

HIDROGÉIS SUPERPOROSOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE: POTENCIAIS CATALISADORES NA SÍNTESE DE 1,2,3-TRIAZÓIS

Jaqueleine Ferreira de Souza¹; Gabriel Pereira da Costa²; André R. Fajardo³

¹UFPel – jferreirasouza93@hotmail.com

² UFPel – gabrielpcosta@hotmail.com

³ UFPel – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O uso de nanopartículas metálicas (NPM) como catalisadores eficientes tornou-se um assunto de intensa investigação na última década (OJHA, 2017). Recentemente, NPM têm sido utilizadas de forma abrangente como catalisadores alternativos em síntese orgânica devido à sua alta reatividade, sustentabilidade e fácil recuperação (CHEN, 2014). As reações catalisadas por NPM trazem algumas vantagens como, por exemplo, baixo custo, melhores rendimentos, menor tempo reacional e reciclagem do catalisador (OJHA, 2017). Dentre os metais de transição utilizados em catálise, o cobre tem atraído atenção dos pesquisadores que realizam estudos nessa área do conhecimento. Nanopartículas de cobre (CuNP), como todo material com dimensões nanométricas, têm uma grande área de superfície em razão do seu volume o que faz ressaltar suas propriedades catalíticas (DOBROVOLNÝ, 2017). Dentre as reações em que o Cu desempenha papel fundamental como catalisador encontram-se as reações de Huisgen, que são reações entre azidas e alcinos terminais para formar triazóis. Essa classe de compostos triazólicos é utilizada nas mais variadas áreas como, por exemplo, na síntese de corantes, agroquímicos e na química de materiais.

Cabe ressaltar que a utilização das mesmas ainda é limitada uma vez que essas partículas possuem tendência termodinâmica à aglomeração (AHOBA-SAM, 2018). As forças atrativas entre as NPs (por exemplo, forças de van der Waals), fazem com que átomos e moléculas neutras se atraiam e sejam atraídos por cargas elétricas. Esse fenômeno acaba acarretando em uma diminuição nas suas atividades catalíticas (CLIFFORDA, 2017). Uma forma de conter essa aglomeração indesejada é a imobilização dessas nanopartículas. Tendo isso em vista, o presente trabalho tem como objetivo, imobilizar CuNP em uma matriz de quitosana (QT) e poli(vinil álcool) (PVA) preparada na forma de um hidrogel superporoso para ser utilizado como catalisador na síntese de 1,2,3-triazóis.

2. METODOLOGIA

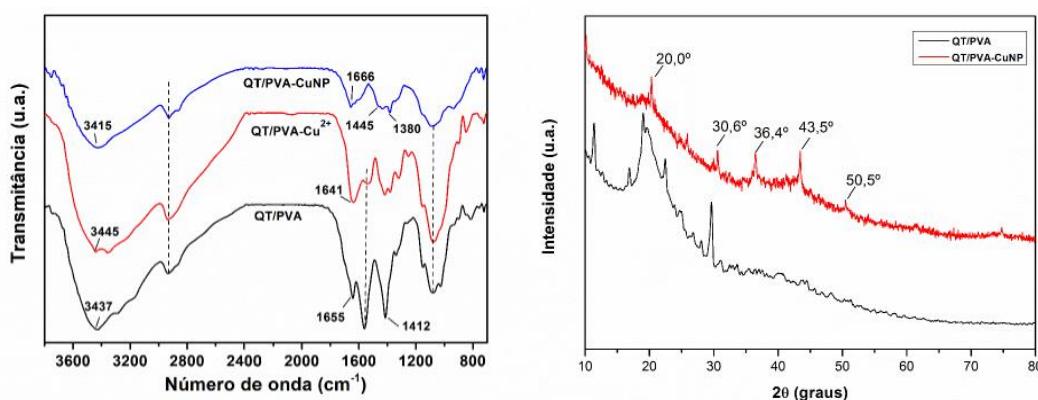
250 mg QT foi solubilizada em uma solução aquosa (20 mL) de ácido acético 1 % (v/v), sob agitação magnética a temperatura ambiente por 12 h. Uma segunda solução foi preparada pela solubilização do PVA (100 mg) em 10 mL água, sob agitação magnética por 12 h, a temperatura constante de 80 °C. As soluções de QT e PVA foram então homogeneizadas e mantidas sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. Em seguida, glutaraldeído (17 µL), o qual atua como agente de reticulação, foi adicionado à solução de QT/PVA. Posteriormente foram adicionados 50 mg de NaHCO₃ à mistura onde a mesma ficou sob agitação magnética por mais 20 minutos. A solução foi então vertida em um bêquer de plástico e congelada à -20 °C por 24 h para que ocorresse a

formação do hidrogel. Posteriormente, o hidrogel formado foi descongelado em etanol e, então, cortado em cubos que mediam em média 1 cm³. Por fim, as amostras de hidrogel foram secas em estufa a vácuo à 37 °C por 48 h.

Os hidrogéis secos foram imersos em uma solução de CuCl₂.2H₂O (0,05 M) a temperatura ambiente por 24 h sob agitação orbital (100 rpm). Após, os hidrogéis contendo os íons Cu²⁺ adsorvidos (denotados como QT/PVA-Cu²⁺) foram imersos em uma solução de NaBH₄ (0,5 M) por 4 h para que houvesse a redução dos íons (Cu²⁺) presentes nos hidrogel para Cu₀. Os hidrogéis QT/PVA contendo Cu na sua forma reduzida foram denotados como QT/PVA-CuNP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR foi utilizada para a identificação da estrutura química dos hidrogéis, como pode ser observado na **Figura 1a**.

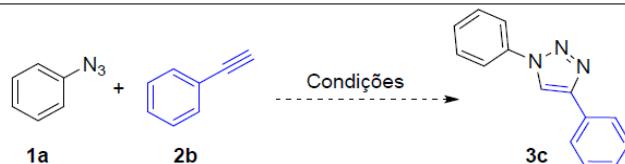


É possível observar para o espectro de QT/PVA as bandas características dos materiais precursores (QT e PVA). A banda larga em 3437 cm⁻¹ está associada ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxila da QT e do PVA. Além disso, essa banda sobrepõe-se ao estiramento da ligação N-H dos grupos amino da QT. A banda em 1655 cm⁻¹ é atribuída à ligação imina (-C=N) que é formada pela reticulação da QT com glutaraldeído (GALLO, 2012). É provável que essa ligação ocorra a partir do nitrogênio nucleofílico do grupamento amino da QT que reage com o carbono do aldeído, o qual desloca o oxigênio do aldeído e resulta na perda de uma molécula de água (GALLO, 2012). A banda em 1559 cm⁻¹ é atribuída à deformação da ligação N-H de amidas secundárias, enquanto que a banda a 1412 cm⁻¹ é característica do estiramento da ligação C-N. Em comparação, o espectro de hidrogel QT/PVA-Cu²⁺ mostrou algumas modificações em relação ao espectro obtido para o hidrogel puro (QT/PVA). Em geral, os diferentes modos de vibração dos grupos amino e hidroxila foram deslocadas para as regiões de número de onda distintos. Isso acontece pelas interações desses grupos com íons Cu²⁺. Por exemplo, a banda centrada 3437 cm⁻¹ (estiramento O-H e N-H) no espectro QT/PVA foi deslocada para 3445 cm⁻¹.

Após a redução dos íons Cu²⁺, as mudanças nas bandas associadas aos grupos amino e hidroxila da matriz QT/PVA são mais nítidas. Como, por exemplo, a banda relativa ao estiramento C-N é deslocada para a região de 1445 cm⁻¹ enquanto que a banda associada à ligação N-H de amida primária é deslocada para uma região de 1382 cm⁻¹. Como demonstrado por outros autores, esses grupos atuam na estabilização dessas partículas e são características da complexação da matriz do hidrogel com o Cu (JAIN, 2016). Padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras QT/PVA e QT/PVACuNP são apresentados na **Figura 1b**. O padrão de DRX obtido para QT/PVA apresentou picos de difração em 2θ igual à 20,0° e 30,6° que são designados pelos planos de reflexão

respectivamente em (101) e (220) corresponde a estrutura semicristalina do PVA, que resulta de ligações de hidrogênio entre as cadeias do próprio PVA (JAIN, 2015). Já o padrão de DRX obtido para a amostra QT/PVA-CuNP evidencia o aparecimento de três novos picos de difração em valores 2θ iguais a 36,4°, 43,5° e 50,5°. Esses picos são associados aos planos de reflexão (111) e (200), correspondente a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do Cu (NADOR, 2013). Isto confirma que as CuNP foram sintetizadas com sucesso no interior da matriz de QT/PVA. Os experimentos preliminares da atividade catalítica foram iniciados otimizando as condições de reação entre fenilazida **1a** e fenilacetileno **2a**. Os substratos modelo da reação encontram-se na (Tabela 1). A triagem da reação foi iniciada com fenilazida (**1a**, 0,157 mmol) e fenilacetileno (**2a**, 0,157 mmol) em uma mistura 1:1 de *t*-butanol e água (1,5 mL) juntamente com 10 mol% QT/PVA-CuNP à 50 °C sob ar atmosférico, durante 6 horas de reação. A mistura foi então lavada com água destilada (3 x 20 mL) e extraído com diclorometano (DCM) (50 mL). A fase orgânica foi separada e seca pela adição de MgSO₄ anidro. Subsequentemente, o solvente foi evaporado sob baixa pressão. Os produtos foram purificados através de uma coluna cromatográfica em sílica gel com uma mistura Hexano /AcOEt (20: 1) como o eluente e o produto **3a** foi obtido com 65 % de rendimento (Tabela 1, entrada 1). Posteriormente, a reação foi realizada com as mesmas condições, mas o procedimento de extração foi por lavagem com diclorometano (5 x 5 mL), em seguida 3 mL de diclorometano foram adicionados e sonicados por 5 minutos (5 réplicas) e houve um aumento no rendimento do triazol de interesse **3a**, o qual foi obtido com um rendimento de 83 % (Tabela 1, entrada 2). Para provar a importância das CuNPs na reação, um teste de reação foi realizado com as condições acima, porém usando o hidrogel de QT/PVA na ausência de cobre e não houve formação do produto desejado **3a** (Tabela 1, entrada 3). O mesmo ocorreu quando a reação foi realizada entre reagentes de fenil azida **1a** e fenilacetileno **2a** em uma mistura 1: 1 de *t*-butanol e água (1,5 mL) como solvente na ausência do hidrogel, em ambos os casos os materiais de partida foram recuperados (Tabela 1, entrada 4). Foi possível observar um aumento no rendimento da reação quando uma mistura 1: 1 de EtOH e água foi usada como solvente onde o triazol **3a** foi obtido com 92% de rendimento (Tabela 1, entrada 5). Nas entradas 2 a 5 o procedimento de extração da reação foi por lavagem do hidrogel com DCM (5 x 5 mL) depois 3 mL de DCM foram adicionados e sonicados por 5 min (5 réplicas). A fase orgânica foi então removida com pipeta Pasteur e concentrada sob pressão reduzida. O catalisador foi seco sob vácuo.

Tabela 1-Otimização das Condições para a Reação da Azida **1a** e Alquino **2a**



Entrada ^a	Solvente	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento 3 (%) ^b
1	<i>t</i> -BuOH/H ₂ O (1:1)	6	50	65
2 ^c	<i>t</i> -BuOH /H ₂ O (1:1)	6	50	83
3 ^d	<i>t</i> -BuOH/H ₂ O (1:1)	6	50	n.f.
4 ^e	<i>t</i> -BuOH /H ₂ O (1:1)	6	50	n.f.
5 ^c	EtOH/H ₂ O (1:1)	6	50	92

[a] As reações foram realizadas com fenilazida **1a** (0,157 mmol), fenilacetileno **2a** (0,157 mmol) em conjunto com 10 % molar de cobre (QT/PVA-CuNP) a 50 °C durante 6 h sob ar atmosférico em solvente (1,5 mL). [b] Os rendimentos são dados para produtos isolados.
 [c] Processo de extração diferente. [d] Reação usando apenas gel de quitosana. [e] Reação na ausência do gel catalisador. [f] n.f. = não formado

4. CONCLUSÕES

Caracterização do hidrogel revelou que a incorporação das CuNP não altera significativamente as propriedades do material. As poucas alterações observadas estão relacionadas com o fato das CuNP, incorporadas a matriz, conferirem pontos de reticulações adicionais na estrutura do hidrogel. Os experimentos de catalise demonstraram que os hidrogéis QT/PVACuNP possuem ótimas propriedades catalíticas para a síntese de 1,2,3 triazóis. Foi possível desenvolver uma metodologia simples e eficiente para a síntese desses compostos. Foram sintetizados sete exemplos de 1,2,3-triazóis através de reações de ciclo adição entre diferentes fenilazidas e alquinos à temperatura de 50 °C, utilizando uma mistura de etanol e água como solvente, essas condições são características de uma metodologia *Click Chemistry*. Cabe salientar que os rendimentos obtidos são considerados moderados a ótimos. Todos estes resultados apresentados e discutidos sugerem que os hidrogéis QT/PVA-CuNP possuem grande potencial para serem aplicados como catalisadores ecologicamente corretos para a síntese de 1,2,3-triazóis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHOBA-SAM, C.; OLSBYE, U.; JENS, K. Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. **Catalysis Today**, v.299, p.112-119, 2018;
- CHEN, B.; LI, F.; HUANG, Z.; LU, T.; YUAN,T. Stability or Flexibility: Metal Nanoparticles Supported over Cross-linked Functional Polymers as Catalytic Active Sites for Hydrogenation and Carbonylation, **Applied Catalysis A, General**, v.481, p.54-63, 2014;
- CLIFFORDA, D.C.; CASTANOB, C.E.; ROJASA, J.V. Supported transition metal nanomaterials: Nanocomposites synthesized by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.132, p.52–64, 2017;
- DOBROVOLNÝ, K.; ULBRICH, P.; ŠVECOVÁ, M.; RIMPELOVÁ, S.; BARTŮNĚK, V. Copper nanoparticles in glycerol-polyvinyl alcohol matrix: In situ preparation, stabilization and antimicrobial activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v.697, p.147-155, 2017;
- OJHA, N.K.; ZYRYANOV, G.V.; MAJEE, A.; CHARUSHIN, V.C.; CHUPAKHIN, O.N.; SANTRA, S. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v.353, p.1–57, 2017;