

Preparação de um sólido inorgânico baseado em hidroxissais lamelares para a imobilização de metaloporfirinas neutras.

Guilherme Sippel Machado^{1,2} (PG)*, Fernando Wypych² (PQ), Shirley Nakagaki¹ (PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, ²Laboratório de Química do Estado Sólido - Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil. *guimachado@ufpr.br.

Palavras Chave: Porfirinas, catálise, hidroxissais lamelares, dodecilsulfato de sódio, suportes inorgânicos.

Introdução

Novos materiais baseados em sólidos inorgânicos, que possam ser utilizados como suportes para a imobilização de compostos de interesses diversos, dentre eles o catalítico, tem sido muito investigados nos últimos anos^{1,2}. A possibilidade de modificação da reatividade dos compostos quando imobilizados, por exemplo, gerando catalisadores heterogêneos com eficiência e seletividade superior a observada para o catalisador homogêneo, estimula o trabalho neste campo de pesquisa¹. Neste trabalho, um processo de síntese inédito para a preparação do sólido hidroxidodecilsulfato de zinco (ZnDDS), um hidroxissal lamelar, é reportado, bem como seu emprego como suporte para a imobilização de uma porfirina neutra, com o objetivo de utilização deste sólido para a imobilização de metaloporfirinas de interesse catalítico.

Resultados e Discussão

O sólido ZnDDS, formado por lamelas de $Zn_5(OH)_8$ intercaladas com ânions dodecilsulfato (DDS)³, foi preparado a partir de um processo inédito. Em uma solução contendo dodecilsulfato de sódio e solução aquosa de $ZnCl_2$ foram adicionados lentamente sob agitação magnética uma solução NH_4OH 28 % levando a precipitação imediata de um sólido branco de ZnDDS¹, que foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) (distância basal de 31,0 Å, característica para a intercalação de um ânion de cadeia longa como o DDS³) e espectroscopia de infravermelho (IV) (bandas nas regiões de 1200 cm^{-1} – estiramento da ligação S=O do DDS; 2850 e 2920 cm^{-1} – estiramento das ligações C-H do DDS; 3340 e 3500 cm^{-1} – estiramento do grupamento OH ligado à lamela). Como comparação, foi efetuada a síntese do sólido hidroxidocloreto de zinco (HCZ), apenas com a precipitação da solução de $ZnCl_2$ na ausência de NaDDS. Neste caso, a distância basal do sólido obtido foi de 7,8 Å indicando a intercalação do ânion cloreto. A análise por IV mostrou as bandas relativas ao grupamento OH e a ligação Zn-O próxima a 500 cm^{-1} . O sólido ZnDDS foi utilizado na tentativa de imobilização de uma porfirina neutra de segunda geração, que embora apresente maior atividade catalítica quando comparado a porfirinas carregadas

negativamente, apresenta maiores limitações para a sua imobilização em comparação às porfirinas carregadas¹. Preparou-se uma solução em tolueno da porfirina base livre [$H_2(TDCPP)$], que foi colocada em agitação magnética na presença do sólido ZnDDS. Após 12 h de reação e exaustiva lavagem, foi obtido um sólido marrom com taxa de imobilização de 65 % ($8,8 \times 10^{-6}$ mol de porfirina por grama do suporte). Tal taxa foi semelhante a obtida na imobilização de porfirinas carregadas em suportes aniônicos lamelares. Interações hidrofóbicas entre a nuvem eletrônica π -conjugada do anel porfirínico e as cadeias hidrofóbicas do DDS podem justificar a forte retenção do ligante no sólido suporte. Não foram observadas mudanças nas análises de DRX e IV do sólido em comparação as análises do ZnDDS inicial, devido a baixa quantidade de porfirina no sólido. A análise de UV-Vis de sólido mostrou a presença da porfirina no suporte (observação das bandas Q da porfirina em 519, 541, 594 e 642 nm e a banda Soret da porfirina não foi observada pois o suporte absorve fortemente na mesma região). Tal procedimento de imobilização esta sendo expandido para metaloporfirinas neutras de interesse catalítico, como as porfirinas de cobre ou níquel.

Conclusões

O sólido hidroxidodecilsulfato de zinco foi preparado por um procedimento de síntese inédito para este composto, sendo caracterizado com sucesso. O hidroxidocloreto de zinco foi sintetizado paralelamente para comprovar a síntese do ZnDDS. O sólido ZnDDS foi empregado com sucesso na imobilização de uma porfirina neutra, o que abre um novo campo para a obtenção de sólidos contendo metaloporfirinas neutras que apresentem potenciais aplicações catalíticas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR e UFPR.

¹Machado, G. S.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Catal.* **2010**, *274*, 130.

²Marangoni, R.; Ramos, L. P., Wypych, F. *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, *330*, 303.

³Machado, J.; Ravishankar, N., Rajamathi, M. *Sol. State Sci.* **2010**, *12*, 1399.