

Enzimas artificiais: reação de ácido polihidroxâmico com ésteres de acila

Elisa S. Orth (PG)*, Renata S. Mello (PG), Bruno S. Souza (PG) e Faruk Nome (PQ).
elisaorth@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC

Palavras Chave: polímeros, enzimas, hidroxâmico.

Introdução

As reações de transferência de grupo acila estão presentes em diversos processos biológicos e industriais mediados por enzimas. Com o crescente interesse em encontrar métodos mais brandos para realizar estas reações, vem-se estudando a possibilidade de introduzir sítios ativos em macromoléculas, para obter enzimas artificiais formadas por polímeros com grupos funcionais específicos ancorados em sua cadeia.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito catalítico do ácido polihidroxâmico (PHA) na hidrólise dos ésteres 4-NO₂ aspirina (NO₂-AAS), 1-acetóxi-2-ácido naftóico (1-Ac), 2-acetóxi-1-ácido naftóico (2-Ac) e 3-acetóxi-2-ácido naftóico (3-Ac), Figura 1.

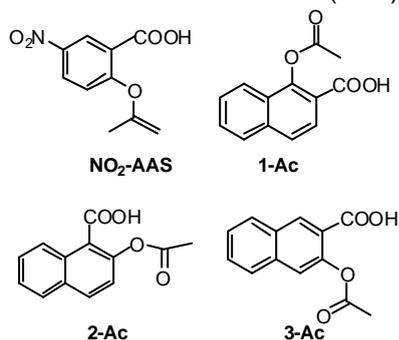


Figura 1

Resultados e Discussão

O PHA, sintetizado² a partir da poli(acrilamida) com peso molecular 1500 g/mol, contém aproximadamente 56% de grupos de ácido carboxílico e 44% de ácido hidroxâmico, sendo este último detentor do efeito α^3 . Os ésteres foram sintetizados a partir da reação dos respectivos hidróxi ácidos com anidrido acético⁴. As reações foram acompanhadas entre 300-400 nm, dependendo do substrato, por espectrofotometria UV/VIS a 25°C, em solução aquosa, pH 8.

Na Figura 2 está apresentado o efeito catalítico do PHA, e pode ser observada uma dependência linear da constante de velocidade com a concentração do polímero, com um efeito maior para 1-Ac.

Comparando os valores de k_{obs} com as constantes de velocidade para as reações em água³, observam-se efeitos catalíticos superiores a 10².

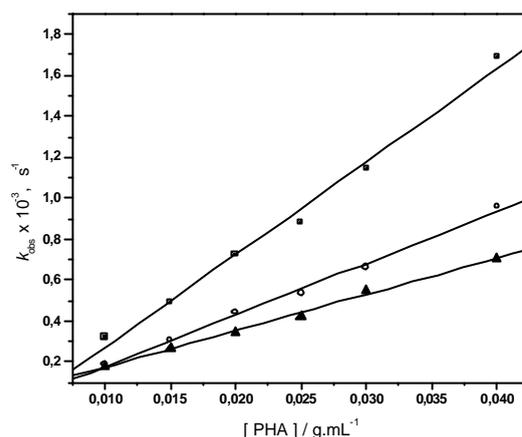


Figura 2. Valores de k_{obs} em função da [PHA], a 25,0°C, pH 8 para (●) 1Ac, (○) 2Ac e (▲) 3Ac.

Estudou-se também a reação da 4NO₂ com PHA (0,02g/mL, pH 8 e 25°C), observando-se uma eficiência catalítica na ordem de 10⁴, quando comparada com a reação apenas em água.

Propõe-se que a catálise observada nesta reação envolve ataque nucleofílico do grupo hidroxamato que pode ser assistido intramolecularmente pelo grupo carboxilato do substrato ou pelos grupos acrilatos presentes no polímero.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a preparação de enzimas artificiais a partir de polímeros que contenham grupos reativos em sua estrutura, é viável e permite obter bons catalisadores para uma variedade de processos, podendo acelerar as reações de transferência de grupo acila por um fator de até 10⁴ vezes. Substratos que contribuem via catálise básica intramolecular, permitem prever a necessidade de outros grupos no polímero.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, PRONEX, FINEP e UFSC.

¹ Suh, J.; Haa, S.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10088.

² Isikver, Y.; Saraydin, D.; Sahiner, N. *Polym. Bull.* **2001**, *47*, 71.

⁴ Yale, H.L. *Chem. Rev.* **1943**, *33*, 209.

³ Bergeron, R. J.; Wiegand, J; Wollenweber, M, McManis, J. S.; Algee, S. E.; Ratliff-Thompson, K. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 1575.