

Catálise micelar em reações de desfosforilação com grupo imidazol

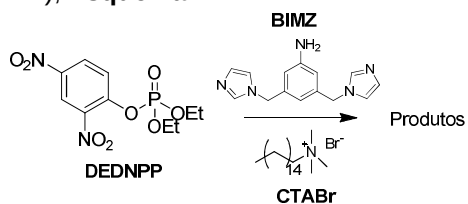
Eduardo H. Wanderlind(IC)*, Elisa S. Orth (PG), Michelle Medeiros (PG), Deise M. P. O. Santos (PG), Eduard Westphal (PG), Hugo Gallardo (PQ) e Faruk Nome (PQ) ewanderlind@gmail.com

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

Palavras Chave: desfosforilação, imidazol, CTABr

Introdução

O grupo imidazol, na forma de histidina, tem papel fundamental em inúmeras reações de desfosforilação nos sistemas biológicos, e.g., regulam processos de sinalização celular.¹ A mimetização destas reações tem atraído crescente interesse, principalmente envolvendo meios micelares. Micelas formam aglomerados com propriedades especiais de concentrar reagentes, por forças eletrostáticas e hidrofóbicas, mimetizando assim particularidades da catálise enzimática.² O objetivo deste trabalho foi avaliar a catálise micelar do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) na reação do bis((1H-imidazol-1-il)metil)anilina (BIMZ) com o triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), Esquema 1.



Esquema 1

Resultados e Discussão

As reações foram acompanhadas em um espectrofotômetro de UV-VIS, a 25°C. A Figura 1 apresenta os perfis de pH para as reações estudadas e mostram que em pH 8, BIMZ causa incrementos na constante de velocidade de segunda ordem de $2,75 \times 10^4$ vezes (considerando concentração do grupo imidazol), comparada com a reação em água.

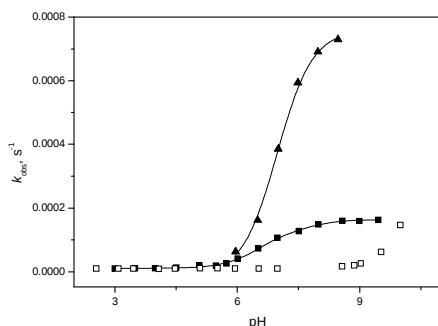


Figura 1. Variação de k_{obs} versus pH para a reação do DEDNPP com água (□) e BIMZ (0,01 M): (▲) com CTABr (0,01 M) e (■) sem CTABr, à 25°C e $\mu=1,0$ M.

Ainda, a presença de CTABr no meio reacional aumenta em seis vezes a velocidade de reação, incrementos típicos de catálise micelar.³

Avaliou-se também o efeito da concentração do CTABr na reação: (i) do BIMZ com DEDNPP e na (ii) hidrólise do DEDNPP (na ausência de BIMZ), Figura 2, onde obteve-se perfis de saturação típicos de catálise micelar. Os significativos efeitos causados pelo CTABr na hidrólise do DEDNPP sugerem que o substrato é mais incorporado pelo CTABr, do que o nucleófilo BIMZ.

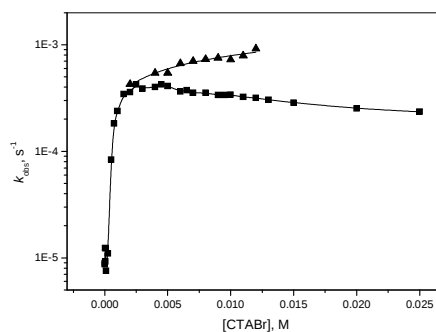


Figura 2. Variação de k_{obs} versus [CTABr] para a reação do DEDNPP com BIMZ (0,01 M): (▲) com CTABr (0,01 M) e (■) sem CTABr, à 25°C e $\mu=1,0$ M.

Conclusões

Os resultados mostram que a reação do DEDNPP com BIMZ é favorecida em meio micelar, visto que o BIMZ, de arquitetura relativamente hidrofóbica, consegue efetivamente incorporar-se na fase micelar e aproximar-se do sítio de solubilização do DEDNPP. Aliada à importância biológica do grupo imidazol, esse estudo contempla e avalia a catálise micelar, uma mimetização do efeito de aproximação em processos enzimáticos.

Agradecimentos

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

¹ Attwood, P.V.; Piggott, M.J.; Zu, X.L.; Besant, P.G. *Amino Acids*. **2007**, 32, 145.

² Faria, A.C.; Mello, R.S.; Orth, E.S.; Nome, F. *J. Mol. Catal. A*. **2008**, 289, 106.

³ Bunton, C.A.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 123, 333.