

MICROPARTÍCULAS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)/POLIETILENOIMINA COMO MATERIAL DE SUPORTE PARA ÍONS DE COBRE: UM CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA A SÍNTSESE DE 3-ARILSELANILINDOL

JAQUELINE F. DE SOUZA¹, THALITA F.B. DE AQUINO², ISMAEL C. BELLET-TINI³, DANIELA HARTWIG⁴, RAQUEL G. JACOB⁵ E ANDRÉ R. FAJARDO⁶

¹*Universidade Federal de Pelotas (UFPel)*– *jferreirasouza93@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas (UFPel)*– *thalitafer10@hotmail.com*

³*Universidade Federal de Santa Catarina (USFC)*– *maelbellettini@hotmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas (UFPel)*– *dani.hartwig@gmail.com*

⁵*Universidade Federal de Pelotas (UFPel)*– *raquelgjacob@yahoo.com.br*

⁶*Universidade Federal de Pelotas (UFPel)*– *drefajardo@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Na indústria química mais de 80% dos processos de produção envolvem catálise, tornando essa uma tecnologia com grande influência no desenvolvimento socioeconômico. O processo de catálise implica basicamente na adição de uma substância química ou agente externo que fornecerá um caminho alternativo para que a reação se processe com uma menor energia de ativação (E_a) (POUPART, 2019). Comumente, a catálise é dividida em dois tipos, homogênea e heterogênea. Na catálise heterogênea os reagentes e o catalisador estão em estados físicos diferentes, em sua maioria, tem-se o catalisador na fase solida (LINDÉN, 2015).

Para serem eficientes esses materiais devem apresentar características como seletividade, durabilidade, reciclagem e serem de fácil separação do meio reacional. Nesse sentido diversos compostos e materiais tem sido utilizado no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos onde os mais comuns são baseados na imobilização de espécies metálicas em suportes sólidos (MALEKI, 2019).

Nos últimos anos os polímeros e os biopolímeros têm-se mostrado uma classe promissora de agentes de suporte e estabilização de espécies metálicas. Em geral, polímeros sintéticos e naturais apresentam alto peso molecular, alta funcionalidade e são de fácil processamento, o que os torna um sistema muito atraente para formulação de materiais híbridos (orgânico-inorgânico) potencialmente aplicáveis em catálise (PEREVYAZKO, 2017).

A polietilenoimina (PEI) é um polímero sintético, que pode ser encontrado na forma ramificada e linear. A PEI linear (LPEI) apresenta aminas primárias ($R-NH_2$) e secundárias (R_1-NH-R_2) em sua estrutura. Esse polímero tem sido estudado e aplicado em diversas áreas como catálise e biomateriais. A LPEI possui diversas propriedades interessantes como, alta solubilidade em meio aquoso e alta densidade de grupos aminos o que possibilita diversas modificações em sua estrutura. Sabe-se que esses grupos são altamente reativos e capazes de fornecer sítios de coordenação com íons metálicos formando assim complexos estáveis. Entretanto a utilização da LPEI é limitada já que esta possui uma alta solubilidade em solventes polares (PEREVYAZKO, 2017). Tendo em vista que o processo de coordenação/complexação ocorre geralmente em meio aquoso, há uma grande dificuldade de separá-la do meio reacional, o que prejudica também sua aplicação catalítica. Para contornar essas problemática, neste trabalho será descrito a síntese de micropartículas de poli(ácido acrílico) (PAAc) decoradas com LPEI contendo íons de

Cu^{2+} . O PAAc, é um polímero sintético obtido a partir da polimerização via radicais livres do monômero ácido acrílico. É um polímero hidrofílico, solúvel em água e diversos solventes polares. A estrutura rica em carboxílicos do PAAc confere a este polímero uma natureza aniónica ($p\text{Ka}$ em torno de 4,5), o que permite sua complexação com íons metálicos. A mistura desses dois polímeros permite a obtenção de um material robusto e estável passível de ser aplicado na síntese de 3-arilselaninidols (SWIFT,2016).

Indóis são compostos orgânicos aromáticos heterocíclicos que possuem em sua estrutura um anel benzênico acoplado a um anel pirrol. Em relação à sua importância biológica, os indóis são estudados como um potente agente antidepressivo e antidiabetogênico. Ainda, a associação dessas moléculas com compostos organosselênio potencializa suas propriedades farmacológicas.

2. METODOLOGIA

Preparo das micropartículas de LPEI decoradas com PAAc (LPEI@PAAc): As micropartículas de LPEI@PAAc foram preparadas através de uma reação de amidação entre os grupos ácido carboxílicos do PAAc e os grupos hidroxila da LPEI utilizando ácido bórico como catalisador.

Inicialmente 100 mg das micropartículas de PAAc e 50 mg de LPEI foram adicionados a 30 mL de uma solução de ácido bórico (10% m/v), a mistura foi agitada a 70 °C por 12h. Por fim as micropartículas foram então filtradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a vácuo por 12 h a 50 °C.

Preparo das micropartículas LPEI@PAAc com Cu^{2+} : 100mg das micropartículas de LPEI@PAAc foram imersas em uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M, 10 mL) à temperatura ambiente por 6 h (pH neutro). Em seguida, as micropartículas contendo os íons Cu^{2+} (denominadas LPEI@PAAc/ Cu^{2+}) foram coletadas e secas em estufa (40°C por 24 h). A quantidade de Cu^{2+} aprisionada em cada amostra foi quantificada usando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (FAAS). A partir das análises de FAAS, a quantidade de Cu em LPEI@PAAc/ Cu^{2+} foi calculada em $14,1 \pm 1,2$ mg por grama de catalisador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR foi realizada para identificar a natureza química das micropartículas de LPEI@PAAc e LPEI@PAAc/ Cu^{2+} , bem como de seus polímeros precursores como pode ser observado na **Figura 1**. O espectro de FTIR para o PAAc apresentou uma banda larga em 3428 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo $-\text{OH}$, e uma banda em 2931 cm^{-1} proveniente do estiramento da ligação C-H. Também foram identificadas bandas características da carbonila (C=O) dos grupos carboxílatos ($-\text{COO}-$) em 1750 cm^{-1} . Além disso, duas bandas em 1620 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} foram identificadas, as quais são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da carbonila dos grupos $-\text{COOH}$. No espectro ainda é possível identificar uma banda em 1550 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação N-H proveniente do MBA, comprovando assim a reticulação das partículas de PAAc (SWIFT,2016).

No espectro de FTIR da LPEI são observadas as bandas características do polímero, como as bandas em 3420 cm^{-1} e 3269 cm^{-1} referente ao estiramento N-



H de aminas primárias. As bandas em 1559 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} são oriundas do dobramento N-H de amina secundária. E ainda, a banda em 1120 cm^{-1} característica do estiramento da ligação C-N (PEREVYAZKO, 2017).

Em comparação, o espectro LPEI@PAAc mostrou algumas alterações em relação aos espectros obtidos para os materiais precursores. Em geral, os diferentes modos de vibração dos grupos amino e hidroxila foram deslocadas para as regiões de número de onda distintos, ou em alguns casos mostraram diferentes intensidades de absorbância. Por outro lado, há o aparecimento de uma nova banda em 1630 cm^{-1} na forma de doubleto a qual é característica da ligação C=O de amidas, sobrepondo parcialmente, o dobramento da ligação N-H de aminas primárias que aparece nessa região (LINDÉN, 2015). Além disso nota-se um deslocamento da banda em 1238 cm^{-1} característica da ligação –C-O de ácidos carboxílicos o que comprova a modificação do polímero bem como a eficácia da metodologia de preparo. Por fim no espectro da LPEI@PAAc/Cu²⁺ não foi possível observar mudanças significativas o que infere que a incorporação dos íons de cobre não altera quimicamente a estrutura das micropartículas.

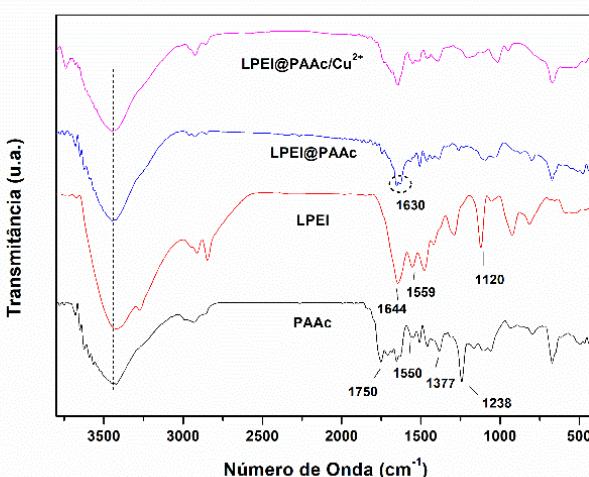
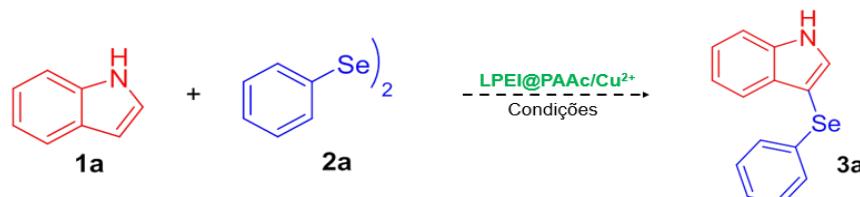


Figura 1- Espectros de FTIR obtidos para as amostras de PAAc, LPEI, LPEI@PAAc e LPEI@PAAc/Cu²⁺

Para demonstrar a atividade catalítica das micropartículas de PEI@PAAc/Cu²⁺, foi realizada a síntese de 3-ariselenilindol (**3a**), através da seleção de indol com disselenetos representativos. Os estudos foram iniciados pela reação de 1H-indol **1a** (0,158 mmol) com disseleneto de difenil **2a** (0,079 mmol) usando PEI@PAAc/Cu²⁺ (10 mg contendo 0,002 mmol de Cu²⁺) como catalisador (**Esquema 1**).



Esquema 1

Após a otimização da reação para a síntese do composto **3a** observou-se a melhor condição reacional como sendo: 1H-indol 1a (0,158 mmol), disseleneto de difenil 2a (0,079 mmol), LPEI@PAAc/Cu²⁺ (10 mg), 0,5 mL de DMSO e aquecimento convencional a 100°C obtendo-se 89% de rendimento do produto **3a**.

Posterior a otimização foi possível sintetizar seis diferentes indols com rendimentos que foram de bons a excelentes. Além disso o catalisador desenvolvido demonstrou eficiência na síntese de três reações consecutivas o que comprova sua reciclagem.

4. CONCLUSÕES

No trabalho desenvolvido foi possível sintetizar um novo catalisador de PAAc com LPEI via reação de amidação mediada por ácido bórico. A síntese foi confirmada por FTIR. Ainda, outras análises de caracterização foram realizadas como TG/DTG, EDS, MEV entre outras, afim de confirmar a estabilidade, morfologia e compatibilidade do material com o meio reacional. Os resultados mostraram-se satisfatórios e o catalisador mostrou-se eficiente para a síntese de 3-arilselanilindol.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LINDÉN, J. B. et al. Polyethyleneimine for copper absorption II: kinetics, selectivity and efficiency from seawater. **RSC Advances**, v. 5, n. 64, p. 51883–51890, 2015.

MALEKI, A. et al. Cellulose matrix embedded copper decorated magnetic bionanocomposite as a green catalyst in the synthesis of dihydropyridines and polyhydroquinolines. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 251–260, 2019.

PEREVYAZKO, I. et al. Linear poly(ethylene imine)s: True molar masses, solution properties and conformation. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 46, p. 7169–7179, 2017.

POUPART, R. et al. Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems. **Progress in Polymer Science**, v. 96, p. 21–42, 2019.

SWIFT, T. et al. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass. **Soft Matter**, v. 12, n. 9, p. 2542–2549, 2016.