

Metaloportirina imobilizada em nanocompósito magnético para aplicação em catálise biomimética

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

*douglasluisdasilva@gmail.com

Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Av. Bandeirantes, 3900. Monte Alegre, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Palavras Chave: nanocompósitos magnéticos, metaloporfirinas, catálise biomimética.

Introdução

Atualmente, destina-se um grande enfoque a catalisadores suportados em magnetita, uma vez que tais materiais são sustentáveis, de fácil preparo e que permitem posterior modificação com outras matrizes inorgânicas. Em particular, o recobrimento de nanopartículas de magnetita com sílica viabiliza a imobilização de complexos metálicos, possibilitando, ainda, que o catalisador possa ser facilmente separado e recuperado por decantação magnética.

Assim, o presente estudo teve por objetivo a síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2-FeP$ (FeP= cloreto de *tetrakis*(pentafluorofenil)porfirinaferro(III)) e sua aplicação em catálise biomimética do citocromo P450 na oxidação de hidrocarbonetos.

Resultados e Discussão

Os nanocompósitos magnéticos foram preparados a partir de nanopartículas de Fe_3O_4 por processo solvotérmico utilizando irradiação por micro-ondas¹. As análises de MEV revelam a obtenção de nanopartículas predominantemente esféricas de diâmetro ~100 nm, com morfologia uniforme (Fig. 1 A). Já as análises por MET indicam que o primeiro (Fig. 1 B) e o segundo recobrimento com sílica (Fig. 1 C) foram efetivos.

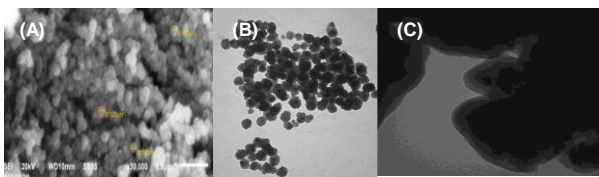


Figura 1. Micrografias de MEV da amostra Fe_3O_4 (A) e micrografias de MET $Fe_3O_4@nSiO_2$ (B) $Fe_3O_4@mSiO_2FeP$ (C).

O esquema de síntese do nanocompósito é ilustrado a seguir, Fig.2.

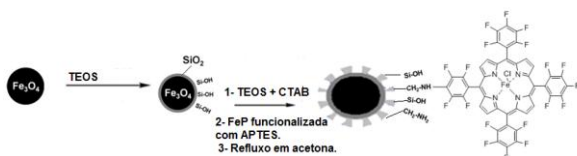


Figura 2. Síntese do nanocompósito magnético.

Verificou-se que o potencial ζ do $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2-FeP$ em pH ácido é mais positivo (Fig. 3), provavelmente devido à presença de grupos NH_2 do APTES. Comparando-se os valores de potencial ζ do $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2-FeP$ em relação ao $Fe_3O_4@nSiO_2$ na faixa de pHs básicos, observam-se valores mais negativos para o segundo (Fig 3, em vermelho). Provavelmente FeP ancorada no catalisador, esta atenuando a desprotonação dos grupos hidroxila.

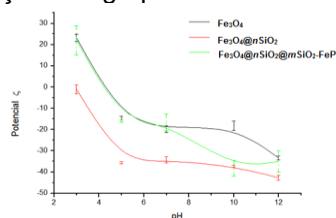


Figura 3. Curva de potencial ζ vs. pH.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes catalíticos frente à oxidação biomimética do ciclohexano. Os rendimentos da reação foram de 17% de C-ol e 4% de C-ona em 1 h. O rendimento aumentou para 77% de C-ol e 22% de C-ona em 24 h. Estes resultados preliminares apresentam uma seletividade ao C-ol com rendimentos satisfatórios, indicando um comportamento biomimético.

Tabela 1. Oxidação do ciclohexano^a com iodosilbenzeno e FeP imobilizada durante 24 h

Catalisador	C-ol (%) ^b	C-ona (%) ^c
SiO_2-FeP^d	77 (17)*	22 (5)*
Controle ^e	2,0	-

a – Condições de reação: 1:10 (FeP: PhIO); FeP= $5,0 \times 10^{-2}$; 200 μ L de ciclo-hexano; 2 μ L bromobenzeno; b – ciclo-hexanol; c- ciclo-hexanona;

d - $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2FeP$; e - nanocompósito sem imobilização da porfirina com substrato e PhIO.

* Valores referentes para 1 h de reação

Conclusões

O nanocompósito foi obtido com êxito, apresentando eficiência em mimetizar o comportamento do citocromo P450. Ensaio catalíticos com o substrato (Z)-ciclo-octeno são necessários para melhor avaliação da atividade catalítica e acessibilidade aos sítios de reação do nanocompósito.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, inct-INAMI e FAPESP.

¹ Zhang, H. et al.; *Langmuir* 2008, 24, 13748-13752.