

Funcionalização combinatorial de polietilenoimina

Juan Ricardo¹ (PG)*, José Carlos Gesser¹ (PQ), Josiel Barbosa Domingos¹ (PQ)

¹ Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina.

*juan@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: synzymes, PEI, funcionalização, derivatização, *p*-nitrofenil acetato.

Introdução

Enzimas são um grupo de substâncias orgânicas de natureza proteica com atividade intra ou extracelular que têm funções catalisadoras. Porém, existem algumas limitações para seu uso em catálise de processos químicos em laboratório tais como: alta temperatura, variação de pH, estabilidade em solventes orgânicos e baixa seletividade, entre outras. Por isso, numerosas tentativas têm sido feitas para preparar polímeros sintéticos com atividade catalítica mimetizando enzimas que não sofram dessas limitações.¹ As enzimas miméticas são chamadas de synzymes. Um polímero bastante usado para geração de synzymes é o polietilenoimina (PEI).¹ Sabe-se que a derivatização do mesmo com grupos nucleofílicos gera um polímero com grande potencial catalítico, principalmente, na hidrólise de nitrofenil ésteres.¹

Resultados e Discussão

Para a obtenção do polímero biomimético, foi usado o método de funcionalização combinatorial² usando agentes acetilantes e dodecilantes. Foi gerado bibliotecas com diferentes relações estequiométricas para o agente acilante (0 a 2 eq.) e agente alquilante (0 à 1,5 eq.) conforme exemplo da figura 1.

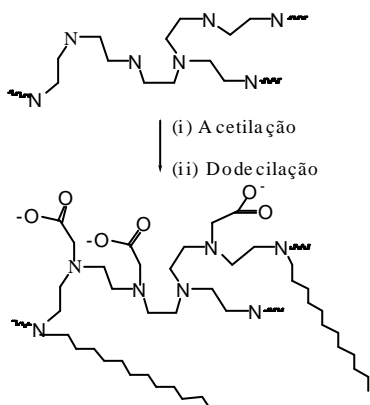


Figura 1. Exemplo de PEI derivatizado com agentes acetilantes e dodecilantes.

A variação de grau de acetilação *versus* dodecilação gerou 96 bibliotecas. Essas bibliotecas foram testadas, usando métodos cinéticos para detectar as mais eficientes na hidrólise de *p*-nitrofenil acetato (pNPA) gerando *p*-nitrofenol. As reações

ocorreram em tampão TRIS 375 mM em pH próximo de 7,40 a uma temperatura de 35 °C.

A hidrólise de pNPA pelas synzymes foi acompanhada na região de 404 nm, onde há grande absorção do produto *p*-nitrofenol nesse pH. Os resultados cinéticos podem ser observados no gráfico em 3D da figura 2.

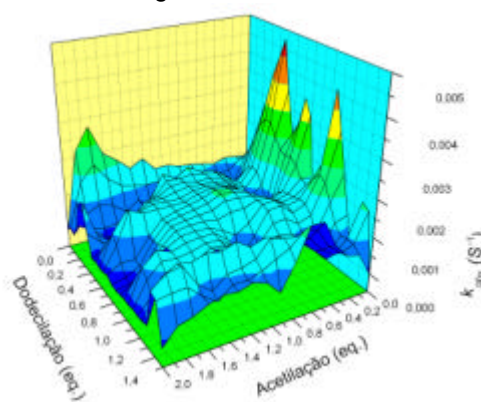


Figura 2. Gráfico 3D das velocidades de reação da hidrólise do pNPA *versus* graus de derivatização do PEI.

A biblioteca que obteve maior êxito na hidrólise do pNPA foi a A4, sendo esta alquilada com 0,45 equivalentes de reagente dodecilante e 0 equivalente de reagente acetilante com uma constante de velocidade de $4,95 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, enquanto que para o PEI não derivatizado a velocidade observada foi $8,98 \times 10^{-4}$, cerca de 6 vezes maior, considerando que a velocidade de hidrólise do acetato de *p*-nitrofenila em meio aquoso e na ausência de PEI é ainda maior: $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. A biblioteca A4, portanto, será estudada sob condições de Michaelis-Menten para comparação com modelos biológicos conhecidos.

Conclusões

O PEI derivatizado se mostrou eficiente na hidrólise do pNPA. A biblioteca de maior êxito foi a A4 numa constante cinética de $4,95 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 6 vezes maior que para o PEI não derivatizado. Essa biblioteca, portanto, será melhor estudada.

Agradecimentos

CAPES, UFSC e LACBIO.

- 1) Klotz, I.; Royer, G. e Scarpa, I. *Proc. Nat. Acad. Sciences.* **1971**, 68, 263.
- 2) Hollfelder, F.; Kirby, A. e Tawfik, D. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5866.