

Relações de Estrutura-Reatividade para Monoânions de Monoésteres de Fosfato. Estrutura de Raio-X do 2-(2'-imidazolil)fenil fosfato.

Elisa S. Orth (IC)*, Tiago A. S. Brandão (PG), Adailton J. Bortoluzzi (PQ) e Faruk Nome (PQ).
elisaorth@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC

Palavras Chave: Ésteres de Fosfato, Raios-X, Reatividade.

Introdução

A transferência do grupo fosforila de monoésteres de fosfato possui um papel central em diversos processos biológicos. As reações são facilitadas pela participação de um eletrófilo, um metal ou catalisador ácido-geral, que auxilia na expulsão do grupo de saída. Modelos de catálise ácido-geral intramolecular têm sido uma forma atraente de promover uma alta eficiência catalítica com uma compreensão química clara dos processos que ocorrem nos sistemas enzimáticos.¹

Nesse trabalho foi resolvida a estrutura de raios-X do 2-(2'-imidazolil)fenil fosfato (IMPP) e construída a primeira relação linear entre comprimentos de ligações e os pK_a dos respectivos fenóis de diferentes monoésteres de fosfato.

Resultados e Discussão

Monocristais incolores do IMPP foram obtidos da precipitação lenta da espécie bipolar em metanol aquoso. Na **Figura 1** está apresentada a estrutura de raios-X do IMPP, onde o aspecto mais interessante é a torção entre os planos dos anéis fenílico e imidazol de 37°.

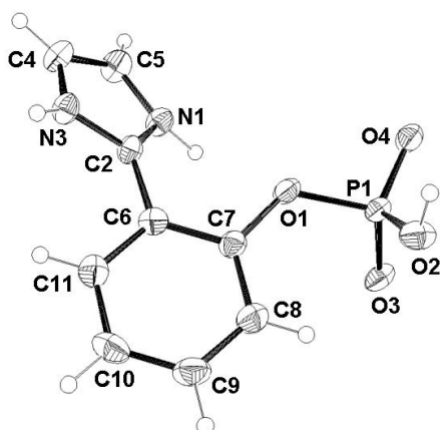


Figura 1. Estrutura molecular do IMPP.

Na **Figura 2** estão ilustradas as diferentes relações lineares entre os comprimentos das ligações C-O_{fenol} e P-O_{fenol} versus o pK_a dos respectivos fenóis de diferentes sais monovalentes de monoésteres de

fosfato obtidos no CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center).

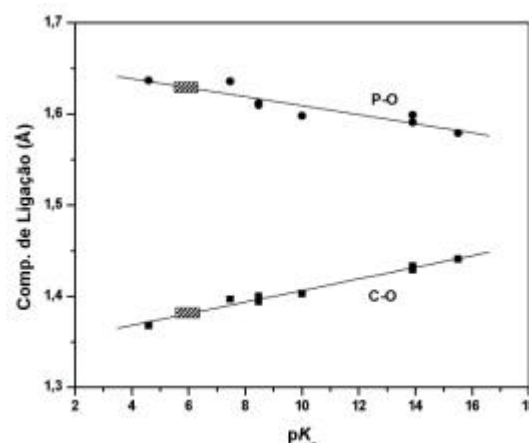


Figura 2. Correlações entre os comprimentos de ligações C-O_{fenol} e P-O_{fenol} versus o pK_a do grupo de saída de diferentes monoésteres de fosfato. Regiões hachuradas indicam os comprimentos de ligação no IMPP.

A comparação entre a estrutura do IMPP e de seu análogo 2-(2'-hidroxifenil)imidazol² demonstrou que durante a transferência do grupo fosforila de IMPP, o anel imidazólico deve rotacionar sobre a ligação C2-C6 facilitando a transferência do próton do átomo de N1 para o átomo de O1, que por sua vez auxilia intramolecularmente a quebra da ligação P1-O1. A extrapolação dos comprimentos de ligações C7-O1 e P1-O1 com a relação linear mostrada na **Figura 2** indica que o pK_a do grupo de saída fica em torno de 6 (regiões hachuradas), o que equivale a uma catálise ácido-geral intramolecular de aproximadamente 10⁴ vezes para a transferência do grupo fosforila para uma molécula de água.

Conclusões

Esses resultados demonstram o potencial da catálise intramolecular envolvendo ligações de hidrogênio.¹ Além disso, a estrutura de IMPP é a primeira resolvida para um éster de fosfato apresentando essas características.

Agradecimentos

¹ Kirby, A.J.; Dutta-Roy, N.; Silva, D.; Goodman, J.M.; Lima, M.F.; Roussev, C.D. e Nome, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7033.

² Foces-Foces, C.; Llamas-Saiz, A.L.; Claramunt, R.M.; Cabildo, P. e Elguero, J. *J. Mol. Struct.* **1998**, *400*, 193.