

# Estudos cinéticos de reações de desacilação e desfosforilação com imidazol

Eduardo H. Wanderlind (IC)\*, Elisa S. Orth (PG), Michelle Medeiros (PG) e Faruk Nome (PQ)  
[eduardo\\_wanderlind@hotmail.com](mailto:eduardo_wanderlind@hotmail.com).

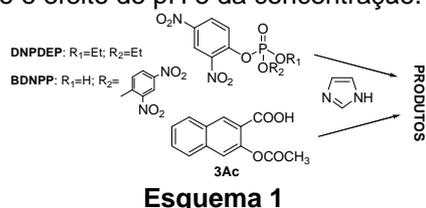
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: deacilação, desfosforilação, imidazol.

## Introdução

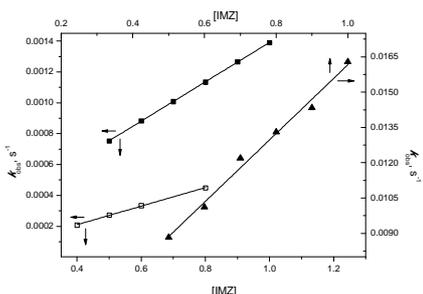
As reações de desacilação e desfosforilação estão presentes em diversos processos biológicos<sup>1</sup> e a mimetização e a compreensão mecânica dessas reações tem sido de crescente interesse.<sup>2</sup>

O objetivo desse trabalho foi estudar as reações do imidazol, **IMZ**, com bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato (**BDNPP**), dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (**DNPDEP**) e 3-acetóxi-2-ácido naftóico (**3Ac**) (**Esquema 1**), avaliando o efeito do pH e da concentração.



## Resultados e Discussão

Os estudos cinéticos foram realizados em um espectrofotômetro de UV-Vis a 25°C. O efeito da concentração do **IMZ** foi avaliado, **Figura 1** e mostrou uma dependência linear com  $k_{obs}$ , indicando que apenas uma molécula de **IMZ** está envolvida nas reações. Ainda o ajuste linear pela **Eq.1** permitiu obter os valores de  $k_{IMZ}$ , **Tabela 1**.



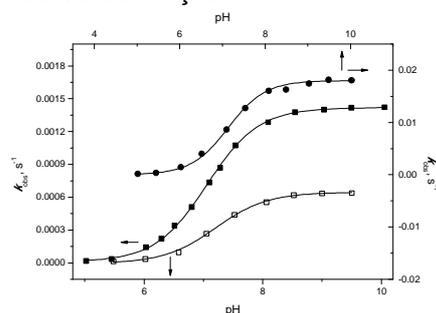
**Figura 1.** Constantes de velocidade para as reações de **BDNPP** (■), **DNPDEP** (●) e **3Ac** (□) com **IMZ**, pH 9,0, 25°C e  $\mu=1,0$ .

$$k_{obs} = k_0 + k_{IMZ} [IMZ] \quad 1$$

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH} [OH] + k_{IMZ} [IMZ] \chi_{IMZ} \quad 2$$

O efeito do pH, apresentado na **Figura 2** mostrou que a forma neutra do **IMZ** é a mais reativa ( $pK_a=7,0$ ), sendo que há grande incremento da  $k_{obs}$  com a desprotonação do imidazol.

Os dados da **Figura 2** foram ajustados pela **Eq. 2**, que considera as reações da água ( $k_0$ ), do hidróxido ( $k_{OH}$ ) e do **IMZ** ( $k_{IMZ}$ ), **Tabela 1**. Os valores de  $k_{IMZ}$  obtidos pelo perfil de pH concordam com os obtidos pelo perfil de concentração.



**Figura 2.** Constantes de velocidade em função do pH para a reação de **BDNPP** (■), **DNPDEP** (●) e **3Ac** (□) com **IMZ** 1,0M, 25°C e  $\mu=1,0$ .

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos obtidos para reação do **BDNPP**, **DNPDEP** e **3Ac** com **IMZ**.

	$k_0, s^{-1}$	$k_{OH}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{IMZ}, M^{-1}s^{-1}$
<b>BDNPP</b>	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,92 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-3}$
<b>DNPDEP</b>	$8,0 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-2}$
<b>3Ac</b>	$4,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-4}$

Os resultados mostram incrementos na  $k_{obs}$  de até  $10^4$  e  $10^2$  vezes para as reações de desfosforilação e desacilação, respectivamente, quando comparados com as reações em água ( $k_0$ ). A contribuição do termo  $k_{OH}$  é pequena na faixa de pH estudado já que  $[OH] < 10^{-4}$  M.

## Conclusões

As reações estudadas apresentam incrementos na  $k_{obs}$  de até  $10^4$  vezes, comparados com a reação da água. As reações podem ocorrer com um ataque no centro eletrofílico (i) direto pelo **IMZ** ou (ii) pela água, mediada por uma catálise básica geral de um **IMZ**.

## Agradecimentos

CNPq, PRONEX, FAPESC e UFSC

<sup>1</sup> Williams, N.H.; Takasaki, B.; Wall, M. e Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 485.

<sup>2</sup> Orth, E.S.; Brandão, T.A.S.; Milagre, H.M.S.; Eberlin, M.N.; Nome, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2436.