

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> A PARTIR DE BENZILAMINAS OBTIDAS POR AMINAÇÃO REDUTIVA ENTRE BENZALDEÍDO E DIFERENTES AMINAS POR MICRO-ONDAS.**Maria Vitória S. Borges<sup>1\*</sup>, Idália Helena S. Estevam<sup>2</sup>

1. Estudante de Licenciatura em Química no Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade do Estado da Bahia (DECT-UNEB)
2. Professora do DECT- UNEB – Colegiado de Química/ Orientadora.

**Resumo**

A captura de CO<sub>2</sub> é um importante tema de pesquisa que propõe soluções para redução de uma das causas do efeito estufa. A utilização de aminas para esta finalidade é uma tecnologia madura, onde algumas diversas aminas são utilizadas para capturar CO<sub>2</sub> de gases exaustos. A necessidade de preservar o meio ambiente e reduzir os custos operacionais que envolvem esses procedimentos levam à reformulações no desenvolvimento destes métodos. Este trabalho objetiva relatar os métodos sintéticos da aminação redutiva com aldeídos em diferentes condições reacionais dispostos na literatura, a partir de uma busca no Portal de Periódicos Capes. Para análise dos resultados, examinou-se as condições reacionais da reação e descreveu-se os dados espectrais dos produtos esperados da reação através da <sup>1</sup>H RMN, o qual caracteriza e determina o rendimento de compostos orgânicos. Os estudos mostram que a aminação redutiva é um método simples, confiável, de baixa toxicidade e facilmente aplicável.

**Palavras-chave:** Química Verde; Síntese Orgânica; Reações em meio aquoso.

**Apoio financeiro:** Universidade do Estado da Bahia (UNEB); Programa de Iniciação Científica – PICIN.

**Introdução**

Fatores antrópicos como o crescimento populacional e desenvolvimento industrial contribuem para a geração do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que se tornou danoso quando o excesso, e não tem sido absorvido pela fotossíntese e outros processos naturais, intensificando o efeito estufa. Tendo em vista este problema ambiental, é necessário estudar métodos que reduzam as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, através de eficientes processos de captura de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, a absorção deste gás por reação com aminas é uma tecnologia madura que continua sendo investigada para melhoria das relações termodinâmicas entre a captura e liberação do gás.

Uma extensa variedade de produtos químicos é obtida através da síntese de aminas, as quais, podem ser decorrentes da N-alquilação de aminas, alquilação de Hofmann, entre outros. Porém, estes métodos apresentam limitações como alquilações múltiplas, além da necessidade de excesso de amina. Já a aminação redutiva é um método para produção de aminas, com a inserção de grupos alquílicos à amônia, amina primária ou secundária através da reação de um aldeído ou cetona com um agente redutor, considerada como bons materiais de partida, acessíveis e de bastante utilidade (MANZOLI, M. *et al.*, 2019).

Em função da grande importância da aminação redutiva, muitos ensaios são produzidos a fim de obter métodos mais promissores, que sejam mais seguros e ecologicamente mais sustentáveis. Portanto, para aplicar o conceito de sustentabilidade, o aldeído investigado pode ser obtido de fontes renováveis, encontrado em grande teor no óleo essencial de amêndoas amargas (LEITE. T. O. C, 2020). Além disso, baseados em princípios que norteiam a Química Verde, estes processos necessitam de transferência de energia eficiente e a radiação por micro-ondas é uma delas. Estudos indicam como vantagens sobre o uso de micro-ondas, a redução do tempo de reação, a melhora do rendimento, assim como a promoção de reações mais limpas se comparada ao aquecimento térmico convencional. (MANZOLI M. *et al.*, 2019; GAUDINO E.C. *et al.*, 2015; SANSEVERINO, A. M, 2002). Desse modo, este trabalho busca relatar os diversos processos sintéticos de aminação redutiva presentes na literatura, descrever as condições reacionais encontradas e detalhar os dados espectrais dos produtos esperados.

**Metodologia**

Este trabalho foi realizado através de um estudo acerca do processo de aminação redutiva entre o benzaldeído e diferentes aminas, promovidas por micro-ondas. Utilizou-se o Portal de Periódicos Capes como base de dados, para busca da identificação espectroscópicas dos produtos esperados da reação de aminação, que se encontram disponíveis na literatura.

Quatro diferentes aminas foram analisadas neste estudo, entre elas estão a isopropilamina,

$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ ; piperazina,  $(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ; p-metoxianilina,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ; morfolina,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ; e cloreto de amônio,  $\text{NH}_4^+\text{Cl}$ . O benzaldeído,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , foi o composto carbonílico deste trabalho, resultando em cinco diferentes aminas, cujas estruturas foram elucidadas e interpretadas por métodos espectroscópicos de análise encontrados na literatura. Foram lidos 22 artigos que se delineavam sobre o objeto de estudo, a aminação redutiva, e dentre esses, 10 foram selecionados e analisados para posteriores discussões, visto que, apenas destes, que foram escolhidos, continham informações dos produtos de interesse.

Nesta pesquisa, para discussão e planejamento de atividades, foram feitas previsões de mecanismos da reação de aminação redutiva com o benzaldeído e as respectivas aminas para prevê os produtos, e os compostos esperados são a 4-benzilmorfolina, N-benzilpropan-2-amina, N-benzil-4-metoxianilina, 1-benzilpiperazina e a benzilamina. Para edição e desenho das estruturas orgânicas supracitadas, utilizou-se o programa *ChemDraw*, para fazer o esboço dos produtos desejados, bem como, analisar o espectro teórico de RMN dos mesmos.

Subsequentemente, para a pesquisa dos espectros experimentais já dispostos na literatura, recorreu-se a uma ferramenta importantíssima, do CAS (Chemical Abstract Service), o *Scifinder*. Tal plataforma foi utilizada em dois momentos, no primeiro, com cruzamento de palavras-chave (aminação redutiva; benzaldeído e o nome da amina) para fazer os estudos das condições reacionais e no segundo momento, usando a fórmula estrutural dos produtos esperados para localizar e identificar comparativamente a interpretação espectral dos mesmos. Além destes recursos, outro banco de dados espectral para compostos orgânicos foi utilizado, o *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. Ademais, houve uma etapa de formação complementar, no qual foram feitos alguns cursos e capacitação de treinamento do Scifinder, do Portal Periódicos; do Mendeleev e RMN para um melhor desenvolvimento e utilização das bases de dados.

## Resultados e Discussão

O mecanismo da aminação redutiva pode ser explicado por meio do comportamento do nucleófilo das aminas, enquanto os compostos carbonílicos, aldeídos, como eletrófilo, resultando assim, na obtenção de aminas secundárias e terciárias. A reação descrita acima é baseada na condensação de um composto carbonílico e uma amina para obtenção de um intermediário, imina ou íon imínio, na presença de um agente redutor (MCMURRY, J., 2011). Para apresentar resultados satisfatórios, a aminação redutiva necessita que fatores relacionados as condições reacionais como agente redutor utilizado, solvente, temperatura e tempo de reação sejam altamente eficientes. Dessa forma, a reação para ser bem sucedida depende da rápida formação de imina e uma redução seletiva. Para tal, há inúmeras ferramentas diferentes que geralmente são classificadas conforme a redução da imina ou íon intermediário é feita. Duas são as opções principais, a hidrogenação e os reagentes de hidretos. (AIROLDI, V. *et al.*, 2019; RAMACHANDRAN V. P. *et al.*, 2021)

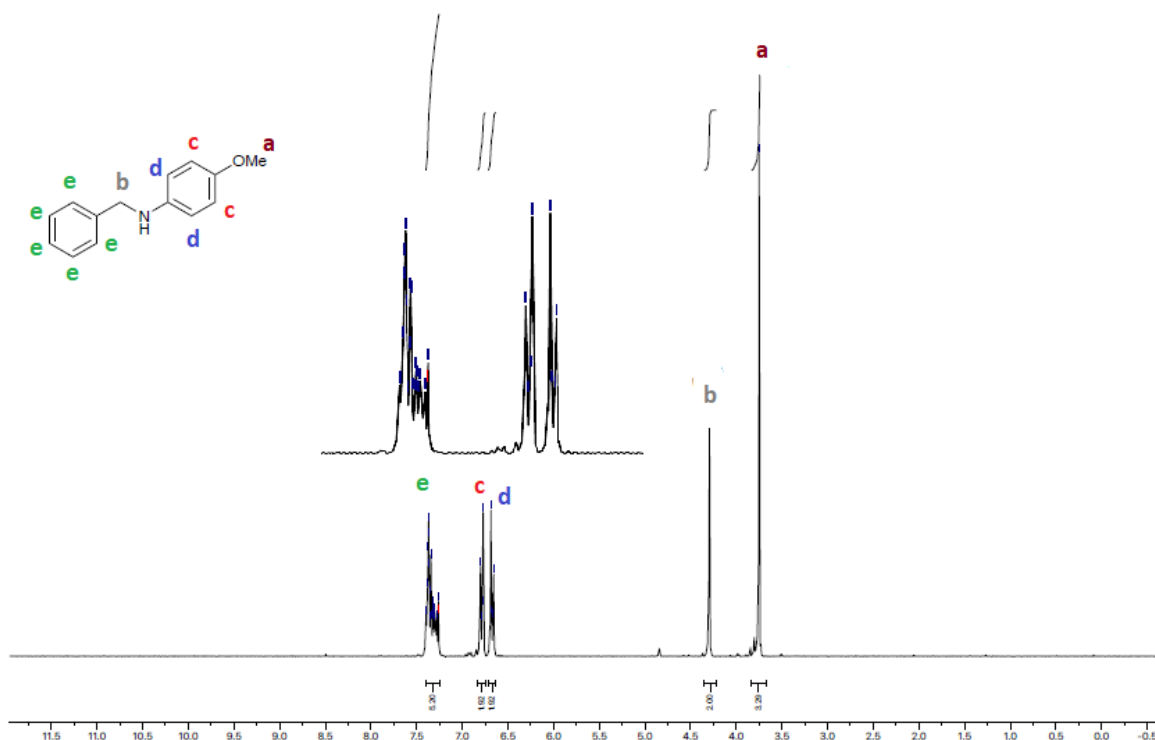
A partir dos artigos analisados e selecionados, de acordo com as condições reacionais mais usuais cerca de 75% dos autores ainda utilizam como agente redutor principal, o boro-hidreto de sódio, por ser um reagente barato, verde e seguro de manuseio. E apontam o uso da sílica de forma geral, seja funcionalizada como catalisador ou como suporte nesses reagentes. A aplicação do cloreto de sílica, como catalisador heterogêneo estável, em síntese orgânica tem sido amplamente abordada. Este catalisador é importante do ponto de vista ambiental, pois produz poucos resíduos e também possui excelente atividade e seletividade mesmo em escala industrial e na maioria dos casos pode ser recuperado de misturas de reação e reutilizado. Alinezhad *et al.* (2010) aborda em seu artigo como benéficos, as condições de reação neutras não aquosas, processamento simples, isolamento de produtos puros, altos rendimentos e tempo de reação curto.

Além disso, outro fator a ser considerado são as reações livres de solvente ou em meio aquoso. Aproximadamente 50% dos trabalhos analisados processam a reação sem o uso solvente, pois não são apenas de interesse do ponto de vista ecológico, mas, em muitos casos, fornecem vantagens sintéticas consideráveis em termos de seletividade, rendimento e simplicidade do preparo da reação. Os resultados ainda mostram que 74% dessas reações, nos artigos pesquisados, se processam a temperatura ambiente (r.t) em um tempo curto e com um rendimento satisfatório. Outro dado relevante é que 82% dessas reações estudadas ainda fazem o uso da agitação magnética e o aquecimento térmico convencional como principal fonte de calor. O que pôde-se constatar, que reações, assim submetidas, se processam mais lentamente. Em torno de 2% dos artigos abordam o uso da micro-ondas como alternativa eficiente e limpa para a aminação redutiva direta, isso deve-se ao fato de ser uma técnica nova, confirmando, assim, a possibilidade de um maior controle dos parâmetros reacionais deste trabalho.

A técnica utilizada para interpretação espectroscópica dos produtos esperados foi a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio. Os dados espectrais dos produtos encontrados estão de acordo com a literatura, obtendo assim informações de caracterização dos produtos de interesse. A figura abaixo corresponde a um dos espectros encontrados do produto da N-Benzil-4-metoxianilina, no qual o autor indica a caracterização do produto isolado, com rendimento de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, clorofórmio-*d*)  $\delta$  7,40-7,25 (m, 5H), 6,83-6,75 (m, 2H), 6,71-6,64 (m, 2H), 4,29 (s, 2H), 3,75 (s, 3H)

Figura 1 - Espectro experimental adaptado de  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz, Clorofórmio -d) encontrado na literatura da N-Benzil-4-metoxianilina



Fonte: (RAMACHANDRAN V. P. *et al*, 2021)

Este composto gera cinco sinais de absorções de hidrogênio, o que evidencia que na molécula deste produto há cinco prótons diferentes. O sinal destacado em vermelho, como letra a, corresponde aos prótons do grupo metila (-CH<sub>3</sub>), o qual está diretamente ligado ao átomo de oxigênio. Geralmente, estes grupos são reconhecidos como um pico isolado e agudo, no qual apresentam, frequentemente, um deslocamento químico entre 0,7 – 1,3 ppm e são os tipos de prótons mais blindados. (PAVIA, D.L. *et al.*, 2010). No entanto, este grupo metila está mais desblindado devido à alta eletronegatividade do átomo de oxigênio, que é um bom puxador de elétrons por efeito indutivo, consequentemente está mais deslocado no espectro, na região de 3,75 ppm. Por não possuírem hidrogênios vizinhos para acoplarem, geram um único sinal, característico de simpleto.

O sinal, indicado em vermelho c, em aproximadamente 6,83-6,75 ppm diz respeito ao hidrogênio do anel aromático. O qual apresenta um deslocamento químico elevado, por conta de algumas especificidades como o efeito anisotrópico gerado pelos elétrons do carbono sp<sup>2</sup> do anel. Estes prótons, em c, são quimicamente equivalentes porque estão em um mesmo ambiente químico, ambos estão ligados diretamente ao átomo de oxigênio eletronegativo. Desse modo, acoplam com o próton vizinho d, e pela regra n+1, resultam em 1 + 1 = 2, gerando um sinal como duplete.

Enquanto que o outro sinal de, demonstrado em azul d, enquadra-se na mesma análise supracitada, porém, apresenta deslocamento químico menor do que o c devido a estes prótons estarem ligados ao átomo de nitrogênio, o qual é menos eletronegativo do que o átomo de oxigênio. Logo, também produzem um duplete.

O sinal mais deslocado é característico dos prótons benzenoides (ligados ao anel benzênico, o qual está sinalizado como e na cor verde. Estes hidrogênios são altamente desblindados pelo grande campo anisotrópico produzido pelos elétrons do sistema  $\pi$  do anel. Geram um multipletto, e como todos os prótons são quimicamente equivalentes, e de acordo com a regra n+1, acoplam com cada hidrogênio do anel, sendo 4 + 1 = 5, resultando em um multipletto na região entre 7,40-7,25 ppm.

## Conclusões

Através desta pesquisa foi possível levantar dados sobre diversos aldeídos com diferentes tipos de aminas, em meios reacionais com métodos alternativos, para que assim, um escopo de condições experimentais fosse obtido. O estudo realizado mostra como diversos trabalhos referentes a aminação redutiva podem ser estendidos a diversos tipos de espécies químicas carboniladas. Os ensaios presentes na literatura evidenciam que o processo da aminação não só permitem a formação de ligações C-N (carbono – nitrogênio)-mas que levam a produtos intermediários ou finais com vasta aplicação de funcionalidades, assim como também podem ser usados para fins biológicos e medicinais. Sua extensa reprodutibilidade está associada a disponibilidade comercial dos substratos, condições de reação amenas, protocolo sustentável e econômico, economia atômica sem gerar resíduos tóxicos, alta tolerância à outros grupos funcionais e conversão quimiosseletiva em amina secundária ou terciária. A aminação redutiva por se tratar uma reação de condensação apresenta economia atômica, os aldeídos utilizados podem ser obtidos de fontes renováveis (biomassa), a reação ocorre em uma etapa, os reagentes e produtos formados são seguros e o solvente escolhido é a água. Reiterando o enfoque sustentável e ambiental inerente a esta proposta de pesquisa.

Este trabalho foi apresentado na XXV Jornada de Iniciação Científica da Universidade do Estado da Bahia, Campus I, no qual foi premiado em 2º lugar na área de Ciências Exatas e da Terra. As perspectivas para trabalhos futuros é a sequência ao planejamento fatorial de experimentos. A parte experimental é imprescindível para continuidade do estudo, para obter os produtos esperados e, assim, poder isolá-los e purificá-los por cromatografia de coluna, e posteriormente caracterizar as benzilaminas obtidas por RMN de Hidrogênio.

## Referências bibliográficas

- AIROLDI, V. et al. Efficient One-Pot Reductive Aminations of Carbonyl Compounds with Aquivion-Fe as a Recyclable Catalyst and Sodium Borohydride. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2020, n. 2, p. 162–168, 2020.
- ALINEZHAD, H.; TAJBAKSH, M.; ZARE, M. **Synthetic Communications®**. Reductive Amination of Aldehydes and Ketones Under Heterogeneous and Solvent-Free Conditions Using Sodium-Borohydride and Silica-Gel-Supported Sulfuric Acid. 2009.
- GAUDINO E.C. et al. Cross-Linked Cyclodextrins Bimetallic Nanocatalysts: Applications in Microwave-Assisted Reductive Aminations. **Molecules**, 2020
- MANZOLI, M. et al. Microwave-Assisted Reductive Amination with Aqueous Ammonia: Sustainable Pathway Using Recyclable Magnetic Nickel-Based Nanocatalyst. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 6, p. 5963–5974, 2019.
- McMURRY, J. **Química Orgânica**. vol. 1 e vol. 2. Editora CENGAGE Learning. Tradução da 7ª Edição Norte Americana, 2011 OTZ, John C.; TREICHEL.
- ODRIANE, T.; LEITE, C. Benzaldeído (CAS 100-52-7). **Revista Virtual de Química**. v. 12, n. 1, p. 183–195, 2020.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. Ed. 4ª. 2010
- RAMACHANDRAN, P. V. et al. Reductive amination using ammonia borane. **Tetrahedron Letters**, v. 51, p. 3167–3169, 2010.
- SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. **Química Nova**. Vol. 25, Nº 4, 660-667, 2002. Acesso em: 25 mai. 2020.