

Funcionalização de Sílica Hexagonal Mesoporosa com metaloporfirinas: estrutura e catálise biomimética.

Lucas B. Bolzon* (PG), Fernanda C. de Queiroz (IC), Fabrício B. Zanardi (IC), Heide R. Airoldi (PG), Yassuko Iamamoto (PQ). *lucas.bolzon@gmail.com

Laboratório de Bioinorgânica, Departamento de Química, FFCLRP-USP, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901 Ribeirão Preto-SP.

Palavras Chave: metaloporfirina, SHM, caracterização, catálise biomimética, oxidação.

Introdução

As reações de oxidação de moléculas orgânicas, promovidas pelo citocromo P-450, são fundamentais para a vida e útil na indústria. Catalisadores sintéticos, como as metaloporfirinas (MePs) atuam como sistemas modelo.¹ É necessário nestes sistemas que os catalisadores possam ser reutilizados e reciclados sem perda de estabilidade. Desta maneira justifica-se a imobilização de MePs em matrizes estruturadas como as Sílicas Hexagonais Mesoporosas (SHM), que permite prevenir as reações intermoleculares, dimerização e/ou autodestruição oxidativa e promover a seletividade na formação de produtos. Além disso, os mesoporos da SHM tendem a gerar um microambiente que imita a ação enzimática do citocromo P-450.^{1,2}

A SHM foi funcionalizada com o cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de ferro (FeP) e de manganês (MnP). A síntese dos materiais é realizada de acordo com a metodologia proposta por Pinnavaia para SHM² e com adaptações introduzidas pelo grupo.³ Na preparação dos catalisadores utilizou-se como templates cadeias alquílicas de tensoativo com diferentes comprimentos (C₁₂ e C₁₆) para modular os tamanhos de poros obtendo-se assim FeP-SHM C₁₂, FeP-SHM C₁₆, MnP-SHM C₁₂ e MnP-SHM C₁₆. Neste trabalho as propriedades estruturais (DRX e BET/BJH) e catalíticas foram determinadas para se compreender os processos oxidativos no interior dos mesoporos.

Resultados e Discussão

As análises de DRX, e as de BET/BJH (Tabela 1 e Figura 1) apresentam o padrão dos materiais SHM. Observando a Tabela 1, percebe-se que os materiais C₁₆ possuem maiores valores de área superficial e diâmetro de poros que os materiais C₁₂.

Tabela 1. Propriedades estruturais dos MeP-SHM.

Catalisadores	2θ* (°)	d ₁₀₀ * (nm)	a ₀ * (Å)	A _S ** (m ² /g)	D _p ** (nm)	E _{Par} *** (nm)
FeP-SHM C ₁₂	2,2	4,1	4,7	465	2,4	2,3
FeP-SHM C ₁₆	2,0	4,4	5,1	835	4,1	0,9
MnP-SHM C ₁₂	1,7	5,2	6,0	493	3,9	2,1
MnP-SHM C ₁₆	1,8	4,8	5,5	704	5,1	0,5

* Parâmetros obtidos por DRX. Os espaçamentos interplanares d₁₀₀ foram determinados pela fórmula $n\lambda = 2d_{100} \sin \theta$ e a distância repetida entre os centros de poros (a₀) da estrutura hexagonal é calculada pela equação $a_0 = 2d_{100} \sqrt{3}$.

** A área superficial (A_S) e o diâmetro de poro (D_p) foram obtidos da análise de BET/BJH.

*** A espessura da parede (E_{Par}) é calculada pela subtração de D_p do a₀.

Os dados de DRX (Tabela 1 e Figura 1) apresentam picos *hk0* na região de baixo-ângulo (1-2°),² e destaca-se que a largura e intensidade dos

picos são mais definidos para os sistemas de MnP-SHM (Figura 1a), indicando uma menor perturbação na estrutura em relação à FeP-SHM.

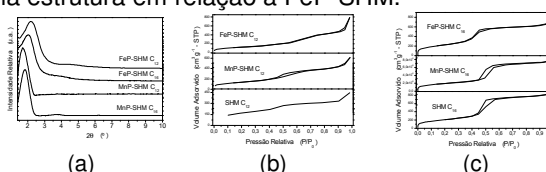


Figura 1. (a) DRX; (b) e (c) BET/BJH dos materiais.

De acordo com a interpretação de Pinavaia² os dados de BET/BJH (Figura 1b e 1c) os materiais SHM C₁₆ possuem uma maior histerese na região de 0,2-0,7 de pressão relativa (P/P₀), (mesoporosidade confinada),² fato dependente do maior tamanho do poro, que por sua vez inerente ao comprimento da cadeia alquílica de tensoativo. Já na região de 0,7-1,0 de P/P₀, referente às lacunas nos agregados não-cristalinos e aos contatos entre as partículas (mesoporosidade textural),² a histerese é mínima se comparada aos sistemas SHM C₁₂, fato corroborado pela menor espessura da parede para SHM C₁₆ (Tabela 1).

Os materiais foram testados em reações de oxidação do (Z)-cicloocteno e do cicloexano, usando como oxidantes o iodossilbenzeno (PhIO). Com o (Z)-cicloocteno, observou-se altos rendimentos de epoxidação (100%, exceto para FeP-SHM C₁₂ que atingiu 85%) indicando que espécies ativas Fe^V(O)P⁺ ou Fe^V(O)P e Mn^V(O)P são formadas no interior dos mesoporos da SHM. Em 10 ciclos de reação, MnP-SHM C₁₂ alcançou um alto número de turnover (903), indicando alta estabilidade.

Na oxidação do cicloexano com MnP-SHM os rendimentos foram de 31 a 37% e a seletividade de C_{0i}/C_{0na} foi de 4,4 a 4,6, superiores à MnP em solução que alcançou o rendimento de 30% e a seletividade de 2,5.

Conclusões

Os resultados de DRX, BET/BJH e de catálise demonstram que os sítios ativos no interior dos mesoporos favorecem o mecanismo de recombinação de oxigênio conforme ocorre no citocromo P-450.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e a FAPESP.

¹ Ortiz de Montellano, P. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 932.

² Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068.

³ Airoldi, H. R.; Lucas B. Bolzon L. B.; Granado, J. G.; Zanardi, F. B.; Iamamoto, Y. Resumos da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2010.