

Ativação Eficiente da Água na Hidrólise de Ésteres de Fosfato

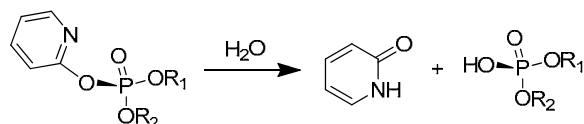
Michelle Medeiros (PG), Pedro S. M. Oliveira (PG), Tiago A. S. Brandão (PQ) e Faruk Nome (PQ).
 qmcmichelle@yahoo.com.br

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

Palavras Chave: ésteres de fosfato, hidrólise, catálise.

Introdução

A catálise enzimática envolve múltiplas facetas. Na hidrólise de ésteres de fosfato, mesmo na ausência de metais, as enzimas podem ativar uma molécula de água produzindo catálise básica-geral eficiente. Isso envolve o arranjo espacial preciso de cadeias laterais da estrutura enzimática, mas ocorre, de fato, por meios ainda muito pouco compreendidos. Neste trabalho, as reações de hidrólise dos triésteres de fosfato **DEPP**, **MDPP** e **TPP** são descritas e fornecem, diferente de outros modelos enzimáticos, uma hipótese plausível para essa ativação.



DEPP: R_1 e R_2 =Et

MDPP: R_1 =2-OHPy e R_2 =Me

TPP: R_1 e R_2 =2-OHPy

Resultados e Discussão

As velocidades das reações de hidrólise foram seguidas pela formação do produto 2-piridona utilizando espectroscopia UV-Vis. A **Figura 1** mostra o efeito do pH sobre as k_{obs} dessas reações. Esses dados concordam com as curvas teóricas, obtidas pelo ajuste não-linear com a **Eq. 1**. Esta considera que k_{obs} depende das reações de hidrólise espontânea (k_0) e alcalina (k_{OH}) do substrato neutro, e das reações espontânea (k_H) e catalisada por ácido (k_{2H}) da espécie monocatônica (**Tabela 1**).

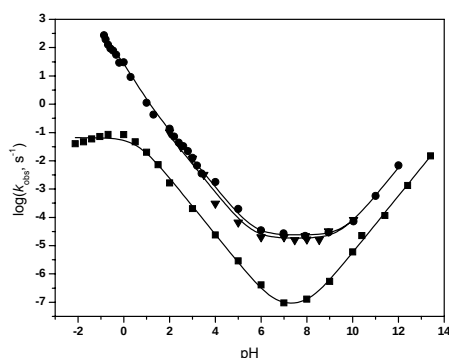


Figura 1. Perfil de pH para as reações de hidrólise de **TPP**(●) e **MDPP**(▼) a 25°C; e **DEPP**(■) a 45°C.

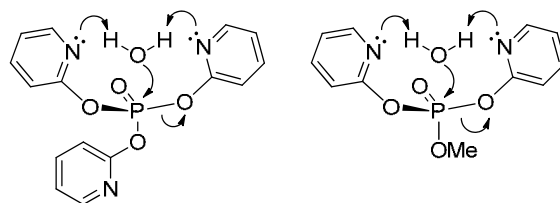
$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[OH] + k_H\chi_H + k_{2H}\chi_H[H^+] \quad (1)$$

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste não-linear dos dados cinéticos da **Figura 1**.

	TPP	MDPP	DEPP
k_0, s^{-1}	$2,35 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-5}$	$6,91 \times 10^{-8}$
$k_{OH}, M^{-1}s^{-1}$	$5,72 \times 10^{-1}$	$6,39 \times 10^{-1}$	$5,73 \times 10^{-2}$
k_H, s^{-1}	20,1	4,04	$6,59 \times 10^{-2}$
$k_{2H}, M^{-1}s^{-1}$	35,3	-	-
pK_a^H	-0,2	0,2	0,2

As reações de hidrólise de **TPP** em pH neutro apresentaram um efeito isotópico elevado para o solvente, $k_{H_2O}/k_{D_2O} = 3$. O inventário de prótons mostra que esse valor é produzido por 2 ou 3 prótons no estado de transição. Esses prótons provêm da água envolvida na hidrólise, visto a ausência de hidrogênios mais ácidos nos substratos. Posteriormente, observou-se que as constantes de velocidade para a hidrólise de **TPP** e **MDPP** foram similares, mas muito superiores a observada para **DEPP**. Essas observações sugerem que **TPP** e **MDPP** utilizam um caminho reacional comum, que envolve dois grupos piridínicos em pH neutro que auxiliam o ataque nucleofílico da água no átomo de fósforo (**Esquema 1**).¹



Esquema 1

Conclusões

Os dois grupos piridínicos em **TPP** e **MDPP** atuam, na direção da coordenada de reação, “retirando” prótons da água e aumentando a nucleofilicidade do átomo de oxigênio. Esse mecanismo justifica um incremento em k_{obs} de aproximadamente 10^8 vezes em relação à hidrólise de dialquil aril fosfatos² e pode ser prontamente aplicado para explicar a eficiência catalítica de hidrolases.

Agradecimentos

INCT-Cat, CAPES, CNPq e UFSC.

¹ A. J. Kirby, M. Medeiros, P. S. M. Oliveira, T. A. S. Brandão, F. Nome, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 8475.

² S. A. Khan, A. J. Kirby, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 1172.