

Síntese de benzidinas inéditas, obtidas por N-alkilação de o-tolidina por brometo de alila e sulfato de manganês como catalisador em meio aquoso.

Ana Paula S. do Sacramento¹, Idália Helena S. Estevam²

1. Estudante de IC da Universidade do Estado da Bahia-UNEB; *paula01sacramen@hotmail.com

2. Pesquisadora do Dept. de Ciências Exatas e da Terra, UNEB, Salvador/Ba

Palavras Chave: reação em água, N-alkilação, o-tolidina.

Introdução

A o-tolidina, cujo nome oficial é 3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina, é derivada da benzidina e tem muitas aplicações tais como precursores de produtos naturais a exemplo de corantes,¹ na determinação de halogênios por métodos fotométricos,² também são bons substratos para preparação de organic light-emitting diodes (OLEDs).³ A reação de N-alkilação de aminas é um dos métodos mais conhecidos para obtenção de aminas secundárias e terciárias. Porém, forma uma mistura de derivados mono e dissustituídos. Por ser um método vantajoso devido ao baixo custo, à rapidez, o uso de água como solvente seguro, tendo também economia atômica, o objetivo deste trabalho é otimizar a formação de N,N-dialquiâminas com 3-bromopropeno, formando seletivamente novas tolidinas. O método utiliza catalisadores de baixo custo, atendendo a alguns princípios da Química Verde.

Resultados e Discussão

O esquema da N,N-dialquilação de o-tolidina em água é apresentado na figura 1. A otimização do método teve início, fazendo a reação entre o-tolidina e 3-bromopropeno, com excesso de haleto em água. A mistura reacional foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente. A formação do produto foi acompanhada por CCD. Primeiramente se procedeu com o estudo da base utilizando KOH(aq) e NaHCO₃(aq). Dentre estas, o KOH apresentou melhor seletividade. Após da otimização da temperatura e tempo, realizou-se o estudo do melhor catalisador. Constatou-se que com quantidade catalítica, quatro dos catalisadores apresentaram maior seletividade (Tabela 1, entradas 20 a 23). Para escolher o melhor catalisador, foi feita a reação em escala de 5mmol e ao determinar o rendimento, a reação que apresentou melhor rendimento global de 74% foi com MnSO₄ (Tabela 1, entrada 23). Os dois produtos foram isolados por cromatografia em coluna usando como eluentes acetato de etila e hexano. O catalisador selecionado é barato e de fácil acessibilidade comercial, em relação aos outros usados na obtenção de benzidinas.⁴

Figura 1. Reação de N-alkilação de o-tolidina em água.

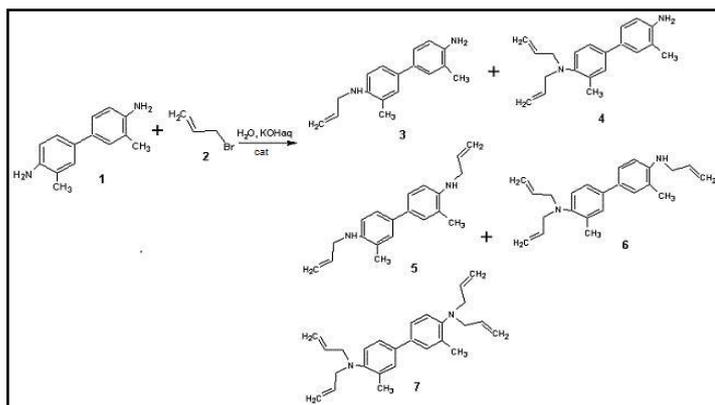


Tabela 1. Estudo dos catalisadores na seletividade.

Entrada	Catalisador (quantidade catalítica)	Seletividade (nº produtos)
1	Sem	4
2	CaO	0
3	FeCl ₂	4
4	NiCl ₂ ·6 H ₂ O	4
5	ZnSO ₄	4
6	Zn em pó	4
7	CaSO ₄	0
8	EDTA	0
9	Ag ₂ SO ₄	4
10	CH ₃ COOAg	0
11	PbO ₂	4
12	PbSO ₄	4
13	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4
14	MnCl ₂	4
15	SDS	4
16	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	4
17	Co(NO ₃) ₂	4
18	Cr(NO ₃) ₃	4
19	Cádmio	4
20	ZnO	2
21	CuCl ₂	2
22	CuSO ₄	2
23	MnSO ₄	2
24	MnSO ₄ (0,3mmol)	4
25	MnSO ₄ (0,2 mmol)	4
26	MnSO ₄ (0,1 mmol)	4
27	Quantidade catalítica	2

Condições: temperatura de 25°C, tempo de 1 hora.

Após caracterização por RMN e EM confirmou-se a estrutura de duas tolidinas inéditas 6 e 7 da figura 1. Além da melhoria de otimização na reação de N-alkilação em água, o presente trabalho desenvolveu um estudo para recuperação do Na₂CO₃, secante utilizado na finalização do processo. Após lavagem com solvente e secagem em mufla a 600°C, a análise térmica demonstrou a estabilidade do sal secante, que pode ser reutilizado.

Conclusões

As reações feitas sem base ou catalisador, mostraram a formação de até quatro produtos. As reações feitas com o MnSO₄, observou-se apenas dois produtos em bons rendimentos. As o-tolidinas obtidas foram caracterizadas por RMN e EM. Os produtos são inéditos e aplicáveis para captura CO₂ e preparo de LEDs.

Agradecimentos

UNEB, FAPESB (fomento), PGQA-UNEB, Bolsa: PIBIC/FAPESB

- GUARATINI, C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. *Quim. Nova*, n. 1, 71-78, 1999.
- SALAMI, F. H.; BONIFÁCIO, V. G.; FILHO, O. F. Determinação espectrofotométrica em fluxo de cloro em água usando célula de longo caminho óptico e multicomutação. *Quim. Nova*, n. 1, 112-115, 2008.
- WANG, F.; QIAO, X.; XIONG, T. Tungsten oxide doped N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine as hole injection layer for high performance organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, n. 105, 1-6, 2009.
- XI, C.; JIANG, Y.; YANG, X. Remarkably efficient oxidative coupling of N,N-dialkylarylamines mediated by cerium(IV) ammonium nitrate. *Tetrahedron Lett.*, n. 46, 3909-3911, 2005.