

Ferroporfirinossílicas como modelos do citocromo P450: relação entre estrutura, solvente e atividade catalítica

Élvio A. Campos^{1,2}(PQ), T. S. Minorin¹ (PG), L. P. B. Lovo¹ (PG), L. B. Bolzon¹ (PG), A. D. Q. Ferreira³, M. S. M. Moreira¹, R. B. Curi¹, O. R. Nascimento⁴, Yassuko Iamamoto¹ (PQ)*.

1. Departamento de Química da FFCLRP, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto-SP. 2. Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade 2550, 88046-900, Toledo-PR. 3. Faculdade de Paulínia, Rua Madre Maria Vilac 121, 130140-000 Paulínia-SP. 4. Instituto de Física de São Carlos, USP, 13560-250, São Carlos, SP.

Palavras Chave: FeP, P450, catálise biomimética

Introdução

Metaloporfirinas (MePs) sintéticas são usadas como modelo do citocromo P450, enzima que catalisa a oxidação de hidrocarbonetos em sistemas biológicos.¹ Neste contexto, o estudo de MePs em matrizes sólidas é muito promissor. A técnica sol-gel possibilita a obtenção de materiais nanoporosos com propriedades morfológicas nas vizinhanças do metal controláveis. Utilizou-se a 5,10,15,20-tetrapentafluorofenilporfirina ferro(III) (FeTFPP) e o dímero correspondente. Para comparação dois diferentes silanos foram ligados às FePs, aminopropil trietoxissilano (APTES) e aminopropilmetil dietoxissilano (APDES) levando a formação de FePS_a e FePS_b, respectivamente. Este trabalho relaciona as diferentes propriedades do sítio catalítico com o processo oxidativo biomimético.

Resultados e Discussão

A preparação desses materiais requer a formação de um monômero precursor (na qual 4-fenilimidazol é usado como catalisador básico), hidrólise e policondensação². Observamos que na síntese dos FePS_amono e FePS_bmono as bandas de UV-Vis se alteram pouco durante todo o processo sol-gel. Já no caso dos dímeros FePS_adim e FePS_bdim, observa-se um alargamento da banda Soret em 396 nm que indica distorções no macrociclo. As estruturas monoméricas e diméricas das FePs no interior da matriz foram confirmadas por espectroscopia de RPE e pela espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) que fornece informações da estrutura local de sistemas amorfos como estes. Pelas análises de BET verificou-se que o silano precursor influencia no diâmetro de poro do catalisador formado. O APDES pode estar levando a um aumento no diâmetro dos poros, uma vez que encontramos valores de >50 nm para FePS_bmono e 5,2 nm para a FePS_amono. Isto porque o APDES contém um grupo metil- e dois grupos etoxissilanos, portanto menos grupos hidrolisáveis, se comparados ao APTES, que contém três grupos etoxissilanos. De fato pela Tabela 1 observamos que para a oxidação do cicloexano em dicloroetano (DCE) o catalisador FePS_bmono (reação 3) apresenta o melhor rendimento de cicloexanol, se

comparado ao correspondente FePS_amono (reação 1).

Tabela 1. Hidroxilação do cicloexano pelo PhIO catalisada por FePS

reação	catalisador	solvente*	ol (%)	ona (%)
1	FePS _a mono	DCE	19	-
2	FePS _a mono	ACT	13	8
3	FePS _b mono	DCE	36	-
4	FePS _b mono	ACT	5	8
5	FePS _a dim	DCE	5	-
6	FePS _a dim	ACT	18	6
7	FePS _b dim	DCE	21	2
8	FePS _b dim	ACT	9	3

Condições: razão molar MeP:PhIO = 1:40, nMeP = $2,5 \times 10^{-7}$ mols, agitação orbital, T = 25°C, presença de O₂, rendimentos calculados baseados no PhIO de partida, ol = cicloexanol, ona = cicloexanona. *viscosidade (mPa.s; 20°C): ACT = 0,31 e DCE = 0,78.

Nas reações com DCE (1,3,5,7) observa-se seletividade para formação do álcool indicando que o mecanismo de recombinação de oxigênio está operando. Durante o processo ocorre formação das espécies metal-oxo de alta valência Fe^{IV}(O)Por⁺ e subsequente abstração de hidrogênio na gaiola de solvente. Quando ocorre colapso da gaiola, são desencadeados processos radiculares dando origem à formação de cicloexanona, o que provavelmente está ocorrendo nas reações 2,4,6 e 8 com acetona que é um solvente menos viscoso. O fato do solvente ser menos viscoso faz com que o tempo de vida da gaiola de solvente seja menor favorecendo escape dos radicais alquila. Todos os sistemas foram capazes de epoxidar eficientemente o (Z)-cicloocteno levando a rendimentos de epóxido variaram de 70% (FePS_{dim}) até 100% (FePS_{mono}). Os rendimentos foram pouco afetados pela natureza do sítio ativo, não importando o tamanho do poro.

Conclusões

Os resultados indicam que as FePSs, permitem por meio da utilização de diferentes silanos precursores na síntese via sol-gel, e solventes mais viscosos na reação catalítica, controlar o ambiente do sítio ativo e favorecer o processo de recombinação de oxigênio, atuando como bons catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq

¹ Mansuy, D.; Battioni, P. in *The Porphyrin Handbook* ; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds ; Academic Press, New York, **2000**, 4, 1.

² Franville A.C et al. *Proc. 3rd Int. Conf. f elem.*, **1997**, 527.

³ Lindsay Smith, J.R.; Iamamoto, Y.; Vinhado, F.S. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2006**, 252, 23.