espécie ativa de alta valência [Fe(V)(O)P] pela formação de dímeros¹. É

interessante notar que a degradação das metaloporfirinas [FeTPPCI] e [MnTPPCI] foram de 65% e 62%, respectivamente, indicando que um mecanismo semelhante pode estar acontecendo nesses sistemas.

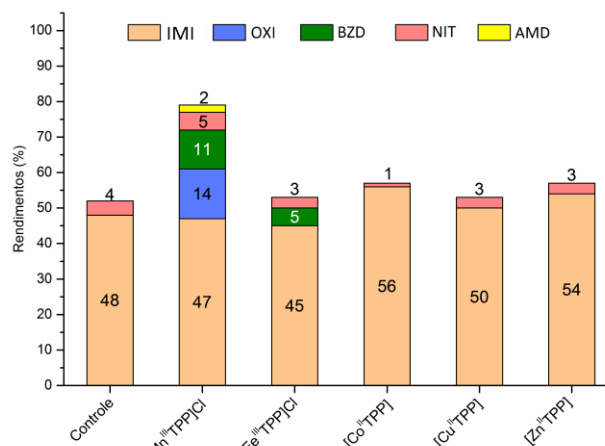


Gráfico 1. Rendimento das reações de oxidação da benzilamina por PhIO, catalisada por metaloporfirinas derivadas da H₂TPP, em diclorometano. Condições de reação: catalisador = 5,0 x 10⁻⁴ mmol, PhIO = 5,0 x 10⁻³ mmol, benzilamina = 5,0 x 10⁻² mmol, relação em quantidade de matéria catalisador:PhIO:substrato = 1:10:100, 25 °C, agitação magnética, 90 minutos. Rendimentos baseados no oxidante de partida. Sistema controle: sem catalisador.

As metaloporfirinas [CuTPP] e [ZnTPP] não levaram a um aumento significativo no rendimento e foram obtidos os mesmos produtos da reação controle. Esses compostos não são capazes de formar espécies ativas de alta valência⁵, o que justifica a ausência de outros produtos. Já nos sistemas com [CoTPP], há a formação de espécies que podem apresentar características do tipo metal-oxo, além da ativação do oxigênio atmosférico, o que justifica o leve aumento no rendimento^{1,6}.

Conclusões

As porfirinas [MnTPPCI] e [FeTPPCI] aumentam o número de produtos da reação de catálise da benzilamina, enquanto as porfirinas [CuTPP], [ZnTPP] e [CoTPP] não oferecem melhora significativa em relação ao sistema sem catalisador.

Agradecimentos

UFMG, CNPq, CAPES, FAPEMIG.

¹ Sheldon, R.A. et al. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*. **1994**, 29. ² Kim, S. S. et al. *B. Kor. Chem. Soc.* **2005**, 26, 1600. ³ Yuan, Q. L. et al. *Catal. Comm.* **2010**, 12, 202. ⁴ Hambricht, P. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 247. ⁵ Kadish, M. et al. *J. Solid State Electr.*, **2003**, 7, 254. ⁶ Mlodnicka, T. *J. Mol. Catal.*, **1986**, 36, 205.