

Nanocatalisadores derivados de óxido de grafeno eficazes em reações de desfosforilação e de fácil reciclagem.

Elisa S. Orth (PQ)*,¹ Jéssica Eliza S. Fonsaca (IC),¹ Sirlon F. Blaskiewicz (IC),¹ Renan B. Campos (PG),² Thomas Golin Almeida (IC)¹ e Aldo J. G. Zarbin (PQ)¹ elisaorth@ufpr.br

¹Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba-PR; ²Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba-PR.

Palavras Chave: óxido de grafeno, nanocatalisador, desfosforilação.

Introdução

Modelar reações enzimáticas de desfosforilação é importante, principalmente envolvendo agentes nucleofílicos, pois potencializam o desenvolvimento de enzimas artificiais e aplicações como agentes detoxificantes de armas químicas.¹ Nanocatalisadores derivados de óxido de grafeno (GO) tem atraído grande interesse por aliar múltiplas funcionalidades.² O foco deste trabalho é avaliar a reação do triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) na presença de GO funcionalizado com tiol (GOSH) e imidazol (GOIMZ), **Esquema 1**. Foram realizados ciclos reacionais consecutivos a fim de avaliar a reciclagem dos nanocatalisadores, juntamente com a caracterização pós-reação das amostras por espectroscopia Raman, infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).



Ressalta-se que as reações estudadas são heterogêneas (mantidas sob agitação), assim avaliou-se a reciclagem, inicialmente do **GOSH** após sua filtração do meio reacional em ciclos consecutivos (**Figura 1**). As propriedades catalíticas do **GOSH** foram mantidas após três ciclos reacionais e caracterizações pós-reação confirmaram todas as funcionalidades intactas da amostra original. Isso confirma que **GOSH** constitui um nanocatalisador eficiente que pode ser facilmente reciclado. Estudos análogos com **GOIMZ** estão sendo realizados, mas espera-se o mesmo comportamento.

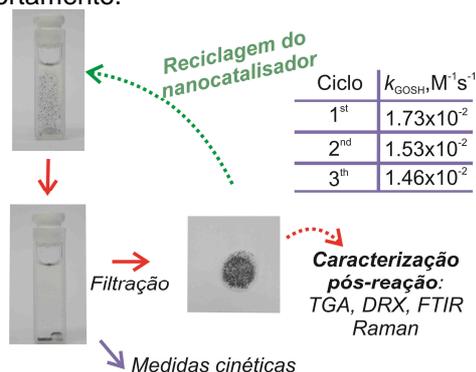


Figura 1. Reciclagem de GOSH com DEDNPP.

Resultados e Discussão

GOSH e **GOIMZ** foram obtidos pela funcionalização de **GO** com cisteamina (**CA**) e 1-(3-aminopropil)imidazol (**API**), respectivamente.² Através de medidas de UV-Vis a 25°C, foram obtidos perfis de pseudo-primeira ordem em 400 nm, devido à formação produto 2,4-dinitrofenolato. As constantes de velocidade obtidas na presença de **GOSH** e **GOIMZ** (1 mg) estão apresentadas na **Tabela 1**, que foram normalizadas considerando a concentração local dos grupos reativos ($k_{\text{NANO}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), calculados por **TGA**.² Observa-se que **GOIMZ** é mais reativo que **GOSH**, mas comparando com a reação espontânea, incrementos na presença de **GOSH** e **GOIMZ** chegam 10^6 vezes.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos em pH 8

	GOSH	GOIMZ
$k_{\text{NANO}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$
$k_{\text{NANO}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$	3×10^5	1×10^6

Conclusões

Esse trabalho reporta pela 1ª vez nanocatalisadores derivados de **GO** em reações de desfosforilação, de fácil reciclagem. Eles são promissores no design de enzimas artificiais, podendo aliar multifuncionalidades na terapia genética. Vislumbra-se também aplicações na detoxificação de armas químicas, uma preocupação do mundo moderno, evidenciado pelo Prêmio Nobel da Paz de 2013 à Organização para Proibição de Armas Químicas.

Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, Fundação Araucária, INCT-Catálise, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT de Nanomateriais de Carbono, NENNAM (F.Araucária/CNPq), PIBIC/CNPq.

¹ Williams, N.H.; *et al Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 485.

² Orth, E.S. *et al. Carbon.* **2013**, *61*, 543.

³ Orth, E.S. *et al. ACS Catalysis.* **2013**, submetido.