

Preparação de sólidos poliméricos baseados em metaloporfirinas e investigação da atividade catalítica

Ariana R. Antonangelo^{1#}(PG), Gabriel Kaetan B. Ferreira¹(PG), Sônia F. Zawadzki¹(PQ), Gilson F. Silva²(PQ), Shirley Nakagaki^{1*}(PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR. ²Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. #rikantonangelo@yahoo.com.br *shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: Metaloporfirinas, manganês, catálise heterogênea, oxidação, poliuretano.

Introdução

Metaloporfirinas (MP) são capazes de mimetizar o comportamento catalítico de enzimas do citocromo P-450 em catálise homogênea e heterogênea^{1,2}. Sistemas homogêneos baseados em MP, apesar de eficientes, na maioria dos casos, não possibilitam a recuperação e reuso do catalisador³. MP imobilizadas em diferentes suportes ou sua transformação em um sólido insolúvel possibilita a síntese de catalisadores eficientes e seletivos para oxidação de substratos orgânicos^{2,4}. Neste trabalho reportamos a síntese de sólidos poliméricos baseado em poliuretano (PU), e manganês porfirinas por meio da reação entre MP e o diisocianato 4,4' difenil metano (MDI), com o objetivo de utiliza-los como catalisadores em reações de oxidação.

Resultados e Discussão

A reação de polimerização foi realizada em atmosfera inerte e sob agitação magnética, durante 2 h a 80 °C. A MP (0,003 g), o MDI (0,008 g) e o catalisador octanoato de estanho foram colocados para reagir em DMF, previamente destilado a pressão reduzida. O *loading* (quantidade de matéria de MP retida no sólido preparado por unidade de massa) e a porcentagem de imobilização dos sólidos estão apresentados na Tabela 1. Foram utilizados 2 MP: **1** -[5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina manganês(III)], (Figura 1) e **2** [5, 10 - di (4 - aminofenil) - 15, 20 - (difênil) porfirina manganês (III)], que levaram aos sólidos poliméricos **MnP1** e **MnP2**.

Tabela 1. *Loading* e porcentagem de imobilização dos sólidos obtidos.

Sólido	<i>Loading</i> (mol/g)	% de imobilização
MnP1	2,96 x 10 ⁻⁵	63,8
MnP2	8,63 x 10 ⁻⁵	33,2

As caracterizações iniciais foram realizadas utilizando-se UV-Vis e FTIR, comprovando a presença da MP no sólido polimérico.

Na oxidação do cicloocteno, o sólido **MnP1** (R 1 e 2) levou a rendimentos catalíticos inferiores ao da catálise homogênea (R 3), mesmo após 24 h de reação. Porém, a otimização das condições de reação devem ainda ser analisadas. As reações

controle (5 e 6) não apresentaram rendimentos significativos, confirmando que a atividade catalítica é atribuída a MP no sólido. Na oxidação do cicloexeno (R 7) a **MnP1** apresenta seletividade para epóxido, apresentando rendimentos comparáveis a catálise homogênea deste substrato².

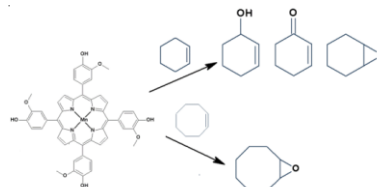


Figura 1. Reações catalisadas pelo sólido **MnP1**.

Tabela 2. Reações de oxidação de alcenos por PhIO durante 1 h de reação a temp. ambiente.

Catalisador	R	Cicloocteno	Cicloexeno
		Epóxido (%)	Epóxido (%)
MnP1	1	28,9	36,7 (29,2) ^d
MnP1 ^a	2	32,9	-
MnP1 ^b	3	54,0 ²	-
MnP2 ^b	4	63,0	-
polímero ^c	5	4,1	-
PhIO	6	3,5	-

Condições: 1:50:5000 (catalisador:oxidante:substrato). ^a24 horas de reação. ^bCatálise homogênea. ^csólido preparado sem MP. ^dProdutos alílicos: cetona e álcool.

Conclusões

Sólidos preparados pela heterogenização de MP foram obtidos. Os testes catalíticos preliminares mostraram que o sólido **MnP1** pode ser utilizado como catalisador em reação de oxidação. Novas condições de reação, e estudos de reciclagem estão em andamento. A investigação da atividade catalítica do sólido **MnP2** está em andamento.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR.

¹ Mansuy, D, *C R. Chimie.* **2007**, *10*, 392.² Ferreira, G.K.B; Castro, K. A.D.F; Machado, G.S; Ribeiro, R.R; Ciuffi, K.J; Ricci, G.P; Marques, J.A, Nakagaki, S, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2013**, *378*, 263. ³ Ucoski, G.M; Castro, K.A.D.F; Ciuffi, K.J; Ricci, G.P; Marques, J.A; Nunes, F. S e Nakagaki, S, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *404*, 120.⁴ Shultz, A.M; Farha, O.K.; Hupp, J.T, Nguyen, S.T, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 686.