

Utilização de um polímero contendo os grupos funcionais hidroxâmicos e carboxílicos como modelo mimético na clivagem de ésteres de fosfato.

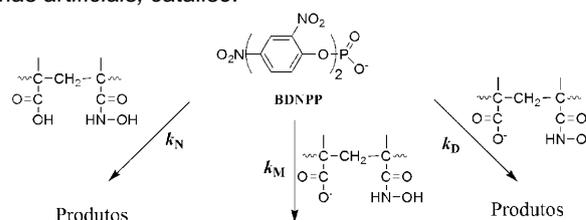
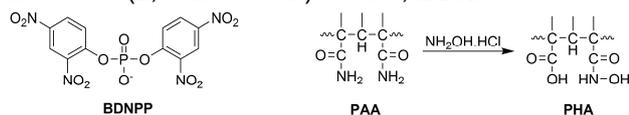
Renata S. Mello (PG)*, Elisa S. Orth (PG) e Faruk Nome (PQ). renata_qmc@hotmail.com

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

Palavras Chave: ésteres de fosfato, ácidos hidroxâmicos, enzimas artificiais, catálise.

Introdução

Reações de hidrólise e substituição nucleofílica em ésteres de fosfato têm sido extensivamente estudadas, já que estão envolvidas em vários processos biológicos.¹ Devido à alta reatividade exibida pelos ácidos hidroxâmicos, seu efeito na clivagem de ésteres de fosfato tem sido objeto de muitos estudos.^{1,2} Neste trabalho, um polímero (PHA) contendo os grupos funcionais ácido hidroxâmico e ácido carboxílico foi preparado com o objetivo de avaliar sua reatividade na reação de clivagem do diéster bis(2,4-dinitrofenil) fosfato, **BDNPP**.



Esquema 1

$$k_{obs} = k_o + k_N x_{COOH} x_{NHOH} + k_M x_{COO} x_{NHOH} + k_D x_{COO} x_{NHO} \quad (1)$$

Tabela 1. Parâmetros cinéticos das reações do **BDNPP** com **PHA** a 25,0 °C.

	Constantes	10 t _{1/2}
k _o , s ⁻¹	2,9x10 ⁻⁷	9 meses
k _N , s ⁻¹	8,0x10 ⁻³	8 dias
k _M , s ⁻¹	4,0x10 ⁻⁵	1 dia
k _D , s ⁻¹	3,0x10 ⁻⁴	4 horas
pK _{a1}	6,1	
pK _{a2}	9,2	

Resultados e Discussão

O polímero **PHA** foi obtido a partir da funcionalização da poli(acrilamida) (PAA) com os grupos funcionais ácido hidroxâmico e ácido carboxílico.³

O estudo cinético foi realizado em um espectrofotômetro de UV/VIS a 25°C, em meio aquoso. A reação foi acompanhada em diferentes pHs e as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) foram calculadas em 400nm. Na **Figura 1** estão representados os dados de k_{obs} em função do pH para as reações estudadas, que foram ajustados pela **Eq. 1** de acordo com o **Esquema 1**. Os parâmetros determinados estão na **Tabela 1**.

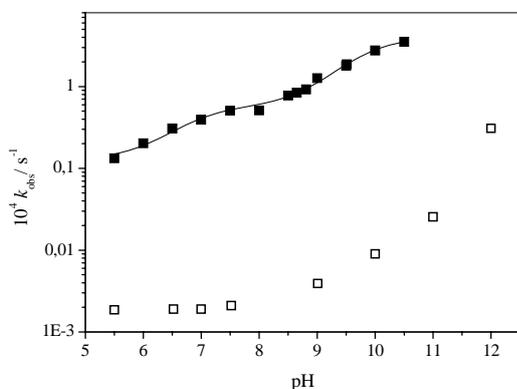


Figura 1. Perfil de pH para a reação do **BDNPP** (4x10⁻⁵ M) com H₂O (□)⁴ e com **PHA** 0,013M (■), a 25 °C. A linha teórica foi traçada utilizando a **Eq. 1**.

Na região de maior pH, a constante de velocidade da reação é cerca de 10³ vezes maior do que a hidrólise espontânea do **BDNPP**, o que significa que o tempo da reação decresce de 1 mês para 5 horas, quando o **PHA** está presente. Na faixa ácida de pH, os efeitos são ainda maiores e o tempo de reação reduz de cerca de 1 ano para 1 dia.

Conclusões

O polímero **PHA** acelerou a reação de hidrólise do **BDNPP** apresentando uma constante de velocidade de aproximadamente 10³ vezes maior do que a hidrólise espontânea do éster, o que sugere que o **PHA** tem potencial para mimetizar enzimas.

Agradecimentos

CNPq, PRONEX, FAPESC, INCT-Catálise e UFSC.

¹ Orth, E. S.; da Silva, P. L. F.; Mello, R. S.; Bunton, C. A.; Milagre, H. M. S.; Eberlin, M. N.; Fiedler, H. D.; Nome, F., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, (14), 5011

² Silva, M.; Mello, R. S.; Farrukh, M. A.; Venturini, J.; Bunton, C. A.; Milagre, H. M. S.; Eberlin, M. N.; Fiedler, H. D.; Nome, F., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, (21), 8254-8260.

³ Domb, A. J.; Cravalho, E. G.; Langer, R., *J. Pol.Sci. A* **1988**, *26*, 2623.

⁴ Bunton, C. A.; Farber, S. J. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, (4), 767.