

Artigo

Preparação de Sólidos Poliméricos Baseados em Porfirinas e Investigação Preliminar da Atividade Catalítica na Oxidação do Cicloocteno

Antonangelo, A. R.; Ferreira, G. K. B.; Zawadzki, S. F.; Nakagaki, S.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (3), 736-747. Data de publicação na Web: 26 de junho de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Preparation of Polymeric Solids based on Porphyrins and Preliminary Investigation of the Catalytic Activity in Cyclooctene Oxidation

Abstract: Synthetic metalloporphyrins (MP) have been widely investigated as catalysts in oxidation reactions, mainly regarding the mimicking of cytochrome P-450 enzymes, both in homogeneous and heterogeneous catalysis studies, showing promising results. Heterogeneous catalysis has advantages over the homogeneous one, like the possibility of the catalyst reuse in other catalytic cycles. In the present work, is reported the preparation of polymeric structures through reaction between the free base porphyrin (P) or the metalloporphyrin (MP) and the diisocyanate 4,4'-diphenyl methane (MDI), that was performed in a similar reaction to those used for synthesis of polyurethanes (PU), obtaining insoluble solids in common organic solvents (SP and SMPx). The presence of metalloporphyrins in the solids was confirmed by UV-Vis and infrared vibrational spectroscopy. The solid SMP1 showed catalytic activity similar to the metalloporphyrin MP in solution (homogeneous catalysis) in *cis*-cyclooctene oxidation, being easily recovered and reused in another catalytic cycle.

Keywords: Porphyrin; polyurethane; heterogeneous catalysis; oxidation.

Resumo

Metaloportirinas (MP) sintéticas têm sido amplamente investigadas como catalisadores em reações de oxidação, principalmente em estudos biomiméticos envolvendo as enzimas da família do citocromo P-450, tanto em estudos de catálise homogênea quanto heterogênea, apresentando resultados promissores. A catálise heterogênea possui vantagens em relação à homogênea, como, por exemplo, a possibilidade de reuso do catalisador em diversos ciclos catalíticos. No presente trabalho, é reportada a preparação de estruturas poliméricas por meio da reação entre a porfirina base livre (P) ou a metaloportirina (MP) e o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), em reações análogas às utilizadas na síntese de poliuretanos (PU), cujos resultados levaram à obtenção de sólidos insolúveis em solventes orgânicos comuns (designados SP e SMPx). A presença da porfirina ou da metaloportirina nos sólidos poliméricos foi confirmada por espectroscopia eletrônica no UV-Vis e vibracional no infravermelho. O sólido SMP1 apresentou atividade catalítica similar à apresentada pela metaloportirina MP em solução (catálise homogênea) na oxidação do *cis*-cicloocteno, sendo facilmente recuperado e reutilizado em outro ciclo catalítico.

Palavras-chave: Porfirina; poliuretano; catálise heterogênea; oxidação.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

✉ shirleyn@ufpr.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180053](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180053)

Preparação de Sólidos Poliméricos Baseados em Porfirinas e Investigação Preliminar da Atividade Catalítica na Oxidação do Cicloocteno

Ariana R. Antonangelo, Gabriel K. B. Ferreira, Sônia F. Zawadzki, Shirley Nakagaki*

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

* shirleyn@ufpr.br

Recebido em 2 de abril de 2018. Aceito para publicação em 21 de junho de 2018

1. Introdução

2. Procedimentos Experimentais

2.1. Síntese e caracterização dos sólidos poliméricos SP e SMP por meio da reação da porfirina (P) ou da metaloporfirina MP com o MDI

2.2. Reação de oxidação do cis-cicloocteno

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese e caracterização dos sólidos poliméricos SP e SMP por meio da reação da porfirina (P) ou da metaloporfirina MP com o MDI

3.2. Reação de oxidação do cis-cicloocteno

4. Conclusão

1. Introdução

Porfirinas (P) são compostos macrocíclicos, aromáticos, altamente conjugados, capazes de se coordenar a uma diversidade de íons metálicos em diferentes estados de oxidação, passando a ser denominadas metaloporfirinas (MP).¹ As MP sintéticas são frequentemente utilizadas em estudos biomiméticos de diferentes sistemas biológicos envolvendo esse complexo, sendo capazes de mimetizar o comportamento catalítico de enzimas da família do citocromo P-450, o que permite que as MP sejam

investigadas como catalisadores em reações de oxidação em estudos *in vitro*.^{2,3}

A estratégia sintética na preparação de metaloporfirinas tem levado a uma melhora significativa na atividade catalítica desses compostos em reações de oxidação em fase homogênea.^{3,4} Porém, a pesquisa por catalisadores ainda mais eficientes, seletivos e reutilizáveis, levou ao desenvolvimento de compostos que pudessem atuar na catálise heterogênea. Assim, metaloporfirinas passaram a ser imobilizadas em diferentes suportes,^{5,6} ou utilizadas como blocos construtores na preparação de diferentes

materiais estruturados, insolúveis em solventes orgânicos comuns.^{6,7}

Dentro deste contexto e dependendo da funcionalização periférica do anel porfirínico, esses complexos podem ser utilizados como monômeros na preparação de estruturas poliméricas por meio de mecanismos e técnicas sintéticas já estabelecidas para a polimerização de monômeros tradicionais.^{7,8} Dentre os polímeros mais versáteis e de maior processabilidade está a classe dos poliuretanos (PU), sendo empregados na fabricação de uma ampla diversidade de materiais. Os PUs são produzidos por reações de poliadição, geralmente entre um isocianato (di ou polifuncional) com um diol ou polioli.^{9,10}

Devido ao amplo escopo de polióis que podem ser empregados na síntese dos PUs,⁹⁻¹² decidiu-se utilizar o macrociclo 5,10,15,20-tetraquis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, assim como seu análogo metalado com íon Mn(III) (complexo MP) – moléculas com 4

grupos –OH em sua periferia – como polióis precursores para a síntese de poliuretanos a partir da reação com o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) (Figura 1). Além da vantagem estrutural para a síntese do PU, a metaloporfirina MP já foi utilizada anteriormente por nosso grupo de pesquisa como catalisador para oxidação de hidrocarbonetos tanto em solução (meio homogêneo) como heterogeneizada em matriz de sílica ou fazendo parte de um polímero de coordenação auto estruturado (meio heterogêneo), apresentando atividade catalítica similar ou superior à observada em meio homogêneo.⁶

Deve-se ressaltar aqui que tal reação, empregando-se porfirinas como monômeros para obtenção de poliuretanos, não tem sido descrita na literatura. Além disso, esse estudo apresenta apenas resultados preliminares na síntese, caracterização e investigação catalítica dos sólidos poliméricos obtidos.

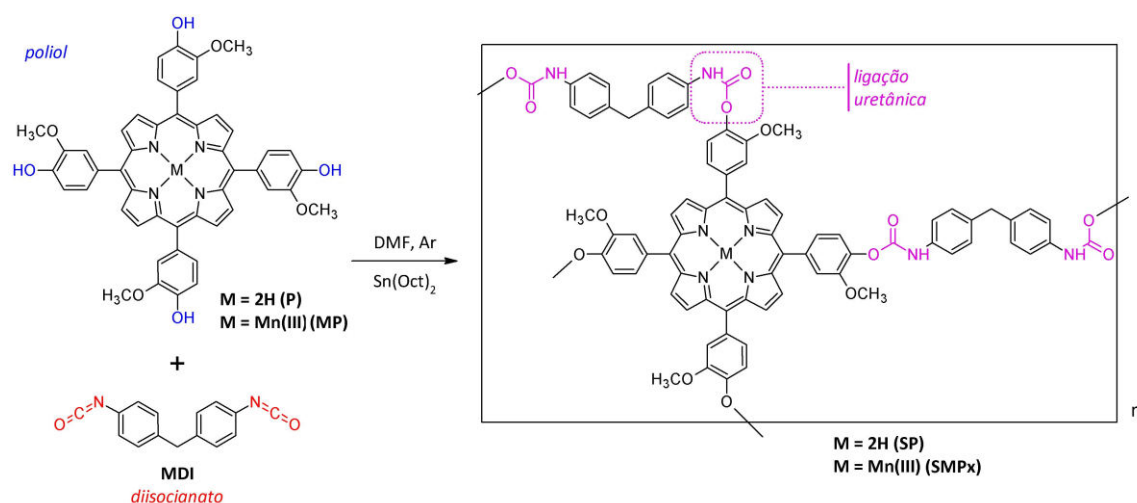


Figura 1. Representação esquemática da reação entre a (metalo)porfirina (poliol, P ou MP) e o MDI (4,4'-diisocianato de difenilmetano) para obtenção dos poliuretanos SP e/ou SMPx, onde x corresponde ao método de síntese. Em destaque (cor magenta) está a formação da ligação uretânica

2. Procedimentos Experimentais

2.1. Síntese e caracterização dos sólidos poliméricos SP e SMP por meio da reação

entre a porfirina (P) ou a metaloporfirina MP e o MDI

A porfirina base livre (P) e seu análogo metalado com íon Mn(III) (MP) foram

sintetizadas e caracterizadas previamente segundo metodologia já reportada.⁶ As tentativas de síntese dos sólidos SP e SMP foram realizadas com base em metodologias utilizadas na síntese de poliuretanos,^{11,12} com algumas modificações, variando a razão polioli/MDI e o solvente de lavagem do sólido final.

A porfirina P (3,8 mg, $4,7 \times 10^{-6}$ mol) ou a metaloporfirina MP (5,0 mg, $5,5 \times 10^{-6}$ mol) (Figura 1) foi solubilizada em 10 mL de DMF destilado e a solução transferida para um balão (3 bocas, 125 mL), o qual foi acoplado a um sistema de refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Para a síntese dos sólidos SP, SMP1 e SMP2 adicionou-se 10 mL de uma solução do MDI (50 mg, 2×10^{-4} mol, razão molar polioli/MDI = 1:40, Arinos Química LTDA) em DMF; para a obtenção do sólido SMP3 foram adicionados 10 mL de solução de MDI também em DMF (162 mg, $6,5 \times 10^{-4}$ mol, razão molar polioli/MDI = 1:130). A temperatura do sistema foi ajustada para 80 °C e quando a reação atingiu essa temperatura adicionou-se cerca de 0,15 mL do catalisador octanoato de estanho II (Sn(Oct)₂, Aldrich). O sistema foi mantido sob aquecimento a 80 °C e agitação magnética constante por 2 h. Após esse período, o aquecimento foi desligado e observou-se a presença de uma suspensão turva.

Ao final da reação, todos os sólidos obtidos foram centrifugados e lavados exaustivamente com acetona (SMP1) ou metanol (SMP2, SMP3, SP) até a solução de lavagem apresentar-se transparente e incolor. Os solventes de lavagem de cada sólido foram transferidos para balões volumétricos, que foram avolumados em seguida (com acetona ou com metanol). Essas soluções foram analisadas quantitativamente por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis, espectrofotômetro Varian Cary 100) para o cálculo indireto dos valores de *loading* (quantidade de metaloporfirina por grama de sólido obtido). Os sólidos sintetizados foram secos em estufa (100 °C) e caracterizados por

UV-Vis de amostra sólida dispersa em óleo mineral (Nujol), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV-TF, BOMEM Hartmann & Braun MB-Serie-IR), ressonância paramagnética eletrônica (RPE, espectrômetro Bruker EMX Plusna banda-X) e análise termogravimétrica (TGA, STA 449 F3 Jupiter). A Tabela 1 apresenta um resumo das condições de reação para a síntese dos sólidos SP e SMPx.

2.2. Reação de oxidação do cicloocteno

Em um frasco de aproximadamente 1,5 mL pesou-se o catalisador sólido (SMPx, 3,0 mg) e o oxidante iodossilbenzeno (PhIO, 1,8 mg, $8,1 \times 10^{-6}$ mol) (oxidante modelo de investigação de atividade catalítica de oxidação de metaloporfirinas⁶), os quais foram desaerados com argônio por aproximadamente 15 minutos. Adicionou-se o solvente (mistura acetonitrila/diclorometano, ACN/DCM, 1:1 v/v) (400 µL) seguido da adição do substrato (*cis*-cicloocteno) (100 µL, $8,1 \times 10^{-4}$ mol) empregando-se uma proporção molar catalisador/oxidante/alceno = 1:50:5000. As reações de oxidação foram efetuadas durante 1 hora, sob atmosfera inerte, agitação constante, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após esse período, as reações foram inibidas com adição de solução saturada de sulfito de sódio (preparada em acetonitrila). Para a catálise heterogênea, após término do tempo de reação, o sobrenadante da reação foi extraído para um frasco volumétrico e o sólido de reação foi lavado com a mistura de solventes (ACN/DCM 1:1 v/v). No caso da catálise homogênea com a MP, ao final da reação, a mistura de solvente foi transferida diretamente para o frasco volumétrico.

Os produtos da reação de oxidação foram analisados por cromatografia em fase gasosa empregando-se um cromatógrafo à gás Agilent 6850 (detector FID) equipado com uma coluna capilar DB-WAX (J & W scientific). A determinação do rendimento das reações

catalíticas foi feita utilizando o método de padronização interna empregando o *n*-octanol como padrão interno. Reações controle também foram efetuadas utilizando-se o sólido SP como catalisador ou apenas PhIO e substrato. Todas as reações foram realizadas pelo menos em duplicata.

A capacidade de reutilização do sólido SMP1 foi investigada preliminarmente em dois ciclos catalíticos. A reciclagem do sólido SMP1 foi realizada por meio de sucessivas lavagens, primeiramente com água, para extrair o inibidor e em seguida com metanol para solubilizar o excesso de PhIO que poderia estar presente, além de sucessivas lavagens com a mistura de solventes (1ACN/1DCM). Os extratos orgânicos de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico e analisados por meio da espectroscopia de UV-Vis, a fim de se verificar a ocorrência de algum processo de lixiviação do catalisador. O sólido recuperado foi seco em estufa até total eliminação de resíduos de solventes e reutilizado em um novo ciclo catalítico.

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese e caracterização dos sólidos poliméricos SP e SMP

Nas reações para obtenção dos sólidos empregou-se um excesso de MDI na tentativa de forçar a sua reação com a porfirina ou a metaloporfirina empregadas. Os grupos NCO do diisocianato reagem com velocidade diferente dependendo do composto hidroxilado. A reatividade diminui de hidroxilas primárias a terciárias e a aromáticas.⁹ O catalisador Sn(Oct)₂ foi adicionado na tentativa de aumentar a

reatividade porfirina/MDI. Tal catalisador é bastante empregado na síntese de diferentes poliuretanos e o mecanismo de ativação da reação de formação do PU envolve a coordenação do Sn do catalisador ao oxigênio do isocianato para formação de um complexo.^{9,10} Os materiais foram preparados com pequenas diferenças relacionadas à quantidade de MDI e ao solvente adicionado ao final do processo, sendo obtidas diferentes massas de sólido e diferentes *loadings* (Tabela 1). Enquanto os sólidos SMPx foram sintetizados com o intuito de se investigar a atividade catalítica da MP em reações de oxidação nesse meio polimérico, o sólido SP foi obtido apenas como controle para tais reações, já que este apresenta a porfirina base livre (P) que não apresenta metal em sua estrutura e, portanto, não é esperada atividade catalítica.

Mesmo na presença de catalisador, observou-se a baixa reatividade porfirina/MDI, uma vez que uma grande quantidade de porfirina ou metaloporfirina foi lixiviada ao final da reação após a lavagem dos sólidos, o que foi evidenciado por meio da espectroscopia de UV-Vis.

As quantidades diferentes de sólidos obtidos nas reações realizadas (Tabela 1) por preparação podem estar relacionadas aos processos paralelos à reação entre o MDI com a porfirina, como a polimerização de moléculas de MDI em excesso, além da possível presença de catalisador aprisionado na estrutura dos sólidos.^{9,10} Além disso, o metanol adicionado ao final do processo de preparação dos sólidos SMP2, SMP3 e SP pode reagir com o excesso de isocianato presente no meio, uma vez que este estava em grande excesso. Todos estes eventos citados podem levar a formação de sólidos não desejados, ou seja, sólidos que não contenham a porfirina ou a metaloporfirina.

Tabela 1. Condições de reação para a formação dos sólidos poliuretanos contendo a metaloporfirina MP ou a porfirina P como monômeros^a, massa de sólido obtida e *loading* (quantidade de matéria de P ou MP por massa do sólido obtido)

Sólido	Poliol – Porphirina (P) ou Metaloporfirina (MP)	Proporção molar (P ou MP)/MDI	Massa de sólido obtida /mg	Loading /mol g ⁻¹
SP	P	1:40	40	5,5x10 ⁻⁵
SMP1 ^b	MP	1:40	22	5,4x10 ⁻⁵
SMP2	MP	1:40	190	7,3x10 ⁻⁶
SMP3	MP	1:130	98	2,5x10 ⁻⁵

^aReações conduzidas a 80 °C, em 20 mL de DMF. Sólidos lavados com 50 mL de metanol.

^bLavagem do sólido com 50 mL de acetona em vez de metanol.

Deve-se ressaltar aqui também, que a pequena quantidade de porfirina empregada (cerca de 5×10^{-6} mol) nesses testes pode ter influenciado a baixa reatividade das porfirinas com o MDI. Talvez, a utilização de quantidades estequiométricas de porfirina/MDI empregando-se uma maior quantidade em massa de porfirina e MDI pudesse levar a processos de polimerização mais eficientes. No entanto tal hipótese não pode ser verificada por falta de reagente em quantidade apreciável para tal experimento.

A análise de infravermelho (Figura 2a) dos sólidos formados confirma a obtenção de poliuretanos devido à ausência da banda referente ao estiramento do grupo N=C=O em 2281 cm^{-1} , antes presente no espectro do MDI, indicativo da sua reação com as

hidroxilas da (metalo)porfirina, formando a ligação uretânica, cuja banda referente ao estiramento do grupo NH-COO está presente na região próxima a 1650 cm^{-1} .¹³ Essas observações sugerem que não há MDI livre na estrutura dos polímeros. Também são observadas bandas referentes aos modos vibracionais da porfirina P, como o estiramento O-H (3496 cm^{-1}) e N-H (3435 cm^{-1}), além das bandas de maior evidência na região de $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas aos estiramentos C=C do anel porfirínico.^{6,13,14} No espectro da metaloporfirina MP, observa-se a ausência da banda referente ao estiramento N-H observado na porfirina base livre P, devido à coordenação dos átomos de nitrogênio ao íon Mn(III).

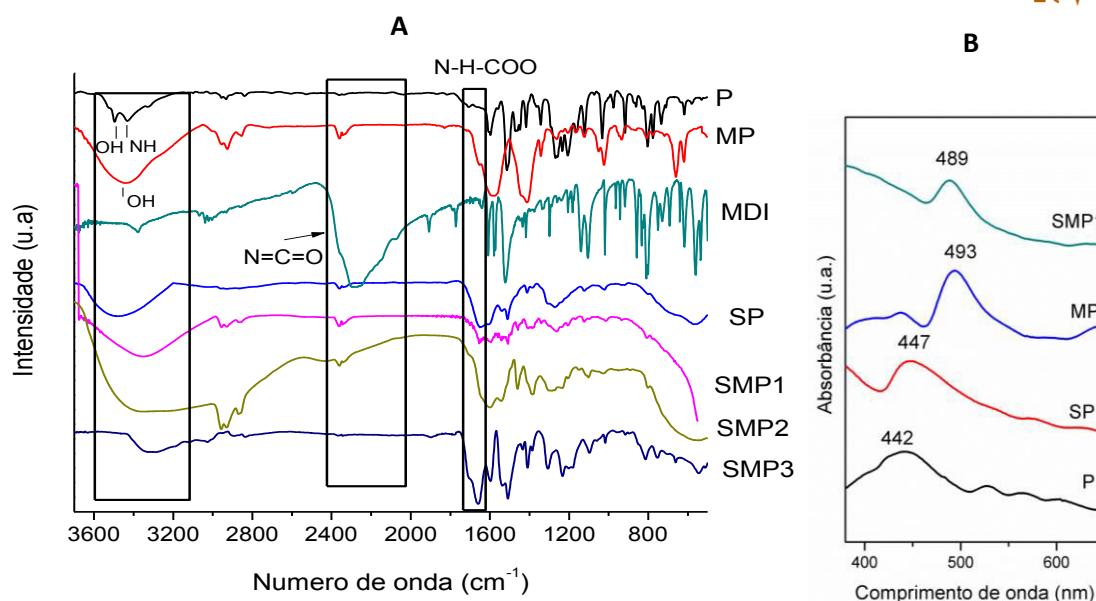


Figura 2. Análises espectrais dos produtos formados. a) Espectros IV-TF da porfirina (P), da metaloporfirina (MP), do MDI e dos sólidos poliméricos SP, SMP1, SMP2 e SMP3. b) Espectros UV-Vis em óleo mineral das amostras sólidas P, SP, MP e SMP1

A presença dos compostos macrocíclicos nos materiais obtidos foi confirmada pela espectroscopia UV-Vis dos materiais no estado sólido, dispersos em óleo mineral (Figura 2b), onde foi possível observar a banda Soret, típica dessa família de composto macrocíclicos.¹⁻⁶ A porfirina P apresentou banda Soret em 442 nm e o sólido SP em 447, valores deslocados para maiores comprimentos de onda em relação a banda Soret observada para essa porfirina em solução (a cerca de 420 nm). Tal deslocamento pode estar associado à protonação dos nitrogênios pirrólicos do anel macrocíclico ou ainda a distorções do anel ocorridas, por exemplo, devido às novas ligações formadas no processo de polimerização semelhante aos sólidos obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em suportes inertes. De fato, tem-se observado que processos de imobilização de metaloporfirinas geralmente levam a um deslocamento batocrômico da banda Soret. Tal deslocamento pode estar associado à destabilização dos orbitais de fronteira HOMO em relação ao LUMO em sistemas distorcidos, reduzindo o intervalo de energia entre estes orbitais.^{5,15-18} Os materiais SMP1, SMP2 e SMP3 apresentaram a banda Soret em 489 nm, valor próximo ao do complexo

em estado sólido, fora da estrutura polimérica (493 nm). O deslocamento batocrômico observado após a metalização de P com íons Mn(III) é típico e esperado para esse processo.¹⁻⁶ Pode-se inferir que as porfirinas experimentam pouca ou nenhuma distorção do anel macrociclo após formação da estrutura uretânica, uma vez que os sólidos obtidos no processo de polimerização (SP e SMP) apresentam pouco deslocamento nas bandas Soret registradas.^{5,6}

Os compostos SMPx foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica e todos eles apresentaram ausência de qualquer sinal nos espectros obtidos (EPR silencioso) (Figura não apresentada). Essa ausência de sinal sugere a presença de sistema paramagnético de Mn(III) visto ser esse o comportamento observado quando espécies contendo o íon metálico é analisado pela técnica de EPR com polarização perpendicular ao eixo de magnetização em banda X (EPR convencional).²⁰ Além disso, esse resultado indica também que durante a preparação dos sólidos não houve modificação no estado de oxidação do manganês (com formação de Mn(II) ou Mn(IV) visto que foram empregados em todas as sínteses o complexo de Mn(III)porfirina.⁶

Análises térmicas foram realizadas com o intuito de se verificar a estabilidade térmica dos sólidos preparados. As curvas obtidas nessas análises, para os sólidos SP e SMP2 estão apresentadas na Figura 3a e 3b, respectivamente. Os demais sólidos contendo a metaloporfirina também foram analisados mostrando resultados semelhantes.

As análises dos sólidos (Figura 3) mostram basicamente três eventos de perda de massa para o sólido SP e dois grandes eventos para o sólido SMP2. Para o sólido SP é observado uma perda de massa em 77 °C corresponde à

saída de moléculas de solvente (água e metanol) fracamente adsorvidas sobre a superfície do material; um evento de perda de massa em 218 °C que pode ser atribuído a perda de massa de traços de DMF na estrutura do sólido obtido e um evento de perda de massa em 468 °C corresponde à degradação térmica típica da porfirina (P).^{21,22} Para o sólido SMP2, destaca-se em 300 °C um evento de perda de massa associado à degradação da metaloporfirina (MP) além de um evento em 684 °C que pode estar relacionado à formação de óxidos metálicos.^{21,22}

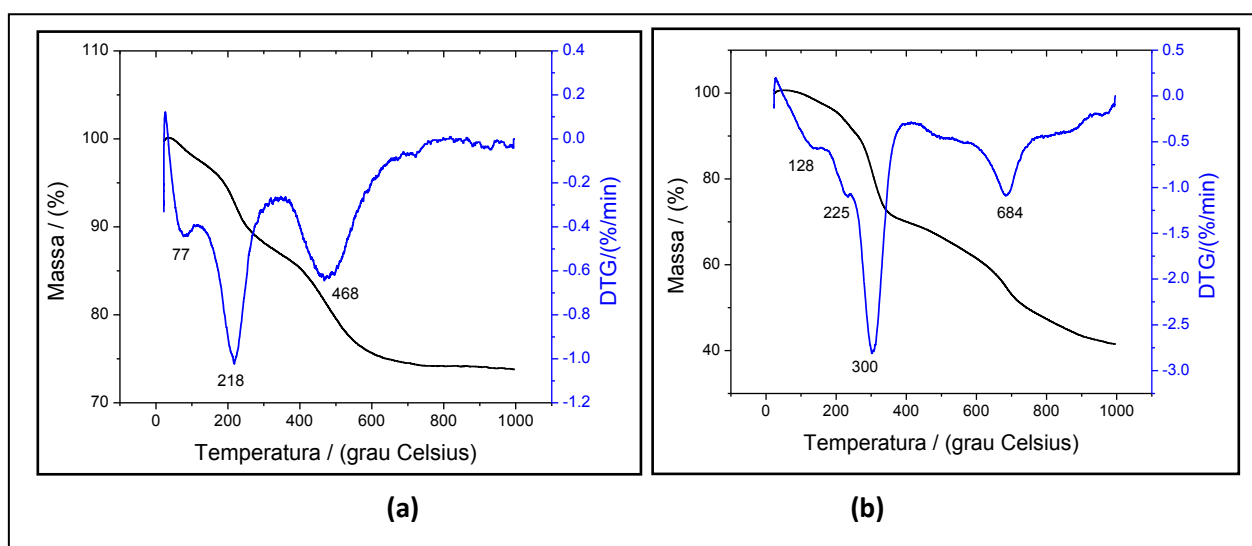


Figura 3. Curva de análise térmica (curva em cor preta) e DTG (em cor azul) do sólido SP (a) e do sólido SMP2 (b)

3.2. Reação de oxidação do *cis*-cicloocteno

A fim de investigar a atividade catalítica dos sólidos preparados frente a reações de oxidação, escolheu-se a epoxidação do *cis*-cicloocteno como reação teste utilizando iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante, um procedimento padrão e diagnóstico para esse tipo de avaliação de atividade, com formação apenas do epóxido (óxido de cicloocteno) como único produto (Figura 4).^{5,6}

O sólido SMP1 apresentou atividade catalítica para a formação do epóxido similar à obtida em meio homogêneo empregando a metaloporfirina MP como catalisador, nas mesmas condições de reação (52 e 54% de rendimento, respectivamente - Figura 4). Isso sugere que a MP na estrutura do sólido SMP1 está atuando similarmente como se estivesse em solução, não apresentando dificuldades de acesso dos reagentes ao centro metálico, estando mais exposta na estrutura do composto SMP1. O complexo MP possui atividade catalítica modesta quando comparado a outras metaloporfirinas, devido

à ausência de grupos retiradores de densidade eletrônica em sua estrutura.^{3,6}

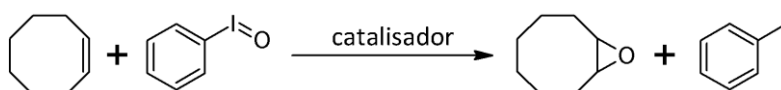
Os sólidos SMP2 e SMP3 apresentaram baixo rendimento para a epoxidação (11% para ambos - Figura 4). Esse baixo valor pode estar associado ao seu modo de preparação, uma vez que a adição de metanol ao final da reação no processo de lavagem pode ter levado à formação de sólidos indesejados, não contendo a MP na estrutura externa, não sendo ativos cataliticamente (reação do metanol com o excesso de MDI); levando a uma menor quantidade de sítios catalíticos ativos por grama de material. Tal fato pode ser comprovado pelo menor valor de *loading* (quantidade de complexo por massa de sólido preparado) dos sólidos SMP2 e SMP3 em relação ao sólido SMP1, mesmo com uma maior incorporação de MP nas estruturas (Tabela 1). Além disso, a presença de tais sólidos não catalíticos pode contribuir para o bloqueio do acesso do substrato ao sítio catalítico de MP na estrutura do polímero. Devido a essas características, talvez seria necessário maior tempo de reação ou maior temperatura para facilitar o contato dos reagentes com as espécies catalíticas, otimizando as condições de reação.²³

As reações controle realizadas a) com o sólido polimérico contendo a porfirina base livre (sólido SP) como catalisador e b) sem catalisador, apenas na presença de substrato e PhIO (estequiométrica), não apresentaram rendimentos significativos para a formação de epóxido (< 5%), confirmando que a atividade catalítica está relacionada à presença de metaloporfirina, seja em solução

(catálise homogênea) seja nos sólidos poliméricos SMPx (catálise heterogênea).

Devido à elevada atividade catalítica apresentada pelo sólido SMP1 em relação aos seus análogos, foi investigada a possibilidade da sua recuperação e do seu reuso, premissa da catálise heterogênea. O sólido foi recuperado (por centrifugação, lavagem e secagem) e mostrou-se capaz de ser reutilizado, obtendo-se um rendimento de epoxidação de aproximadamente 43% para o seu segundo ciclo (SMP1 reuso, Figura 4). A redução de nove pontos percentuais no rendimento após o primeiro uso pode estar associada à lixívia da MP para o meio de reação (monitorado por UV-Vis), sendo quantificada uma pequena perda mássica de 7,6% de MP do sólido SMP1 após o primeiro uso.

Os resultados preliminares para a utilização do sólido SMP1 como catalisador da epoxidação do cicloocteno são interessantes, pois a formação de um polímero orgânico contendo a metaloporfirina MP mostrou-se tão eficiente quanto à obtenção de um polímero de coordenação utilizando MP como bloco construtor.⁶ Além disso, o material SMP1 foi mais ativo que o sólido obtido da imobilização de MP em sílica por diferentes metodologias – o rendimento obtido no reuso de SMP1 foi superior ao obtido após o primeiro uso dos sólidos já descritos, baseados em sílica – mesmo utilizando uma condição mais diluída, com apenas 2% de catalisador em relação ao oxidante, sendo que nos casos citados foram utilizados 10% de catalisador em relação ao PhIO.⁶



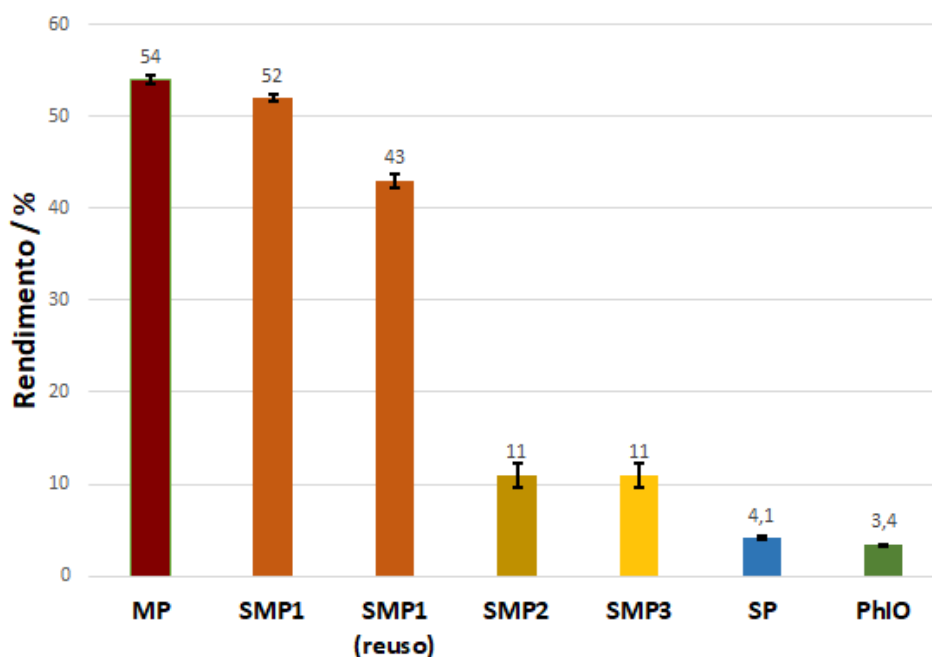


Figura 4. Acima: esquema representativo da reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno, levando ao produto epóxido (e o sub produto iodobenzeno) catalisada por metaloporfirina. Abaixo: Porcentagem de rendimentos de epoxidação do cicloocteno utilizando os sólidos SP, SMPx como catalisadores, além de MP (catalise homogênea). Reações controle foram realizadas empregando o sólido SP como catalisador ou somente na presença de PhIO+substrato (Barra verde). Condições de reação: 1 h de reação, temperatura ambiente, solvente acetonitrila/diclorometano, ACN/DCM, 1:1 v/v relação em quantidade de matéria catalisador/PhIO/substrato = .1:50:5000. Rendimento calculado com base na quantidade de PhIO utilizada

4. Conclusão

Os resultados preliminares obtidos neste trabalho mostram que, apesar da baixa reatividade da porfirina ou da MnP utilizadas com o diisocianato MDI, a reação para a formação do poliuretano pode ocorrer, uma vez que levou à obtenção de sólidos insolúveis em solventes orgânicos comuns. Essa observação leva à possibilidade de investigação para formação de novos poliuretanos empregando-se maiores quantidades de porfirina ou ainda diferentes polióis em associação.

A investigação da atividade catalítica dos polímeros contendo a metaloporfirina MP (SMPx) nas suas estruturas frente à epoxidação do *cis*-cicloocteno mostrou que

no sólido SMP1, que foi purificado por lavagem com acetona ao invés de metanol, a MP continua ativa mesmo após o processo de heterogenização. Foi observado rendimento de epóxido próximo ao obtido em catálise homogênea empregando-se a MP em solução, sendo possível recuperá-lo e reutilizá-lo, observando à obtenção de resultados catalíticos de epoxidação próximos aqueles obtidos no primeiro uso do sólido. Por outro lado, os sólidos SMP2 e SMP3 apresentaram baixo rendimento de epóxido indicando desempenhos catalíticos inferiores ao sólido SMP1, sugerindo uma dependência da atividade catalítica com o processo de preparação dos compostos. O uso de metanol como solvente de lavagem, na etapa de purificação dos sólidos SMP2 e SMP1, diferentemente do sólido SMP1 lavado com acetona, parece ter levado a

formação de espécies não ativas na catálise, que por estarem fazendo parte do sólido preparado podem estar impedindo o acesso dos reagentes aos centros ativos, contribuindo para a redução drástica dos rendimentos catalíticos observados para esses dois sólidos.

Os resultados alcançados nesse trabalho, ainda que preliminares, são interessantes pois mostram a possibilidade de se construir polímeros uretânicos contendo metaloporfirinas na sua estrutura e que são ativos cataliticamente, com atividades próximas e até superiores a outros materiais análogos, estimulando estudos posteriores nessa área.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Dolphin, D.; *The Porphyrins*, Academic: New York, 1978.
- ² Mansuy, D. A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 392. [CrossRef]
- ³ Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y. Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 251. [CrossRef]
- ⁴ Silva, V. S.; Vieira, W. C. S.; Meireles, A. M.; Ucoski, G. M.; Nakagaki, S.; Idemori, Y. M.; DeFreitas, G. S. Biomimetic oxidation of cyclic and linear alkanes: high alcohol selectivity promoted by a novel manganese porphyrin catalyst. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 997. [CrossRef]
- ⁵ Castro, K. A. D. F.; Wypych, F.; Antonangelo, A.; Mantovani, K. M.; Bail, A.; Ucoski, G. M.; Ciuffi, K. J.; Cintra, T. E.; Nakagaki, S. Selective oxidation catalysts obtained by immobilization of iron(III) porphyrins on thiosalicylic acid-modified Mg-Al layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *478*, 374. [CrossRef]
- ⁶ 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. Manganese porphyrin in solution and heterogenized in different materials mediates oxidation of hydrocarbons by iodosylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* **2013**, *378*, 263. [CrossRef]
- ⁷ Kaur, P.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. Porous organic polymers in catalysis: opportunities and challenges. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 819. [CrossRef]
- ⁸ Day, N.; Wamsler, C. C.; Walter, M. G. Porphyrin polymers and organic frameworks. *Polymer International* **2015**, *64*, 833. [CrossRef]
- ⁹ Vilar, W. D.; *Química e Tecnologia de Poliuretanos*, 2ª. ed., Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 1999.
- ¹⁰ Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3153. [CrossRef]
- ¹¹ Xu, H.; Yin, S.; Zhu, W.; Song, Y.; Tang, B. Synthesis and optical properties of three novel functional polyurethanes bearing nonlinear optical chromophoric pendants with different π electron conjugation bridge structure. *Polymer* **2006**, *47*, 6986. [CrossRef]
- ¹² Li, H.; Freeman, B. D.; Ekiner, O. M. Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers. *Journal of Membrane Science* **2011**, *369*, 49. [CrossRef]
- ¹³ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds parts A and B*, 6ª. ed., John Wiley and Sons: New Jersey, 2009.
- ¹⁴ Boucher, L. J. Manganese porphyrin complexes. III. Spectroscopy of chloroquo complexes of several porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2725. [CrossRef]
- ¹⁵ Doro, F. G.; Smith, J. R. L.; Ferreira, A. G.; Assis, M. D. Oxidation of alkanes and alkenes by iodosylbenzene and hydrogen peroxide

- catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to silica. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 164, 97. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Castro, K. A. D. F.; Simões, M. M. Q.; Neves, G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Wypych, F.; Nakagaki, S. Glycol metalloporphyrin derivatives in solution or immobilized on LDH and silica: synthesis, characterization and catalytic features in oxidation reactions. *Catalysis Science and Technology* **2014**, 4, 129. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ Nascimento, E.; Silva, G. F.; Caetano, F. A.; Fernandes, M. A. M.; Silva, D. C.; Carvalho, M. E. M. D.; Pernaut, J. M.; Rebouças, J. S.; Idemori, Y. M. Partially and fully β -brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, 99, 1193. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁸ Da Silva, V. S.; Nakagaki, S.; Ucoski, G. M.; Idemori, Y. M.; DeFreitas-Silva, G. New highly brominated Mn-porphyrin: a good catalyst for activation of inert C–H bonds, *RSC Advances* **2015**, 5, 106589. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁹ Boucher, L. J. Manganese porphyrins complexes, *Coordination Chemistry Reviews* **1972**, 7, 289. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁰ Caudle, M. T.; Mobley, C. K.; Bafaro, L. M.; Lobrutto, R.; Yee, G. T.; Groy, T. L. EPR and magnetic properties of heteronuclear $Mn_nMg_{6-n}(O_2CNEt_2)_{12}$: Impact of structural distortions on Mn(II) in weak ligand fields. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 506. [\[CrossRef\]](#)
- ²¹ Rezaeifard, A.; Farshid, P.; Jafarpour, M.; Moghaddam, G. K. Silica-coated magnetite nanoparticles stabilized simple Mn-tetraphenylporphyrin for aqueous phase catalytic oxidations with tert-butyl hydroperoxide. *RSC Advances* **2014**, 4, 9189. [\[CrossRef\]](#)
- ²² Zhang, W.; Jiang, P.; Zhang, P.; Zheng, J.; Li, H. Surface-functionalized Hexagonal Mesoporous Silica Supported 5-(4-Carboxyphenyl)-10,15,20-triphenyl Porphyrin Manganese(III) Chloride and Their Catalytic Activity. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2012**, 33, 4015. [\[CrossRef\]](#)
- ²³ Castro, K. A. D. F.; Halma, M.; Machado, G. S.; Ricci, G. P.; Ucoski, G. M.; Ciuffi, K. J.; Nakagaki, S. Preparation of catalysts based on Iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the sol-gel process for hydroxylation and epoxidation reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 1329. [\[CrossRef\]](#)