

## Nanocompósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 funcionalizado com manganêsporfirina: estrutura e atividade catalítica

Fabrizio B. Zanardi (PG)\*, Isaltino A. Barbosa (PG), Douglas L. da Silva (IC), Paulo C. de Sousa Filho (PQ), Osvaldo A. Serra (PQ), Yassuko Iamamoto (PQ)

\*fabriciobz@usp.br

Laboratório de Bioinorgânica, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, São Paulo.

Palavras Chave: nanocompósito magnético, metaloporfirina, catálise.

### Introdução

Enzimas da superfamília do citocromo P450 (P450), são responsáveis por importantes processos *in vivo*. Tais enzimas apresentam em comum o sítio ativo Fe<sup>III</sup>P-IX (ferro(III)protoporfirina IX), responsável por promover oxidações seletivas em condições ambientes. Devido a essas características, vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos, metaloporfirinas (MePs) sintéticas, cataliticamente ativas, capazes de mimetizar as reações de oxidação que ocorrem no P450. A fim de otimizar o uso e a atividade catalítica das MePs, têm-se imobilizado as mesmas em diversos tipos de matrizes inorgânicas, com destaque neste trabalho para o nanocompósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41. Este material contém um núcleo composto por nanopartícula magnética de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) envolta pela sílica mesoestruturada MCM-41, uma sílica que apresenta canais monodirecionados com poros cilíndricos em arranjos hexagonais. O nanocompósito é funcionalizado com a cloreto de tetrakis(pentafluorofenil)porfirinamangânês(III) (MnP), obtendo-se o catalisador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41-MnP. Neste trabalho, relata-se a síntese e caracterização desse novo catalisador, bem como estudos preliminares de catálise oxidativa com os hidrocarbonetos (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano, com objetivo de avaliar o perfil catalítico desse material.

### Resultados e Discussão

A síntese do catalisador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41-MnP foi realizada em 4 etapas: 1) Síntese das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>1</sup>; 2) Recobrimento da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com a MCM-41 seguindo metodologia adaptada de Cai *et al.*<sup>2</sup>; 3) Funcionalização do material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 com aminopropiltriethoxissilano (APTES); e 4) Imobilização da MnP no nanocompósito por ligação covalente.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Fig. 1a) mostram uma região mais densa (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) envolta por uma região menos densa (sílica MCM-41). A Fig. 1b mostra que a estrutura ordenada dos canais mesoporosos da MCM-41 é mantida.

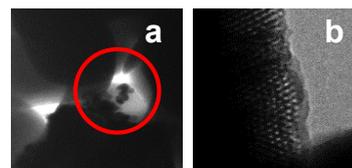


Figura 1. Imagens de MET: a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> envolta pela MCM-41 b) Estrutura ordenada da MCM-41

Nos estudos de catálise com os hidrocarbonetos, foi utilizado iodossilbenzeno (PhIO) como agente doador de oxigênio. O resultado para a catálise com (Z)-ciclo-octeno mostra um rendimento máximo, em tempo de reação de 24 h, de 57% para o produto ciclo-octenóxido, conforme demonstrou o monitoramento através de cromatografia gasosa. Na catálise oxidativa com ciclo-hexano, um substrato menos reativo, obteve-se 21% de produto ciclo-hexanol e 6 % de produto ciclo-hexanona em tempo de reação de 24 h. Para o ciclo-hexano, tais resultados mostram que o produto biomimético ciclo-hexanol é favorecido, sugerindo que há processo de recombinação de oxigênio similar ao processo que ocorre no P450.

Para ambos os hidrocarbonetos, (Z)-ciclo-octeno e ciclo-hexano, os rendimentos ligeiramente inferiores indicam que, provavelmente, os mesoporos não estão totalmente acessíveis (alta relação grupos aminopropil/ MnP no nanocompósito), impedindo que o substrato e o PhIO possam entrar pelo mesoporo e interagir com o sítio catalítico. O excesso de grupos aminopropil pode ainda promover parcial redução do Mn<sup>III</sup> comprometendo parcialmente a catálise.

### Conclusões

Os estudos preliminares revelam que o material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41-MnP, apesar de apresentar rendimentos inferiores ao esperado, provavelmente associado a acessibilidade dos sítios catalíticos, comporta-se, em termos de seletividade catalítica, de maneira similar ao P450.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, inct-INAMI e FAPESP

<sup>1</sup> Zhang, H; *et al.*; *Langmuir*. 2008, 24, 13748-13752.

<sup>2</sup> Cai, Q.; *et al.*; *Micropor. Mesopor. Mat.* 1999, 32, 1-15.