

Efeito do ligante porfirínico na extensão de imobilização de metaloporfirinas em peneiras moleculares do tipo MCM-41 e atividade catalítica

Douglas L. Silva (IC)^{1*}, Fernanda C. de Queiroz (IC)¹, Fabricio B. Zanardi (IC)¹, Luciana de P. B. Lôvo (PQ)², Yassuko Iamamoto (PQ)¹

¹ Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Avenida Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto, SP.

² Centro Universitário Barão de Mauá, Rua Ramos de Azevedo, 423, Ribeirão Preto, SP.

*e-mail: douglasluisdasilva@gmail.com

Palavras Chave: metaloporfirinas, oxidações catalíticas, MCM-41, PhIO

Introdução

Catalisadores sintéticos, como as metaloporfirinas (MePs) atuam como sistemas modelo de citocromo P-450¹. É necessário nestes sistemas que os catalisadores possam ser reutilizados e reciclados²⁻⁴. Uma das estratégias têm sido imobilizar a MeP em suportes sólidos⁵, como a MCM-41 (peneira molecular mesoporosa). A MCM-41 é uma peneira molecular com poros de tamanhos bem definidos que podem variar de 15 a 100 Å e as porfirinas podem se encaixar dentro dos poros. Esses poros são de grande importância para que ocorra uma maior seletividade e um melhor resultado catalítico, pois tendem a gerar um microambiente que imita a ação enzimática do citocromo P-450^{1,2}. MeP-MCM-41 constituem-se em sistemas catalíticos bioinspirados adequados para o estudo de metabolismo de drogas.

Resultados e Discussão

Imobilização de MePs em MCM-41: uma suspensão de MCM-41 em metanol contendo a MeP foi submetida a agitação magnética por 24 hs à temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado com metanol. A quantidade de MeP que ficou ancorada na MCM-41 foi determinada por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Tabela 1. Valores obtidos de extensão de imobilização de MePs em MCM-41.

MeP	Extensão de imobilização (mols MeP/g MCM-41)
1. Fe(TMePy)-MCM41	$8,11 \times 10^{-4}$
2. Mn((TMePy)-MCM41	$8,27 \times 10^{-4}$
3. Fe(TF4MAPP)-MCM41 ^[2]	$1,75 \times 10^{-7}$
4. Mn(TF4MAPP)-MCM41 ^[2]	$1,90 \times 10^{-7}$

Observando os valores de extensão de imobilização obtidos, a quantidade de MePs contendo grupos metilpiridís (1 e 2) por grama de MCM-41 é bem maior comparando-se com as MePs contendo grupos trimetilamônio (3 e 4), considerando-se que as quantidades de MeP utilizadas foram as mesmas, esta variação foi atribuída à diferenças

nos diâmetros moleculares das mesmas, 1 e 2 são cerca de 15 Å, 3 e 4 apresentam cerca de 17 Å. Provavelmente essa diferença fez com que a quantidade de MePs 1 e 2 fossem adsorvidas na MCM-41 em maior quantidade do que em 3 e 4. Um outro fator a ser considerado seria a maior afinidade apresentada dos grupos metilpiridís pelo suporte MCM-41.

Reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno catalisadas por esses materiais foram realizadas e estão listadas na tabela abaixo.

Tabela 1. Rendimento catalítico

Catalisador	Cicloocteno Epóxido, %
1. Fe(TMePy)-MCM41	71
3. Fe(TF4MAPP)-MCM41 ^[2]	75

Os resultados preliminares indicam que a oxidação é comparável para os catalisadores FeP, apesar da diferença na extensão de imobilização.

Conclusões

Os resultados comprovam que o diâmetro molecular e a afinidade da MeP pelo suporte MCM-41 afetam diretamente na extensão de imobilização com possibilidades de resultados promissores para utilização em catálise biomimética em estudos de metabolismo de fármacos e pesticidas..

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES.

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

² K. Iwanami, T. Sakakura and H. Yasuda, *Catal. Commun.* **10** (2009) 1990.

³ P.R. Cooke and J.R.L. Smith, *Tetrahedron Letters* **33** (1992) 2737.

⁴ H. Nur, H. Hamid, S. Endud, H. Hamdan and Z. Ramli, *Materials Chemistry and Physics* **96** (2006) 337.

⁵ G. Simonneaux, P.L. Maux, Y. Ferrand and J.R. Berthelot, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2212.