

## Metaloportirinas imobilizadas em hidroxissulfato de zinco: desenvolvimento de catalisadores para reações de oxidação.

**Guilherme Sippel Machado<sup>1-3\*</sup> (PQ), Fernando Wypych<sup>2</sup> (PQ), Shirley Nakagaki<sup>1#</sup> (PQ).**

<sup>1</sup>Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, <sup>2</sup>Laboratório de Química do Estado Sólido. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil. <sup>3</sup>Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná - PR, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil. \*guimachado@ufpr.br ; #shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: metaloportirinas, hidroxissais lamelares, oxidação, catálise heterogênea.

### Introdução

Metaloportirinas (MP) sintéticas são conhecidas como eficientes catalisadores para reações de oxidação<sup>1,2</sup> de diferentes famílias de substratos orgânicos, tais como alcenos, alcanos e corantes orgânicos. A imobilização de MP em suportes rígidos e inertes é uma estratégia bastante utilizada para a preparação de sólidos destinados à catálise heterogênea, visando obter melhor eficiência e também seletividade do catalisador frente a diferentes reações<sup>2</sup>, bem como proporcionar a oportunidade de reciclagem do sólido, que frequentemente não é viável na catálise homogênea. Neste contexto, o presente trabalho reporta a imobilização de duas MP aniônicas (uma ferroportirina [Fe(TDFSPP)] (**FeP**) e uma manganês-portirina [Mn(TDFSPP)] (**MnP**)) no suporte inorgânico hidroxissulfato de zinco ( $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$  - **HSZ**), um hidroxissal lamelar<sup>3</sup>, bem como a investigação dos sólidos obtidos como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos.

### Resultados e Discussão

O **HSZ** foi preparado pelo método da precipitação por base<sup>2</sup>. 7,0 g de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  foram dissolvidos em 70 mL de  $H_2O$  destilada, sendo em sequência adicionada uma solução 28% de  $NH_4OH$  gota a gota à solução do sal, totalizando 1 hora de reação, com monitoramento constante do pH para evitar ultrapassar pH 7, o que pode levar a precipitação de outros hidróxidos de zinco insolúveis<sup>2</sup>. O sólido branco obtido (**HSZ**) foi caracterizado por difração de raios X de pó (DRX), onde se observaram picos referentes a uma distância basal de 10,69 Å, característica do composto de fórmula  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$ <sup>3</sup>. A análise de DRX também mostrou que a fase  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$ , comum na síntese deste hidroxissal<sup>3</sup>, não estava presente. O **HSZ** foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV), onde observaram-se as bandas características do composto (3508, 3418 e 3335  $cm^{-1}$ , relativas aos estiramentos do grupo OH da lamela e 1121 e 604  $cm^{-1}$  relativas aos estiramentos  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , respectivamente, do íon sulfato ancorado, não livre). A reação de imobilização das MP foi realizada através da agitação magnética em

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

temperatura ambiente de soluções das MP ( $\approx 2,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ ) com uma massa conhecida do suporte **HSZ** (300 mg), o tempo de reação foi de 3 horas. As concentrações em mol por grama de MP por suporte foram de  $1,59 \times 10^{-6}$  e  $1,33 \times 10^{-6}$  mol  $g^{-1}$  para **FeP-HSZ** e **MnP-HSZ**, respectivamente. Os sólidos foram caracterizados por DRX e IV (sem apresentarem significativa diferença em relação aos resultados do **HSZ** original) e também por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (em amostra sólida) que apresentou as bandas Soret características de cada MP em 412 nm (**FeP-HSZ**) e 468 nm (**MnP-HSZ**), confirmando a imobilização dos complexos no suporte.

A atividade catalítica dos sólidos (de cor levemente amarelada) foi investigada em reações de oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexano, inicialmente em 1 hora de reação. O oxidante utilizado foi o iodosilbenzeno. Para o cicloocteno foram obtidos rendimentos de 77% para **FeP-HSZ** e 74% para a **MnP-HSZ**. Para a catálise de oxidação do cicloexano foi obtida uma total seletividade para o produto cicloexanol, sem o aparecimento de cicloexanona, todavia, modestos resultados foram obtidos para 1 hora de reação (6% para **FeP-HSZ** e 2% para **MnP-HSZ**). Com o aumento do tempo de reação para 3 horas na oxidação do cicloexano melhores resultados foram obtidos (14% para **FeP-HSZ** e 4% para **MnP-HSZ**), indicando que o tempo de reação favorece a interação entre substrato, oxidante e catalisador.

### Conclusões

O hidroxissulfato de zinco foi sintetizado e caracterizado com sucesso e empregado na imobilização de uma ferroportirina e uma manganês-portirina, que apresentaram bons resultados na oxidação do cicloocteno e do cicloexano.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária e UFPR.

<sup>1</sup> Mansuy, D., C. R. Chimie. **2007**, 10, 392.

<sup>2</sup> Machado, G. S., Wypych, F., Nakagaki, S., Appl. Catal. A, **2012**, 413, 94.

<sup>3</sup> Machovsky, M., Kuritka, I., Sedlak, J., Pastorek, M., Mat. Res. Bull., **2013**, 48, 4002.